

Es wurde wie sonst durch die Bisulfitverbindung gereinigt, siedete alsdann unter 11 mm Druck bei 187° und erstarrte nach kurzer Zeit zu einer im rohen Zustande bei 57° schmelzenden Masse. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus 80procentigem Alkohol schmolz es bei 67,5°.

Das Semicarbazon dieses Methylisopropylphenylcyclohexanons schmolz bei 142°.

Ueber die Verbindungen aus Benzoylchlorid
oder Phtalylchlorid und den Estern der drei
Oxybenzoësäuren;

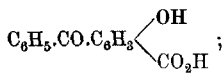
von *H. Limpricht*.

(Eingelaufen am 28. October 1898.)

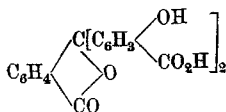
In einer in diesen Annalen, Band 290, veröffentlichten Abhandlung habe ich über eine von Dr. Nagel ausgeführte Untersuchung der Benzoylsalicylsäure, die sich aus Chlorbenzoyl und Salicylsäureester bei Gegenwart von Chloraluminium bildet, berichtet. Auch eine bei gleicher Behandlung des m-Oxybenzoësäureesters entstehende Verbindung ist dort beschrieben und nachgewiesen, dass ihre Constitution von der aus der Salicylsäure gewonnenen abweicht. Diese Beobachtung veranlasste mich, die aus m- und p-Oxybenzoësäure mit Benzoylchlorid und Phtalylchlorid, sowie die aus Salicylsäure und Phtalylchlorid entstehenden Verbindungen genauer untersuchen zu lassen, was für die m- und p-Oxybenzoësäure von Dr. Saar, für die Salicylsäure von Dr. Wiegand ausgeführt ist.

Als wesentlichster Unterschied im Verhalten der Chloride gegen die Ester der drei Oxybenzoësäuren hat sich herausgestellt:

1) Dass das Chlor des Säurechlorids aus der o-Oxybenzoësäure Wasserstoff des Benzolkerns herausnimmt und Verbindungen bildet von der Constitution:



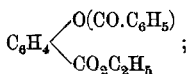
Benzoylsalicylsäure



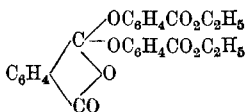
Disalicylsäurephталid.

Nur einmal¹⁾ wurde ein anderer Verlauf der Reaction beobachtet. Diese Verbindungen werden beim Kochen mit Alkalien nicht gespalten.

2) Dass dagegen bei der *m*- und *p*-Oxybenzoësäure der Wasserstoff des Phenolhydroxyls mit dem Chlor des Säurechlorids als Salzsäure austritt, und Verbindungen folgender Constitution entstehen:

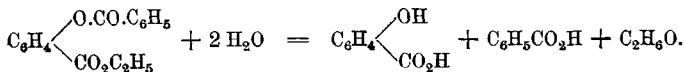


Benzoyloxybenzoësäure-
äthylester (*m*- u. *p*-)



Phталyloxybenzoësäure-
äthylester (*m*- u. *p*-).

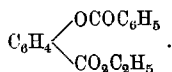
Nur die Ester dieser Verbindungen sind bekannt, denn beim Kochen mit Alkalien tritt Verseifung und gleichzeitig Spaltung in beide Componenten ein, z. B.:



Verbindungen des *m*- und *p*-Oxybenzoësäureesters.

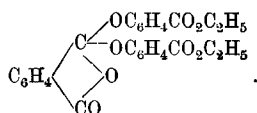
Zu ihrer Darstellung wurde das Benzoylchlorid oder Phталylchlorid mit dem Ester der Oxybenzoësäure und Schwefelkohlenstoff vermisch, mit Aluminiumchlorid erwärmt und dann nach bekannten Methoden weiter verarbeitet (diese *Annalen* **290**, 164).

Benzoyl-m-oxybenzoësäureäthylester,

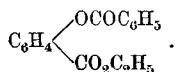


Dieser ist schon von Dr. Nagel untersucht (loc. cit. 170).

¹⁾ Diese *Annalen* **290**, 169.

Phталyl-m-oxybenzoësäureäthylester,

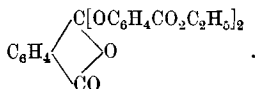
Aus Aether kleine, farblose, keilförmige, trikline Krystalle, an deren einem Ende pyramidaler Habitus vorherrscht. Schmelzpunkt 66°. In Petroläther sehr schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich. Man erhält zuweilen einen Syrup, der auch nach Monaten nicht krystallisiert; dieses rührt her von einer durch Schütteln mit verdünnter Sodalösung zu entfernenden Verunreinigung. Beim Kochen mit Alkalien oder Salzsäure tritt Spaltung in m-Oxybenzoësäure und Phtalsäure ein.

Benzoyl-p-oxybenzoësäureäthylester,

Aus Aether setzt er sich in schönen, farblosen Krystallen des monoklinen Systems ab. Sie sind blattförmig, mit einer grösseren Fläche und kleineren, prismatischen Seitenflächen, hemipyramidaler und hemidomatischer Endigung; auf der grossen Fläche schiefer Austritt einer Axe und geringe Auslöschung; Neigung zu Zwillingbildungen. Schmelzpt. 89°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

0,1587 g gaben 0,4119 CO₂ und 0,0778 H₂O.

	Berechnet	Gefunden
C	71,1	70,8
H	5,2	5,5

Phталyl-p-oxybenzoësäureäthylester,

Aus einer Mischung von Aether und Weingeist schöne, wasserklare, tafelförmige, rhombische Krystalle, mit Domen und Pyramiden, welche eine geringe Licht- und Doppelbrechung

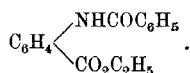
und Axenaustritt auf der grossen Fläche zeigen. Schmelzpunkt 97°. Kaum in Petroläther, leicht in Weingeist und Aether löslich.

0,1983 g gaben 0,4907 CO₂ und 0,0915 H₂O.

	Berechnet	Gefunden
C	67,5	67,5
H	4,8	5,1

Es wurde auch das Verhalten des Benzoylchlorids und Phталylchlorids gegen m- und p-Amidobenzoësäureäthylester untersucht. Auf o-Amidobenzoësäureäthylester konnten die Versuche leider nicht ausgedehnt werden, weil es trotz vielfach modificirter Versuche nicht gelang, diesen Ester in reinem Zustande zu gewinnen. Bei den Estern der m- und p-Amidobenzoësäure wird — wie vorauszusehen war — Wasserstoff des Amids durch die Säurereste substituirt.

Benzoyl-m-amidobenzoësäureäthylester,

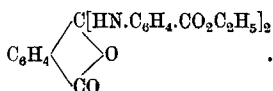


Das aus dem Amidobenzoësäureester, Benzoylchlorid, Schwefelkohlenstoff und Aluminiumchlorid erhaltene Rohproduct wird zuerst mit wenig Aether gewaschen und dann aus Weingeist umkrystallisirt. Weisse, kugelige Krystallaggregate, oft mit atlasglänzenden, weissen Nadeln besetzt, die unter dem Mikroskop eine faserige Structur zeigen. Schmelzpt. 114°. Es löst sich leicht in Benzol, schwerer in Aether.

0,2470 g gaben 11,7 ccm Stickgas bei 11,5° und 755 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
N	5,2	5,6

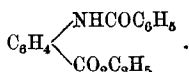
Beim Kochen mit Natronlauge tritt Spaltung ein in Benzoësäure und Amidobenzoësäure, wobei die letztgenannte Säure aber grösstentheils zersetzt wird. Auch beim Erhitzen mit Salzsäure auf 140° spaltet sich die Verbindung und beim Oeffnen des Rohres entweicht mit grüner Flamme brennendes Chloräthyl.

Phthalyl-m-amidobenzoësäureäthylester,

Aus der Lösung in Benzol oder Weingeist setzt sich diese Verbindung als weisser, flockiger Niederschlag ab, der auch unter dem Mikroskop keine Krystalle erkennen lässt. Schmelzpunkt 191°. Er ist in Benzol, Weingeist und Aether schwer, in Petroläther kaum löslich.

0,3395 g gaben 17,1 ccm Stickgas bei 11° und 771 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
N	6,1	6,1

Benzoyl-p-amidobenzoësäureäthylester,

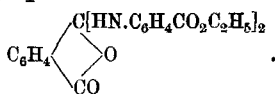
Der *p-Amidobenzoësäureäthylester* ist in Beilstein's Handbuch nicht beschrieben, scheint mithin bisher noch nicht dargestellt zu sein. Er wurde durch Reduction des *p-Nitrobenzoësäureesters* mit Schwefelammonium gewonnen. Aus Aether setzt er sich in säulenförmigen, rhombischen, zu Rosetten vereinigten Krystallen ab, die meistens gefärbt sind. Sie weisen ein Prisma und ein Doma auf, haben schwachen Pleochroismus mit stärkerer Absorption senkrecht zur Längsaxe der Krystalle. Schmelzp. 89°.

Die *Benzoylverbindung* dieses Esters krystallisirt aus Alkohol in weissen Blättchen und ist leicht in Alkohol und Benzol, weniger in Aether, kaum in Petroläther löslich. Schmelzpunkt 148°. Mit Natronlauge erwärmt treten Benzoësäure und — wie bei der *m-Verbindung* — Zersetzungsproducte der *p-Amidobenzoësäure* auf.

0,2825 g gaben 13,3 ccm Stickgas bei 12,5° und 750 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
N	5,2	5,5

Phtalyl-p-amidobenzoësäureäthylester,

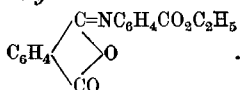


Aus Essigäther setzen sich glimmerartige, stark glänzende, monokline Krystalle ab, mit rhombischem Umriss, einem Winkel von 77° und geringer Doppelbrechung. Auf der breiten Fläche ist eine Auslöschung von 7° gegen die Kante, aber kein Axenaustritt. Schmelzpt. 188°. Leicht löslich in Weingeist, Aether und Essigäther.

0,3045 g gaben 17 ccm Stickgas bei 25° und 759 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
N	6,1	6,1

Bei Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ein Gemenge von einem Molekül Phtalylchlorid und einem Molekül des Esters entstand die *Verbindung*



Sie scheidet sich aus Essigäther in kleinen, farblosen, einseitig gerundeten und schief auslöschenden Krystallen ab, daneben kommt prismatische Ausbildung mit gerader Auslöschung vor; wahrscheinlich monoklin. Manche Individuen haben spindelförmige Gestalt und gleichen bei Zwillingsbildung den Gypsen des Montmartre.

0,3228 g gaben 13,8 ccm Stickgas bei 15° und 764 mm Druck.

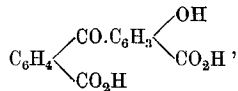
	Berechnet	Gefunden
N	4,7	5,0

Verbindungen des Salicylsäureesters.

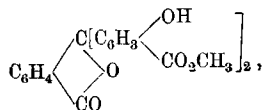
Zur Darstellung der Phtalylverbindungen kann nur Phtalylchlorid angewandt werden, da Phtalsäureanhydrid auf die Salicylsäureester nicht einwirkt.

Bei der Reaction zwischen Phtalylchlorid und Salicylsäureester treten mehrere Producte auf, deren Trennung nicht ganz einfach ist. Nach vielfach abgeänderten Versuchen hat sich das folgende Verfahren als das beste herausgestellt:

Zu einer Mischung von Phtalylchlorid (60 g), Salicylsäuremethylester (94 g) und Schwefelkohlenstoff (220 g) wird nach und nach Aluminiumchlorid (80 g) gefügt, das Gemisch dann drei Stunden gelinde erwärmt und nach dem Zersetzen mit verdünnter Salzsäure durch Wasserdampf abgeblasen. Im Destillat ist neben Schwefelkohlenstoff immer ziemlich viel unveränderter Methylester. Der harzige Rückstand wird zerrieben und zuerst mit Aether extrahirt, der *Phtaloylsalicylsäure*,



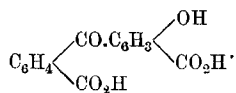
und eine bei 115° schmelzende Verbindung aufnimmt, dann mit Sodalösung ausgekocht, welche wieder *Phtaloylsalicylsäure* löst; der jetzt noch bleibende Rückstand endlich aus Weingeist umkrystallisirt, wobei hauptsächlich der *Methylester des Disalicylsäurephtalids*,



gewonnen wird.

Ein sehr bemerkenswerthes Verhalten zeigen alle diese Verbindungen den Alkalien gegenüber: sie lösen sich darin mit intensiv rother Farbe, die aber bald, und besonders schnell beim Erwärmen, wieder verschwindet. Aus den zur Bestimmung der Basicität dieser Verbindungen angestellten Versuchen geht hervor, dass die rothe Farbe durch Eintritt des Alkalis an Stelle des Phenolwasserstoffs hervorgerufen wird und das Verschwinden derselben auf Austritt dieses Alkalis aus der Verbindung beruht (Seite 281).

Phtaloylsalicylsäure,



Aus der tief roth gefärbten Lösung in Natriumcarbonat fällt Salzsäure sie als gelben Niederschlag, der zur Reinigung

wiederholt aus Weingeist unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt wird. Es wurden verschiedenartige Formen erhalten, theils gedrungene, monosymmetrische Krystalle, theils blumenkohlähnliche Aggregate, beide von geringer Doppelbrechung. Sie besitzen rein weisse Farbe, lösen sich leicht in Weingeist und Eisessig, ziemlich schwer in Wasser und Aether, nicht in Benzol und Chloroform. Schmelzp. 244°.

0,1688 g gaben 0,3885 CO₂ und 0,0546 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₅ H ₁₂ O ₆	
C	62,9	62,75
H	3,5	3,6

Die Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode in Alkohol (Landsberger's Apparät) ergab 279 und 293; berechnet 286.

Zur Bestimmung der Basicität wurde in der Kälte eine gewogene Menge in einem bekannten Volumen $\frac{1}{10}$ n-Natronlauge gelöst und mit $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure zurücktitrirt. Als Indicator diente p-Nitrophenol²⁾. Die Formel NaOCO.C₆H₄.CO.C₆H₅(ONa).COONa verlangt 19,6 pC. Na, gefunden wurden nur 16,2 Proc. Na. Die neutralisirte Lösung nahm beim Kochen wieder alkalische Reaction an und erforderte bei der Neutralisation jetzt so viel Säure, dass der im Salz verbliebene Rest 14,6 pC. Na betrug. Die Formel NaOCO.C₆H₄.CO.C₆H₅(OH)COONa verlangt 14,0 pC. Na. Beim Erwärmen der neutralisirten Salzlösung wird also ein Atom Na als Natriumhydroxyd herausgenommen und H tritt an die Stelle, eine Umsetzung, die zum Theil schon in der Kälte vor sich geht, woraus sich bei der ersten Bestimmung der um 3 pC. zu niedrig gefundene Natriumgehalt erklärt. (Vergl. oben Seite 280.)

²⁾ Diese Substanz scheint noch empfindlicher als Phenolphthalein. Ein paar Tropfen der verdünnten weingeistigen Lösung zu der zu prüfenden Flüssigkeit gesetzt, bringen gelbe Färbung hervor, wenn die geringste Menge eines freien Alkalis zugegen ist; Regenwasser z. B. giebt immer diese Färbung.

Die Säure zersetzt sich beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt; gut charakterisirte Producte traten aber auch dann nicht auf, als der Versuch im Vacuum ausgeführt wurde.

Mit Salzsäure auf 190° erhitzt tritt Spaltung in Phtalsäure und Salicylsäure ein, welch' letztere weiter in Phenol und Kohlensäure zerlegt wird.

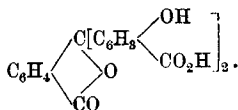
Baryumsalz, $C_{15}H_8O_6Ba$ (bei 110° getrocknet). Die Säure wird anhaltend mit Wasser und Baryumcarbonat gekocht und das Filtrat concentrirt. Röthlich gefärbte, sehr spitze Krystalle.

0,6216 g gaben 0,3351 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
Ba	32,5	31,7

Silbersalz, $C_{15}H_8O_6Ag_2$. Die in nicht überschüssigem Ammoniak gelöste Säure giebt mit Silbernitrat einen weissen Niederschlag, der in heissem Wasser gelöst daraus in mikroskopischen, krystallinischen Warzen sich absetzt. Am Lichte tritt bald Färbung ein. Bei der Analyse wurde 1 pC. Ag weniger gefunden, als obige Formel verlangt.

Disalicylsäurephtalid,



Es ist oben (Seite 280) angegeben, dass bei der Verarbeitung des Rohproductes der letzte Rückstand aus weingeistiger Lösung Krystalle des Methylesters des Disalicylsäurephtalids absetzt. Dieser wird durch Kochen mit verdünnter Natronlauge verseift, die Lösung mit Salzsäure gefällt und der Niederschlag aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt. Die noch feuchte Substanz bildet einen aus feinen, farblosen Nadeln zusammengesetzten Filz. Gute Krystalle wurden nicht erhalten, nur feine, farblose, lebhaft polarisirende und schief auslöschende Nadeln, denen andere Körnchen und Blättchen als Verunreinigung beigemischt waren. Eine Trennung dieser Körper durch Behandlung mit verschiedenen Lösungsmitteln konnte nicht erzielt

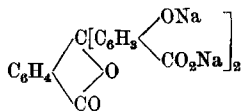
werden. Beim Trocknen verwandeln sich die Krystalle in ein weisses, erdiges Pulver, das keine krystallinische Beschaffenheit mehr zeigt. Sie sind leicht löslich in Weingeist und Eisessig, sehr schwer oder nicht löslich in Wasser, Aether, Benzol, Ligroin, Chloroform, Schwefelkohlenstoff; in Soda lösen sie sich unter Freiwerden von Kohlendioxyd. Sie schmelzen bei 276° unter Aufschäumen.

0,1945 g gaben 0,4633 CO₂ und 0,0621 H₂O.

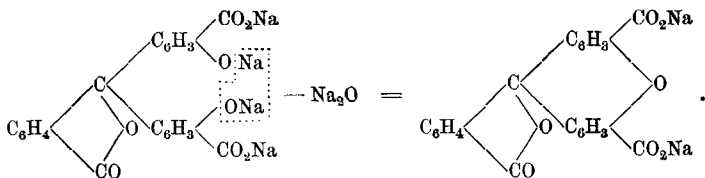
	Berechnet für C ₂₂ H ₁₄ O ₃	Gefunden
C	65,0	64,9
H	3,5	3,6

Das Molekulargewicht (Siedemethode) wurde gefunden zu 411; berechnet 406.

Zur Bestimmung der Basicität wurde in der Kälte in $\frac{1}{10}$ n-Natronlauge gelöst (vergl. Seite 281). Zur Neutralisation waren 16,3 pC. Na erforderlich, während die Formel



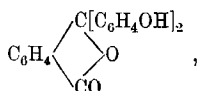
18,6 pC. Na verlangt. Die neutralisirte Lösung wurde beim Kochen wieder alkalisch und erforderte jetzt zur Neutralisation noch so viel Salzsäure, dass 10,6 pC. Na in Verbindung mit dem Disalicylsäurephthalid geblieben waren, in der Wärme ist also Natriumoxyd abgespalten:



Für diese letzte Formel berechnen sich 10,6 pC. Na. Die Abspaltung erfolgt zum Theil schon in der Kälte, woraus sich der bei der ersten Neutralisation um 2 pC. zu niedrig gefundene Natriumgehalt erklärt.

Zur Aufklärung der beim Erhitzen eintretenden Zersetzung wurde eine gewogene Menge in einer kleinen Retorte mit vorgelegtem Chlorcalciumrohre und Kaliapparat auf 300° erhitzt. Es traten auf Kohlensäure (17,3 pC.) und Wasser, dessen Menge aber nicht bestimmt werden konnte, weil mit demselben Phenol in beträchtlicher Menge im Chlorcalciumrohre sich condensirte. Der Retortenrückstand war ein brauner, schaumiger, in den meisten Lösungsmitteln unlöslicher Körper; nur in Aceton war er auflöslich, schied sich aus demselben aber wieder harzig ab. Beim Erhitzen im Vacuum trat dieselbe Zersetzung ein.

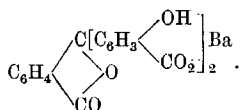
Die ausgetretene Menge Kohlensäure entspricht annähernd zwei Molekülen (= 21,6 pC.), es müsste dann zuerst Phenolphtalein,



entstanden sein, das bei 300° unter Abgabe von Wasser und Phenol sich weiter zersetzt hätte. Da in der Literatur keine ausführlicheren Angaben über das Verhalten des Phenolphtaleins in höherer Temperatur aufzufinden waren³⁾, wurde mit diesem derselbe Versuch ausgeführt, dabei ebenfalls das Auftreten von Phenol beobachtet und ein Rückstand erhalten, der dem aus Disalicylsäurephtalid gewonnenen vollständig glich.

Mit Salzsäure auf 190° erhitzt zerlegt sich das Disalicylsäurephtalid in Phtalsäure, Phenol und Kohlensäure.

Baryumsalz,



Die Säure wird in Barytwasser gelöst, der überschüssige Baryt mit Kohlensäure gefällt und das Filtrat concentrirt. Fast farbloses, aus mikroskopischen Kügelchen bestehendes Pulver, das

³⁾ v. Baeyer giebt an — diese *Annalen* **202**, 72 —, dass es sich bei stärkerem Erhitzen unter Bräunung zersetzt und nach Phenol riechende und zum Husten reizende Dämpfe entwickelt.

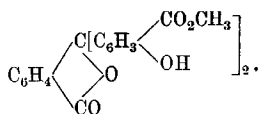
beim Trocknen über Schwefelsäure ziegelroth, bei 130° noch tiefer roth wird, an der Luft durch Wasseraufnahme eine orange Färbung annimmt und eine fast farblose wässrige Lösung liefert.

0,536 g (bei 130° getrocknet) gaben 0,2295 BaSO₄.

	Berechnet	Gefunden
Ba	25,3	25,2

Das *Silbersalz* ist ein weisser, sich leicht schwärzender Niederschlag.

Methylester des Disalicylsäurephtalids,



Ueber Abscheidung aus dem aus Phталylchlorid und Salicylsäureester gewonnenen Rohproducte vergl. Seite 280.

Bei mehrstündigem Erwärmen der Lösung des Disalicylsäurephtalids in Holzgeist mit wenig Salzsäure bildet sich dieser Ester, der mit Wasser gefällt und aus Weingeist umkrystallisirt wird.

Wasserklare Krystalle, die aus Blättchen mit rhombischem oder keilförmigem Umriss bestehen, geringe Doppelbrechung und schiefe Auslöschung zeigen. Bemerkenswerth ist der Austritt der stumpfen Bisectrix auf der Hauptfläche. Sie schmelzen bei 171°, sind nicht in Wasser, etwas schwierig in Aether, leicht in Weingeist und Benzol löslich.

- I. 0,1845 g gaben 0,4490 CO₂ und 0,0708 H₂O.
- II. 0,1835 g „ 0,4470 CO₂ „ 0,0700 H₂O.
- III. 0,1894 g „ 0,4607 CO₂ „ 0,0709 H₂O.

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	66,35	66,37	66,43	66,34
H	4,15	4,2	4,2	4,16

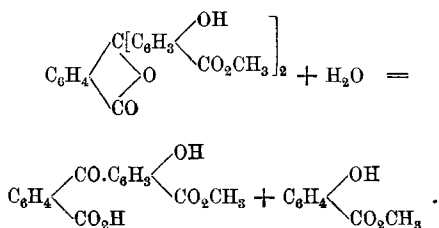
Zahlreiche Analysen lieferten einen um 1 pC. zu niedrigen Kohlenstoffgehalt, wahrscheinlich durch eine Verunreinigung mit Phталoylsalicylsäure veranlasst, die auch durch häufiges Umkrystallisiren sich nicht entfernen liess.

Der Methoxylgehalt, nach der Zeisel'schen Methode bestimmt, lieferte:

	Berechnet	Gefunden
CH ₃	6,9	7,1

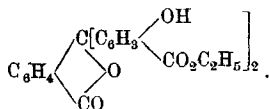
Beim Erhitzen auf 300° im trocknen Luftstrome trat Wasser und in sehr geringer Menge ein Sublimat auf und der hellbraune, glasige Rückstand lieferte aus Benzol bei 171° schmelzende Krystalle, die der unveränderte Ester waren. Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen sind oben unter III. angegeben.

Bei sehr anhaltendem Kochen mit einer Sodalösung entwickelt dieser Ester langsam Kohlensäure; Salzsäure fällt dann Disalicylsäurephtalid, welchem immer grössere oder kleinere Mengen Phtaloylsalicylsäure beigemischt sind. Mithin wird bei dieser Reaction ein Molekül Salicylsäure aus der Verbindung herausgenommen, während daneben Verseifung eintritt:



Die auf 80° erhitzte Lösung des Methylsters in concentrirter Schwefelsäure scheidet auf Zusatz von Wasser Disalicylsäurephtalid ab. Steigert man die Temperatur auf 160°, so entsteht eine *Sulfosäure*, deren Baryumsalz aus der mit Wasser verdünnten Lösung durch Kochen mit Baryumcarbonat erhalten wird. Es ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in Weingeist und Aether und setzt sich in büschelförmig gruppirtten Nadeln ab. Aus der Analyse (Gefunden C = 16,9; H = 1,4; S = 12,2; Ba = 18,2) lässt sich keine einfache Formel ableiten.

Aethylester des Disalicylsäurephtalids,

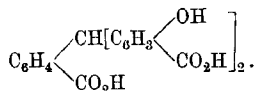


Bei Behandlung des Salicylsäureäthylesters mit Phtalylchlorid und Aluminiumchlorid wurde dieser Körper erhalten. Er scheidet sich zuerst in der Regel in röthlich gefärbten, säulenförmigen Krystallen ab, die jedoch durch Thierkohle entfärbt werden. Schmelzp. 144°.

0,1722 g gaben 0,4260 CO₂ und 0,0760 H₂O.

	Berechnet	Gefunden
C	67,5	67,5
H	4,7	4,9

Disalicylsäure-o-toluylsäure,



Aus dem Disalicylsäurephtalid bildet sich diese Verbindung durch Reduction.

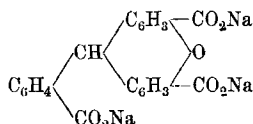
Das Disalicylsäurephtalid wird mit weingeistigem Ammoniak und Zinkstaub 12 Stunden erwärmt, das Filtrat verdunstet, der Rückstand mit Sodalösung ausgekocht und das Filtrat mit Salzsäure gefällt. Es entsteht ein weisser, amorpher Niederschlag, der sich leicht in Alkohol und Aether, kaum in Wasser, nicht in Benzol und Toluol löst. Aus keinem Lösungsmittel wurden Krystalle gewonnen, es schied sich immer ein amorphes Pulver ab; am besten gelang die Reinigung durch Fällen der ätherischen Lösung mit Toluol. Beim Erhitzen erweicht die Säure bei 145°, entwickelt Bläschen und ist bei 152° in eine feste, undurchsichtige Masse verwandelt, die erst bei 251° wieder schmilzt.

I. 0,1204 g, bei 110° getrocknet, gaben 0,2865 CO₂ und 0,0458 H₂O.

II. 0,1112 g, „ 110° „ „ 0,2644 CO₂ „ 0,0430 H₂O.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	64,7	64,9	64,9
H	3,9	4,2	4,3

Bei der Basicitätsbestimmung durch Erwärmen mit $\frac{1}{10}$ n-Natronlauge wurden 15,7 pC. Na gefunden, die Formel

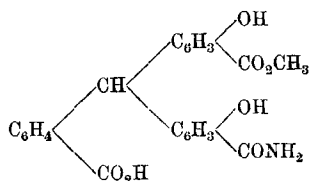


verlangt 15,2 pC. Na.

Das *Baryumsalz*, durch Erwärmen der Säure mit Barytwasser, Fällen mit Kohlensäure und Concentration des Filtrats dargestellt, schied sich als weisses Pulver ab, das unter dem Mikroskop sehr kleine Krystalle erkennen liess.

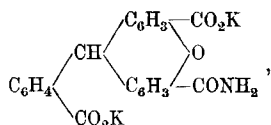
Der *Methylester des Disalicylsäurephtalids* gab bei der Reduction mit Zinkstaub und weingeistigem Ammoniak eine ebenfalls nicht zur Krystallisation zu bringende Verbindung. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung auf dem Wasserbade und tüchtigem Rühren zur Vertreibung der letzten Theile Aether, erhält man ein vollkommen weisses Pulver; unterlässt man das Rühren, so bleibt eine glasige Masse zurück. Es ist in Alkohol und Aether, auch in den kohlensauern Alkalien, aber nicht in Benzol löslich. Bei 147° schmilzt es unter Bildung einer schaumigen Masse, die nach dem Festwerden erst wieder zwischen 180° und 190° schmilzt.

Die Analyse ergab 2,7 pC. Stickstoff in dieser Verbindung, der aber nicht als Ammoniak zugegen war. Wäre für ein Methyl NH_2 eingetreten, also eine Verbindung



entstanden, so hätten 3,3 pC. Stickstoff gefunden werden müssen; das Molekulargewicht dieser Verbindung ist 421, der Versuch gab 424.

Ferner wurde nachgewiesen, dass nach dem Erwärmen mit $\frac{1}{10}$ n-Kalilauge 16,5 pC. K gebunden waren, die Formel



die nach dem bisher beobachteten Verhalten dieser Körper gegen Alkalien nicht unwahrscheinlich ist, verlangt 16,8 pC. K.

Die weitere Untersuchung dieser Verbindung wurde als zu zeitraubend aufgegeben.

Auf Seite 280 ist erwähnt, dass bei der ersten Extraction des Rohproductes mit Aether zugleich mit Phtaloylsalicylsäure eine bei 115° schmelzende Verbindung in Lösung ging. Da sie von Natronlange nicht aufgenommen wurde, konnte sie leicht von der Phtaloylsalicylsäure getrennt werden; sie setzte sich aus der mit Thierkohle entfärbten weingeistigen Lösung in schwach gelb gefärbten, spiessförmigen Krystallen, mit starker Lichtbrechung aber geringer Doppelbrechung, ab. Diese sind in Alkohol und Aether, nicht in Wasser und den Alkalien löslich. Schmelzp. 115°. Die Analyse führte zu einer dem Ester des Disalicylsäurephtalids nahe liegenden Zusammensetzung (Gefunden C = 66,0; H = 4,6. Berechnet C = 66,4; H = 4,2), jedoch widersprechen dieser Annahme die Eigenschaften, namentlich konnte mit Alkalien eine Verseifung nicht bewirkt werden. Die geringe Menge des Körpers gestattete keine gründliche Untersuchung.