weißen flockigen Niederschlag, der beim Erwärmen gelb wird und sich in Salpetersäure sehr schwer auflöst.

Blei-, Baryt- und Kalklösungen geben keine Niederschläge. Concentrirte Schwefelsäure entwickelt aus dem trockenen Natronsalz beim Erwärmen schweflige Säure.

Leipzig, im August 1869.

Ueber einige Derivate der Oxybenzoësäure; von Dr. K. A. Heintz.

Wir kennen drei isomere Derivate der Benzoësäure, die sich von ihr durch den Mehrgehalt eines Atoms Sauerstoff unterscheiden: Salicylsäure, Oxybenzoësäure und Paraoxybenzoësäure. Die erste derselben ist schon lange bekannt *), die zweite seit 1854 **), während die Paraoxybenzoësäure erst 1863 ***) entdeckt wurde.

Was die Constitution dieser Verbindungen anbetrifft, so bietet dieselbe ein nicht geringes Interesse dar.

Schon 1860 finden wir Salicyl- und Oxybenzoësäure in diesem Sinne von Kolbe und Lautemann untersucht †), welche ihre Zusammensetzung als Oxyphenylkohlen- säure der Oxäthylkohlen- säure (Milchsäure) analog auffaßten. Sie erklärten dieselben also für einbasische Oxysäuren im Gegensatz zu Piria, welcher die zweibasische Natur der Salicylsäure vertrat. Diese Streitfrage ist eng verknüpft mit der über die Structur der Milchsäure, worin sich namentlich die

*) Piria, Ann. de chim. et de phys. LXIX, 298.

**) Gerland, diese Annalen XCI, 189.

***) Saytzeff, diese Annalen CXXVII, 129.

†) Diese Annalen CXV, 157.

Ansichten von Wurtz und Kolbe gegenüberstanden. Wurtz *) suchte im Einklang mit Gerhardt **) und Brüning ***) den zweibasischen Character derselben mit Annahme der Formel $C^6H^4O^2 \left\{ \begin{smallmatrix} H^4 \\ H^2 \end{smallmatrix} \right\} O^4 \dagger)$ darzuthun. Kolbe ††) vertritt ihre Monobasicität und spricht gleichzeitig aus, daß sie sich von der Propionsäure durch Substitution eines Atoms Wasserstoff im Radical durch ein Atom Wasserstoffsuperoxyd ableite :

Die eifrige Erörterung dieses Gegenstandes sollte keine unfruchtbare sein : der Unterschied von Atomigkeit und Basicität machte sich geltend und wurde durch Wurtz †††) und Kekulé *) in die Theorie der Chemie eingeführt.

Demnach ist also wie die Milchsäure, so auch die Salicylsäure nebst ihren beiden Isomeren zweiatomig und einbasisch, d. h. sie enthält zwei außerhalb des Radicals stehende, durch Sauerstoff mit dem Kohlenstoff verbundene Atome Wasserstoff, nur eins leicht durch Metalle vertretbar. Ihre Formel mußte bis zum Jahre 1865 geschrieben werden :

Da stellte Kekulé ***) seine bekannte Theorie über die Constitution der aromatischen Verbindungen auf. Die

*) Diese Annalen CVII, 194; CXII, 232; CXIX, 369.

**) Traité de chimie organique I, 682.

***) Diese Annalen CIV, 191.

†) C = 6, O = 8.

††) Diese Annalen CIX, 257; CXIII, 223.

†††) Ann. de chimie et de phys. LVI, 342.

*) Lehrbuch I, 130 u. 174.

**) C = 12, O = 16.

***) Société chimique de Paris, 27. Jan. 1865; diese Ann. CXXXVII, 129.

Zusammensetzung der drei Oxybenzoësäuren als Abkömmlinge des Benzolkerns, ihre durch verschiedene Stellung des Hydroxyls und Carboxyls zu einander veranlafte Isomerie war erklärt, und zahlreiche Versuche haben seither auch für diese Substanzen das Laurent'sche Substitutionsgesetz bestätigt: die Derivate einer der drei isomeren sind stets von den entsprechenden der beiden anderen verschieden; der einzige bisher bekannte Weg, beispielsweise von der Salicylsäure zur Oxybenzoësäure, führt erst zur Benzoësäure zurück und geht dann synthetisch wieder vor.

Die Ueberführung von Brombenzoësäure in Salicylsäure nach Hübner und Petermann *), der im Anschluß an diese Arbeit von Angerstein **) gelieferte Beweis, daß bei der Umwandlung von β -Bromnitrobenzoësäure in Metaamidobenzoësäure nur diese entstehe und keine der beiden isomeren, — diese Thatsachen stehen mit der hier ausgesprochenen Ansicht nicht im Widerspruch. Wenn nämlich auch das Brom der Monobrombenzoësäure an demselben Platz steht, wie das Hydroxyl der Oxybenzoësäure, und eben dadurch die Nitrogruppe der nitrirten Brombenzoësäure bei ihrer Umwandlung in die Amidogruppe zur Bildung einer Metaamidosäure veranlafst, so wird doch das Brom bei der endlichen Erzeugung von Anthranilsäure durch nascirenden Wasserstoff herausgenommen, und wieder Wasserstoff da eingeführt, wo er in der Oxybenzoësäure durch das Phenol-Hydroxyl vertreten ist.

Ob es einst vielleicht gelingen wird, durch geeignete verschiedene Reductionsmittel von der Gallussäure nach Willkür durch die Oxysalicylsäure zur Salicylsäure einerseits, durch die Protocatechusäure (= Dioxybenzoësäure) zur Oxy-

*) Diese Annalen CXLIX, 129.

**) Dissertation, S. 16.

oder Paraoxybenzoësäure andererseits zu gelangen, bleibt vor der Hand noch dahingestellt. Alsdann besäße man einen zweiten, dem ersten gewissermaßen entgegengesetzten Weg; man könnte dann zuerst zu Gallussäure oxydiren und von hier reduciren.

Es sind bisher zahlreiche Derivate der Salicyl- und Paraoxybenzoësäure untersucht, weniger von der Oxybenzoësäure. Diefs hat wohl hauptsächlich darin seinen Grund, dafs es lange Zeit mit bedeutenden Schwierigkeiten verbunden war, gröfsere Mengen Oxybenzoësäure darzustellen. Ich habe es deshalb versucht, zur Ausfüllung dieser Lücke etwas beizutragen, und theile im Folgenden die Resultate meiner bisherigen Arbeiten mit.

Wie schon erwähnt, ist die Oxybenzoësäure zuerst von Gerland *) bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Amidobenzoësäure beobachtet worden. Aehnlich stellten sie Fischer **), Graebe und Schultzen ***) dar. Andere Methoden, zum Theil nur von theoretischem Interesse, gaben Griefs †), Körner ††), Wislicenus und Demboj †††) und Angerstein *) an — Methoden, auf welche näher einzugehen hier zu weit führen würde.

Als ich die Versuche über Oxybenzoësäure begann, hatte ich zunächst die Absicht, das Verfahren von Gerland und Fischer, sowie das von Griefs zur Darstellung der Oxybenzoësäure auf ihre Ergiebigkeit zu prüfen. Mit letz-

*) Diese Annalen LXXXVI, 143; XCI, 185.

**) Daselbst CXXVII, 147.

***) Daselbst CXLII, 350.

†) Daselbst CXVII, 1; CXX, 125; Zeitschrift für Chemie 1862, 97; 1864, 538.

††) Bull. de l'Acad. roy. de Belg. 2. sér., t. XXIV, no. 8, 1867, p. 156.

†††) Diese Annalen CXLVIII, 221.

*) Dissertation, S. 15.

terem wurde der Anfang gemacht. Es gelang indeß nicht, nach seiner Methode durch Einwirkung von salpetriger Säure auf eine concentrirte salpetersaure Lösung der Amidobenzoëssäure die Salpetersäure - Diazobenzoëssäure abzuscheiden. Ebenso scheiterten andere Versuche, Diazobenzoëssäure in einer sonstigen passenden Form zu erzeugen, aus welcher dann die Oxybenzoëssäure durch Kochen mit Wasser darzustellen wäre. Ich war deshalb im Begriff, zum Gerland-Fischer'schen Verfahren überzugehen, als mir Barth's Arbeit über Oxybenzoëssäure zukam.

Barth *) fand zuvörderst, daß sich Amidobenzoëssäure bei dem Einfluß von Kali in der Wärme durch Austausch der Amidogruppe gegen Hydroxyl in Oxybenzoëssäure verwandele. Die von Dusart, Kekulé und Wurtz angewandte Methode benutzend, stellte er hierauf den Versuch an, Sulfobenzoëssäure in Oxybenzoëssäure überzuführen, und erhielt dabei sehr günstige Resultate. Er beschreibt das Baryum-, Ammonium-, Cadmium- und Kupfersalz, sowie den schon früher bekannten Monäthyläther der Oxybenzoëssäure. Vermittelst der Sulfoxybenzoëssäure, welche er mit Kali schmolz, gelangte er zu einem Körper von der Zusammensetzung $C^6H^3.OH.OH.COOH$, den er als identisch mit der aus Paraoxybenzoëssäure darstellbaren Protocatechusäure erkennt.

Nach der Barth'schen Mittheilung zögerte ich nicht, sein Verfahren einzuschlagen. Es ist bemerkenswerth, daß allen Angaben zufolge stets ein sehr bedeutender Ueberschuß von Aetzkali genommen worden ist. Barth schmilzt z. B. das sulfobenzoësaure Kalium mit dem $2\frac{1}{2}$ -fachen Gewicht Kali. Ich habe indeß gefunden, daß man eben so gut zum Ziele

*) Diese Annalen CXLVIII, 30.

gelangt, wenn man auf 1 Theil sulfobenzoësaures Salz kaum $1\frac{1}{2}$ Theile Kali anwendet. Die Gleichung :

verlangt ungefähr auf 5 Gewichtstheile des ersteren nur 1 Theil Aetzkali. Jedenfalls ist aber ein Ueberschufs an Kali nothwendig, um ein leichtes Schmelzen der Masse zu ermöglichen.

Die gewonnene Oxybenzoëssäure stimmte in ihren Eigenschaften mit den früheren Angaben überein.

Oxybenzoëssäurediäthyläther, $\text{C}^6\text{H}^4 \cdot \text{OC}^2\text{H}^5 \cdot \text{COOC}^2\text{H}^5$. —

Derselbe bildet sich leicht nach der Gleichung :

Das entsprechende Derivat der Paraoxybenzoëssäure wurde von Ladenburg und Fitz *) in analoger Weise dargestellt.

Zur Gewinnung des Oxybenzoëssäurediäthyläthers erhitzte ich ein Gemenge von einem Molecul Oxybenzoëssäure, zwei Mol. Jodäthyl und zwei Mol. Kali in zugeschmolzenen Röhren mehrere Stunden lang auf 140° . Der Inhalt derselben wurde dann mit Wasser ausgespült. In der wässerigen braun gefärbten Flüssigkeit setzten sich zahlreiche Oeltropfen zu Boden. Diese wurden mit Aether aufgenommen und mittelst des Scheidetrichters von der Jodkaliumlösung getrennt. Nachdem der ätherische Auszug mit Chlorcalcium entwässert und der Aether im Wasserbad abdestillirt war, erhielt man den Oxybenzoëssäurediäthyläther als klares farbloses Oel. Er ist ohne Zersetzung flüchtig und wurde durch wiederholte Destillation rein erhalten. Die Analyse ward, wie auch die weiter unten aufgeführten Verbrennungen, mit chromsaurem Blei ausgeführt.

*) Diese Annalen CXLI, 253.

0,1854 Grm. gaben 0,1261 Wasser u. 0,4627 Kohlensäure.

	Berechnet		Gefunden
C ¹¹	132	68,05	68,06
H ¹⁴	14	7,21	7,55
O ⁸	48	24,74	—
	194	100,00.	

Der Körper hat denselben angenehmen Geruch, wie das isomere Derivat der Paraoxybenzoësäure, ist in Aether und Alkohol leicht, in heißem Wasser schwierig und in kaltem gar nicht löslich. Aus der sehr verdünnten alkoholischen Lösung scheidet er sich in kleinen farblosen Krystallen ab. Der Siedepunkt liegt bei 263°, der des Paraoxybenzoësäure-diäthyläthers bei 275°. Das ätherische Oel selbst, wie es durch Destillation gewonnen wird, erstarrt bei andauernder Abkühlung auf —13° nicht. Sein specifisches Gewicht beträgt bei 0° 1,0875, bei 20° 1,0725, bezogen auf Wasser von entsprechender Temperatur. Der Ausdehnungscoëfficient berechnet sich auf 0,000735.

Bei der Entstehung dieses Aethers scheint die Gegenwart des Wassers zu verhindern, daß die gesammte Oxybenzoësäure in den Diäthyläther übergeführt werde. Auch nach mehrtägigem Erhitzen enthielten die Röhren stets noch Jodäthyl, während beträchtliche Mengen oxybenzoësaures Kali unzersetzt waren. Es konnten beispielsweise von 35 Grm. angewandter Oxybenzoësäure durch Fällen mit Salzsäure 21 Grm. wiedergewonnen werden.

Aethoxybenzoësäure, C⁶H⁴.OC²H⁵.COOH. — Das Kalisalz derselben bildet sich, wenn der vorerwähnte Aether mit Kali verseift wird :

Die Operation geht leicht und sehr schnell von Statten, wenn man den Aether mit alkoholischer Kalilauge in einem

Kölbchen vor dem Rückflusskühler kocht. In wenigen Minuten ist die Umsetzung vollendet, während bei Anwendung gewöhnlicher Kalilösung ohne Zusatz von Alkohol eine Stunde und darüber erhitzt werden muß.

Aus der alkalischen Flüssigkeit wird mittelst Salzsäure die Aethoxybenzoësäure gefällt und durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser gereinigt. Sie stellt kleine weisse, meist verwachsene Nadeln dar, zuweilen schwach gelblich gefärbt. In Aether und Alkohol ist sie löslich, schwerer in kochendem Wasser; von kaltem Wasser wird sie fast gar nicht aufgenommen. Ihre Lösungen röthen Lackmus. In caustischen und kohlen sauren Alkalien, sowie in Kalk- und Barytwasser ist die Säure sehr leicht löslich und wird daraus durch Mineralsäuren oder Essigsäure unverändert niedergeschlagen. Bei 137° schmilzt sie und läßt sich ohne Zersetzung sublimiren, während der Schmelzpunkt der Aethylparaoxybenzoësäure bei 195° und der der Aethylsalicylsäure nach Kraut *) bei 19,5° liegt. Durch Sublimation erhält man sie in schönen, vollkommen weissen glänzenden Prismen von beträchtlicher Länge. Die Analysen hatten folgende Resultate :

- I. 0,2270 Grm. gaben 0,1325 Wasser u. 0,5416 Kohlensäure.
 II. 0,2225 Grm. gaben 0,1235 Wasser u. 0,5288 Kohlensäure.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C ⁹	108	65,06	65,07	64,81
H ¹⁰	10	6,02	6,46	6,17
O ³	48	28,92	—	—
	166	100,00.		

Zahlreiche Verbindungen sind mit ihr isomer : zunächst der Monoäthyläther der Oxybenzoësäure, die vier analogen Abkömmlinge der Paraoxybenzoë- und Salicylsäure, die drei Dimethyläther von der Zusammensetzung : C⁶H⁴.OCH³.COOCH³,

*) Diese Annalen CL, 2.

ferner Phloretinsäure, Rochleder's Isophloretinsäure, Melilotsäure, Hydroparacumarsäure, Tropasäure, Phenylmilchsäure, Cannizzaro's Methylparaoxy- α Toluylsäure, die Kresoxacetsäure von W. Heintz, Fittig's und Hoogewerff's *) Oxymesitylsäure.

Aethoxybenzoësäures Kalium. — Dasselbe wird leicht erhalten, wenn man die Säure bis zur neutralen Reaction in Kalihydrat oder kohlen-saurem Kalium auflöst und das Wasser allmählig verdunsten läßt. Man bekommt dann das Salz als ziemlich weißes Pulver, welches bei dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol kleine Krystallkrusten lieferte.

Das Natrium- und Ammoniumsalz wird in ganz analoger Weise dargestellt. Sie unterscheiden sich in ihren äußeren Eigenschaften nicht vom äthoxybenzoësäuren Kalium. Alle drei Alkalisalze sind in Wasser ausnehmend leicht löslich.

Aethoxybenzoësäures Baryum, $C^9H^9BaO^3 + H^2O$ **). — Barytwasser wird mit Aethoxybenzoësäure neutralisirt und die durch Filtration vollkommen geklärte Lösung verdunstet. Am Boden setzen sich weißse, kugelig verwachsene Krystalle ab. Diese wurden lufttrocken der Analyse unterworfen.

0,3715 Grm. verloren, bei 110^0 getrocknet, 0,0273 Wasser und gaben 0,1470 kohlen-saures Baryum. Dem entspricht 0,1022 Ba. Hieraus berechnen sich 7,35 pC. Krystallwasser und 27,51 pC. Baryum. Die oben angeführte Formel verlangt 7,16 pC. H^2O und 27,24 pC. Ba.

Aethoxybenzoësäures Calcium, $C^9H^9CaO^3 + H^2O$. — Dieses Salz erhält man durch Sättigen der Säure mit Kalkwasser. Die Lösung wird Behufs der Entfernung von etwa vorhandenem kohlen-saurem Kalk filtrirt und durch Abdunsten des Wassers eingeeengt. Es scheiden sich alsdann kleine

*) Zeitschrift für Chemie 1869, 171.

**) Für Ba und Ca sind der bequemerem Schreibweise wegen hier die Atomgewichte 68,5 und 20 angenommen.

weisse, zu Warzen vereinigte Krystalle aus. Diese sind das Kalksalz der Aethoxybenzoesäure, welches wie das Barytsalz mit 1 Aeq. Wasser krystallisirt.

Die analytischen Belege für die gegebene Zusammensetzung sind folgende :

- I. 0,3526 Grm. nahmen, bei 110° getrocknet, um 0,0310 ab und hinterliessen nach anhaltendem Glühen 0,0466 caustischen Kalk.
 II. 0,4276 Grm. verloren bei 100° 0,3860 und lieferten 0,0590 CaO.

$C^9H^9CaO^8 + H^2O$		Gefunden wurde	
verlangt		I.	II.
H^2O	8,87	8,79	9,04
Ca	9,85	9,44	9,85

Die beiden beschriebenen Salze der alkalischen Erden sind in heissem Wasser sehr leicht, in kaltem weniger löslich.

Aethoxybenzoesaures Silber, $C^9H^9AgO^8$. — Um dieses darzustellen wurde eine klare verdünnte Lösung von äthoxybenzoesaurem Ammonium mit salpetersaurem Silber versetzt, wodurch sofort ein weisser käsiger Niederschlag entstand. Dieser wurde auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und in heissem Wasser gelöst. Nach dem Erkalten setzte sich das Silbersalz in glänzend weissen, zu Dendriten vereinigten Nadeln ab, welche getrocknet und analysirt wurden.

- I. 0,1560 Grm. gaben 0,0614 Ag.
 II. 0,1611 Grm. gaben 0,0635 Ag.

$C^9H^9AgO^8$		Gefunden	
verlangt		I.	II.
Ag	39,56	39,36	39,42.

Aethoxybenzoesaures Blei. — Fügt man zur Lösung eines leicht löslichen äthoxybenzoesauren Salzes essigsäures Blei, so fällt das Blei an die Aethoxybenzoesäure gebunden nieder. Das weisse Präcipitat ist in heissem Wasser etwas löslich, und das Salz scheidet sich in der Kälte daraus krystallinisch ab. Unter dem Mikroskop erkennt man durchsichtige, mit einander verwachsene Säulchen.

Entsprechende Salze der Aethylsalicyl- und Aethylpara-oxybenzoësäure sind ebenfalls bekannt. Sie wurden einerseits von Kraut, andererseits von Ladenburg und Fitz beschrieben.

Es bedarf wohl kaum der Erwähnung, daß man in der Aethoxybenzoësäure den basischen Wasserstoff auch durch Alkoholradicale ersetzen kann, und z. B. durch die Einwirkung von Jodäthyl auf äthoxybenzoësaures Kalium bei höherer Temperatur den Aethyläther der Aethoxybenzoësäure, d. h. den oben beschriebenen Oxybenzoësäurediäthyläther wieder bilden würde :

Oxybenzoësäuremonäthyläther, $\text{C}^6\text{H}^4 \cdot \text{OH} \cdot \text{COOC}^2\text{H}^5$. — Diese Verbindung unterscheidet sich, wie es die Formel andeutet, von der vorhergehenden, der Aethoxybenzoësäure, dadurch, daß hier nicht der im phenolischen Hydroxyl stehende Wasserstoff durch Aethyl vertreten, sondern dasselbe in die Carboxylgruppe eingeführt ist. Zwar kann jener noch durch Metalle vertreten werden, wie denn auch Graebe und Schultzen aus diesem Aether mit kalter Natronlauge eine Substanz von der Zusammensetzung $\text{C}^6\text{H}^4 \cdot \text{ONa} \cdot \text{COOC}^2\text{H}^5$ erhalten haben. Kocht man dagegen den Monäthyläther mit Kali, so muß sich daraus, ebenso wie aus dem Diäthyläther die Aethoxybenzoësäure, hier Oxybenzoësäure, resp. oxybenzoësaures Kalium bilden :

Kurz, das Phenolhydroxyl ist im Monoäther noch unverändert; man kann demnach leicht, z. B. durch die Einwirkung der Haloïdverbindung eines Säureradicals, dieses in den Aether einführen. Wie oxybenzoësaures Natrium mit Chloracetyl Acetoxibenzoësäure liefert (siehe unten), so würde

man durch die ganz analoge Reaction auch vom Monoäther aus zu dieser Säure gelangen.

Oxybenzoësäuremonäthyläther wurde von Griefs aus salpetersaurem Diazobenzoëäthyläther, von Graebe und Schultzen, Barth und Dembey durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung der Oxybenzoësäure erhalten. Für die letztere Umsetzung finden sich bisher keine Erklärungen. Nach Friedel's *) vor Kurzem erschienenen Versuchen kann man sich dieselbe Folgendermaßen denken. Da Chloräthyl gegen Essigsäure sich sehr beständig verhält, so ist nicht zu vermuthen, daß es sich mit Oxybenzoësäure leichter umsetzen würde. Folglich darf man nicht annehmen, die Chlorwasserstoffsäure lasse zunächst Chloräthyl entstehen. Vielmehr tritt Chlor in die Carboxylgruppe der Oxybenzoësäure ein; dieß Säurechlorid zerlegt sich aber wiederum im Augenblick seines Entstehens mit dem Alkohol und liefert den Aether unter Rückbildung von Salzsäure :

Es war vorauszusehen, daß die Bildung des in Rede stehenden Aethers der des Diäthyläthers und der von Ladenburg und Fitz ausgeführten Darstellung des Mono- und Diäthyläthers der Paraoxybenzoësäure analog möglich sei :

Durch den Versuch habe ich dieß bestätigt gefunden. Es ist anzuempfehlen, nicht Oxybenzoësäure und Kalihydrat mit einander vermischt in das Rohr einzutragen, sondern sich zuerst vollkommen trockenes oxybenzoësaures Kalium darzustellen, dieses alsdann mit Jodäthyl einzuschmelzen und längere Zeit in üblicher Weise zu erhitzen. Möglichste Ab-

*) Compt. rend. LXVIII, 1557.

wesenheit von Wasser erlaubt es, die Umsetzung ziemlich vollständig auszuführen. Anderenfalls dagegen bleibt man stets weit hinter der theoretischen Ausbeute zurück.

Es ist möglich, Mono- und Diäthyläther gleichzeitig darzustellen. Ich erhitzte bei einem Versuch entwässertes, fein gepulvertes oxybenzoësaures Kalium mit einer für die Gesamtbildung des Monäthyläthers überschüssigen, für die des Diäthyläthers unzureichenden Quantität Jodäthyl etwa 18 Stunden auf 130°. Alle Oxybenzoësäure war ätherificirt. Das gebildete Oel wurde ganz ebenso gereinigt, wie es bei der Darstellung des Diäthyläthers beschrieben ist, und der Destillation unterworfen. Hierbei bildete sich etwas Phenol und im Kölbchen blieb ein kohligter Rückstand. Durch fractionirtes Destilliren erhielt man zwei Substanzen. Die eine ging bei 262 bis 264° über und war der Diäthyläther, die andere bei 280 bis 284°; diefs ist der Monäthyläther. Der so gewonnene Aether bildet ein ziemlich farbloses dickflüssiges Liquidum, welches einen schwachen, an den des Diäthyläthers erinnernden Geruch besitzt. Bringt man dasselbe in eine Kältemischung von Eis und Kochsalz, so erstarrt es zu weissen kugeligen Krystallaggregaten, die bei 69° wieder schmolzen. Kocht man etwas davon mit Wasser, so scheidet sich, wie schon früher beobachtet worden ist, der Aether nach dem Erkalten der Lösung in farblosen Blättchen ab, welche übereinstimmend mit Graebe's und Dombey's Angabe bei 72° sich verflüssigen. Der Siedepunkt, der noch nicht bekannt war, liegt bei 282°, also genau 19° höher als der des Diäthyläthers. Der Paraoxybenzoëmonäthyläther schmilzt bei 113° und siedet bei 297°; Salicylsäuremonäthyläther siedet bei 221°.

Der flüssige Aether der Oxybenzoësäure, wie er durch Destillation erhalten war, wurde analysirt.

0,2278 Grm. gaben 0,1315 Wasser u. 0,5415 Kohlensäure.

	Berechnet		Gefunden
C ⁹	108	65,06	64,83
H ¹⁰	10	6,02	6,41
O ³	48	28,92	—
	166	100,00.	

Dembey citirt am Schlufs seines Aufsatzes Graebe in Bezug auf diesen Aether, meint aber wohl nicht diese Annalen CXXXIX, 134, sondern CXLII, 351.

Acetoxybenzoesäure, C⁶H⁴.O.OCCH³.COOH. — Bereits ehe die Kraut'sche Publication *) über Acetylosalicylsäure erschien, hatte ich es unternommen, die Umsetzung von Chloracetyl mit Oxybenzoesäure oder ihrem Alkalisalz zu untersuchen. Da von Gerhardt**) wie von Gilm***) ein Derivat der Salicylsäure mit der Zusammensetzung C⁷H⁵(C²H³O)O³ erwähnt war, welches indefs in dem einen Falle aus salicylsaurem Natron, in dem anderen aus Salicylsäure und Chloracetyl gewonnen war, so konnte man bei der Oxybenzoesäure ähnliche Reactionen erwarten.

Während aber bei dem Process :

die in der Formel bezeichnete Stellung des Acetyls im phenolischen Hydroxyl und somit die Entstehung einer einatomigen einbasischen Säure am Wahrscheinlichsten war, konnte es bei der Einwirkung von Chloracetyl auf einen Körper von der Zusammensetzung C⁶H⁴.OH.COONa nicht unmöglich erscheinen, dafs bei dem Austausch von Natrium gegen das Radical der Essigsäure dieses an die Stelle des Natrium, also in die Carboxylgruppe eintrete. Man hätte

*) Diese Annalen CL, 9.

**) Daselbst LXXXVII, 162.

***) Daselbst CXII, 180.

somit ein Anhydrid, das voraussichtlich durch Kochen mit Wasser oder durch die Gegenwart von Basen sich zerlegen liefse. Demgemäfs nennt auch Gerhardt seine Substanz Salicyl-Essigsäureanhydrid. Ich beschlofs nun, die entsprechenden Versuche mit der Oxybenzoësäure anzustellen, und bin allerdings, was den Character des Körpers $C^7H^5(C^2H^3O)O^3$ anbelangt, zu einem ähnlichen Resultat wie Kraut bei der Salicylsäure gekommen.

Es wurde sorgfältig getrocknete und fein gepulverte Oxybenzoësäure mit Chloracetyl im Ueberschufs vor dem Rückflufskühler längere Zeit auf 100 bis 110° erhitzt. Die reichliche Entwicklung von Chlorwasserstoff liefs nach etwa zwei Stunden allmähig nach. Als keine Gasbläschen mehr aus der breiig-flüssigen Masse entwichen, wurde die Operation unterbrochen und das Product mit heifsem Wasser behandelt, worin es sich mit Leichtigkeit bis auf eine Spur Verunreinigung löste, in der Kälte aber erst milchig wurde und nach einigem Stehen die Acetoxybenzoësäure als einen körnigen krystallinischen Niederschlag lieferte. Die durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser gereinigte und an der Luft oder auch bei 100° getrocknete Säure ist zur Analyse geeignet.

- I. 0,1966 Grm. gaben 0,0878 Wasser und 0,4350 Kohlensäure.
 II. 0,2018 Grm. gaben 0,0850 Wasser und 0,4441 Kohlensäure.

	Berechnet		Gefunden	
	I.	II.	I.	II.
C ⁹	108	60,00	60,34	60,02
H ⁸	8	4,44	4,96	4,68
O ⁴	64	35,56	—	—
	180	100,00.		

Acetoxybenzoësäure schmilzt bei 127°, Acetylsalicylsäure bei 118°. Die Krystalle der Acetoxybenzoësäure sind meist schwach gelblich gefärbt; läfst man sie längere Zeit über Schwefelsäure liegen, so verlieren sie ihren Glanz und

ihre Durchsichtigkeit. In heißem Wasser, leichter noch in Alkohol und Aether, ist die Säure löslich und reagirt sauer. Ehe sich die Acetoxybenzoësäure beim Erhitzen mit Wasser löst, bildet sie gelbe Oeltropfen am Boden des Gefäßes. In Alkalien und alkalischen Erden ist Acetoxybenzoësäure sehr leicht löslich. Die vollkommen neutralen Lösungen ihrer Salze können gekocht werden, ohne Zersetzung zu erleiden. Salzsäure fällt daraus die Acetoxybenzoësäure als weissen voluminösen Niederschlag. Mit überschüssiger Basis wird die Doppelsäure unter Bildung von essigsaurem und oxybenzoësaurem Salz durch Kochen zerlegt. Aus einer solchen Lösung erhielt ich mittelst Salzsäure wieder Oxybenzoësäure.

Die Doppelsäure ist nicht nur mit Acetylosalicylsäure und der jedenfalls auf demselben Wege darstellbaren Acetyloparaoxybenzoësäure, sondern auch mit Uvitin- und Isuvitin-säure isomer.

Die Salze der acetylierten Oxybenzoësäure mit Kalium, Natrium, Ammonium, Baryum und Calcium sind schwierig rein zu erhalten, da sie außerordentlich leicht löslich sind und weder in wässriger noch in alkoholischer Lösung zur Krystallisation zu bringen waren. Ich bekam immer amorphe weisse Pulver, oder, so namentlich bei dem Baryumsalz, eine durchsichtige farblose gummiähnliche Masse.

Acetoxybenzoësaures Silber. — Es entsteht, dem äthoxybenzoësauren Silber ähnlich, als weisses Präcipitat, wenn man die Lösung eines acetoxybenzoësauren Salzes mit Silberlösung fällt. Es gelang indeß nicht, dasselbe in reinem Zustande darzustellen; die Analysen ergaben stets etwas zu viel Silber. Auch war es nicht möglich, das Salz aus kochendem Wasser umzukrystallisiren, da es eben so wie bei längerem Liegen sich allmählig schwärzte und Silber ausschied.

Es wurde nun die andere Umsetzung

vorgenommen. Zu dem Behuf stellte ich reines, vollkommen trockenes oxybenzoësaures Natrium dar. Das Chloracetyl liefs ich tropfenweise bei gehindertem Luftzutritt zu dem zerkleinerten Salz fliefsen. Hierbei trat eine merkliche Temperaturerhöhung ein, was bei dem Vermischen von Oxybenzoësäure und Chloracetyl nicht beobachtet wurde. Die ganze Masse zertheilte sich zu einem dünnflüssigen Brei, der beim Abkühlen bald wieder fest wurde. Ein Theil wurde mit kalter Sodalösung aufgenommen, filtrirt und mit Salzsäure gefällt. Der weifse Niederschlag wurde auf einem Filter ausgewaschen und erwies sich als Acetoxibenzoësäure. Ein anderer Theil wurde, um den möglicherweise zersetzenden Einflufs von Wasser oder Basis auf Anhydrid zu vermeiden, mit Aether zerrieben, der ätherische Auszug von dem ungelösten Kochsalz abfiltrirt und auf einem Uhrglas verdunstet. Hierbei bildeten sich farblose Krystalle, deren Schmelzpunkt mit dem der Acetoxibenzoësäure übereinstimmte. Sie wurden aus heifsem Wasser umkrystallisirt und der Schmelzpunkt der so erhaltenen, auch im äufseren Habitus der Acetoxibenzoësäure völlig gleichenden Krystalle bestimmt. Er lag bei 126°.

Es scheint mir hinlänglich dargethan, dafs man durch Chloracetyl sowohl aus Oxybenzoësäure wie aus ihrem Natriumsalz eine Säure von der Constitution $\text{C}^6\text{H}^4 \cdot \text{OOCCH}^3 \cdot \text{COOH}$ erhält.

Die Erklärung für den letzteren Fall kann darin gefunden werden, dafs ein Körper von der Structur $\text{C}^6\text{H}^4\text{OHCO} \cdot \text{O} \cdot \text{OCCH}^3$ gleichzeitig ein Phenol-Hydroxyl enthalten und ein Anhydrid repräsentiren würde. Phenole zersetzen sich wie Alkohole nicht nur mit Säurechloriden, sondern auch mit Säureanhydriden, unter Bildung ätherartiger Verbindungen. Ich erinnere

an die Entstehung der Borsäurephenyläther von Schiff *) und an die Phenolphosphorsäure von H. Müller **). Danach kann man folgende Gleichung zur Veranschaulichung des Vorgangs aufstellen :

Oder aber man nimmt eine Umlagerung im Molecul an; in demselben Moment, in welchem das Chlor sich mit dem Natrium zu Chlornatrium vereinigt, und somit einerseits Acetyl frei ist, andererseits im Carboxyl eine Lücke entsteht, rückt der Wasserstoff aus dem Phenol-Hydroxyl, welcher positiveren Character hat als das Säureradical, in die Carboxylgruppe ein und läßt das Acetyl an seinen Platz.

Aehnlich faßt auch Kraut die Entstehung seiner Acetylosalicylsäure auf.

Nitroacetoxybenzoësäure. — Wie v. Gilm ***) bereits in eine Doppelsäure, die Acetylphloretinsäure, das Radical der Salpetersäure einführte, so schien es auch thunlich, die Acetoxybenzoësäure zu nitriren :

Es wurde also eine Portion der Säure mit dem entsprechenden Quantum Salpetersäure von 1,15 spec. Gew. in der Wärme versetzt, die breiige Masse, welche sich schnell pomeranzengelb färbte, umgerührt, mit Wasser verdünnt und unter Zusatz von wenig Alkohol, um die Lösung der niedergefallenen hellgelben Flocken zu erleichtern, einige Zeit im Wasserbad digerirt. Anfangs bildeten sich hierbei dunkelrothe Oeltropfen am Boden des Gefäßes, nach einiger Zeit

*) Diese Annalen, Suppl.-Bd. V, 202.

**) Chem. News XII, 283.

***) Diese Annalen CXII, 181.

war Alles gelöst. Beim Erkalten wird die Flüssigkeit trübe und scheidet kleine, intensiv gelbe Krystalle ab. Es ist diefs die Nitroacetoxybenzoësäure. Mangel an Substanz verhinderte mich, dieselbe vollkommen rein darzustellen. Die Analyse ergab, dafs sie wohl mit etwas Oxybenzoësäure verunreinigt war, die sich aus der Zersetzung von Acetoxybenzoësäure gebildet haben mochte: der Kohlenstoff fiel gegen die Berechnung etwas zu hoch aus.

v. Gilm gelang es nicht, auf entsprechende Weise aus der Acetylosalicylsäure ein Nitroproduct von *einfacher* Zusammensetzung zu erhalten.

In Aether, Alkohol und heifsem Wasser ist die nitrirte Säure unschwer löslich. Auch bei grofser Verdünnung haben die Lösungen die den Nitroderivaten charakteristische gelbe Färbung und einen bitterlich-süfsen Geschmack. Aus Wasser umkrystallisirt stellt sie strahlig verwachsene Schüppchen dar. In Alkalilösung ist sie mit tiefrother Farbe leicht löslich und durch Salzsäure daraus wiederum fällbar. Ihr Kalisalz, auf dem Platinblech erhitzt, verglimmt und bläht sich dabei zu einer sehr voluminösen kohligen Masse auf.

Angeregt durch Kraut's Mittheilung über Salicylosalicylsäure wollte ich endlich noch versuchen, ein dieser Verbindung entsprechendes Derivat der Oxybenzoësäure darzustellen:

Trotzdem ich verschiedene Wege zu seiner Bildung einschlug, bin ich bisher zu keinem günstigen Resultate gelangt.

Heidelberg, Dr. A. Ladenburg's Laboratorium,
Juli 1869.