

Gallusäther mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt giebt Rufigallussäure, während zugleich Alkohol gebildet wird. Auf diese Versuche, sowie auch auf die Einwirkung von Phosphoroxychlorid und von Arsensäure, werde ich in der ausführlicheren Abhandlung über die künstliche Gerbsäure zurückkommen.

Die interessanten Beobachtungen von Zwenger und Ernst bezüglich des raschen Uebergangs des Gallusäthers in ellagsaures Alkali beim Erwärmen mit Alkalicarbonaten habe ich wiederholt und kann dieselben vollkommen bestätigen. Das Aethyl tritt hierbei in Form von Weingeist aus.

Florenz, Istituto superiore.

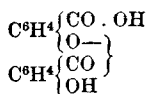
Ueber Anhydride der Salicylsäure; von *Demselben*.

(Eingelaufen den 15. Mai 1872.)

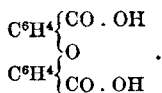
Verbindungen, welche durch Entwässerung der Salicylsäure entstehen, sind von Gerhardt (diese Annalen **87**, 159) und von Kraut (daselbst **150**, 13) beschrieben worden. Gerhardt erhielt bei Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Natriumsalicylat einen in Weingeist löslichen Körper, welcher die Zusammensetzung des Salicylanhydrids $C^{14}H^{10}O^5 = 2C^7H^6O^3 - H^2O$ zeigt und dieselbe Verbindung beschreibt Kraut als Zersetzungsproduct der Acetosalicylsäure, bei welcher Zersetzung er noch eine zweite, als Trisalicylosalicylsäure bezeichnete Verbindung $C^{28}H^{18}O^9 = 4C^7H^6O^3 - 3H^2O$ erhielt. Gerhardt beschreibt ferner ein in Weingeist kaum lösliches zweites Product, welches er als Salicylid $C^{14}H^8O^4$

$= 2 \text{C}^7\text{H}^6\text{O}^3 - 2 \text{H}^2\text{O}$ betrachtet, obwohl die mitgetheilte Analyse (von Socoloff) nicht wohl zu dieser Formel stimmt. Kraut hat diesen Körper aufs Neue untersucht und glaubt ihn als Heptasalicylosalicylsäure $\text{C}^{56}\text{H}^{34}\text{O}^{17} = 8 \text{C}^7\text{H}^6\text{O}^3 - 7 \text{H}^2\text{O}$ betrachten zu müssen; ein einfacher zusammengesetztes Salicylid scheint nach ihm nicht zu existiren.

Das Salicylanhydrid Gerhard'ts nennt Kraut Salicylo-salicylsäure und spricht es als ein ätherartiges Anhydrid



an. Die Bildung der Verbindung aus Acetosalicylsäure $\text{C}^6\text{H}^4 \left\{ \begin{array}{l} \text{CO} \cdot \text{OH} \\ \text{O} \cdot \text{C}^2\text{H}^3\text{O} \end{array} \right\}$ unter Austritt von *Acetanhydrid* spricht ohne Weiteres zu Gunsten der Formel



Zur Bildung eines ätherartigen Anhydrids müßte ein Acetyl als *Essigsäure* austreten und diese müßte sich dann mit dem zweiten Acetyl zu Acetanhydrid umsetzen, eine Reaction, welche nicht annehmbar erscheint. Es ist außerdem zu bemerken, daß das ätherartige Anhydrid, welches noch ein Phenolhydroxyl enthielte, die Eisenreaction geben müßte. Ich habe mich aber überzeugt, daß das Salicylanhydrid *keine* Eisenreaction mehr giebt. Die Existenz der anderen Isomeren ist übrigens kaum zu bezweifeln.

Gelegentlich meiner Untersuchungen über Bildung von Digallussäure (Gerbsäure) bei Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Gallussäure habe ich mich auch mit analogen Umänderungsproducten der Salicylsäure beschäftigt. Die Reaction verläuft in sehr glatter Weise. Salicylsäure löst sich beim Erwärmen leicht in Phosphoroxychlorid auf, es entwickelt

sich reichlich Salzsäuregas, die zuerst klare Lösung trübt sich alsbald und setzt eine zerfließliche krystallinische Substanz an die Wände des Gefäßes ab. Nach Eigenschaften und Reactionen ist diese Substanz nichts anderes als Metaphosphorsäure. Nachdem die Salzsäureentwicklung sehr schwach geworden, gießt man von der Metaphosphorsäure klar ab, destillirt im Oelbade den größten Theil des überschüssigen Oxychlorids über und zersetzt den Rückstand unter gleichzeitiger Abkühlung von Außen durch Einwerfen von Eisstücken. Die zuerst weiche, aber sehr bald erstarrende Masse wird mit Wasser ausgekocht, um veränderte oder zurückgebildete Salicylsäure zu entfernen, dann getrocknet und mehrmals mit siedendem absolutem Alkohol behandelt. Beim Erkalten der alkoholischen Lösung scheidet sich zuerst etwas harzige Substanz ab und die hiervon abgegossene fast erkaltete Lösung setzt innerhalb eines Tages eine farblose Krystallmasse ab, welche man durch Umkrystallisiren aus Alkohol in großen kugelförmigen Aggregaten glänzender Blättchen und in den Stearinkrystallisationen sehr ähnlichen Ramificationen erhält, welche beim Eintrocknen stark zusammenschrumpfen.

Nach einmaligem Umkrystallisiren gab die im Vacuum getrocknete wasserfreie Substanz :

69,6 pC. C und 3,72 pC. H,

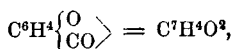
ein zweites Mal umkrystallisirt :

69,8 pC. C und 3,65 pC. H,

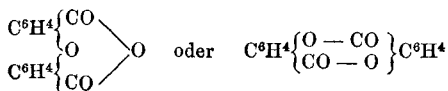
ein drittes Mal umkrystallisirt :

69,8 pC. C und 3,61 pC. H.

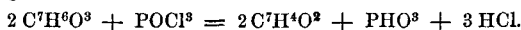
Diese Analysen führen zur einfachsten Formel des *Salicylids* :



welche 70 pC. C und 3,34 pC. H verlangt. Mit der doppelten Formel könnte die Verbindung als



aufgefaßt werden. Jedenfalls verläuft die Reaction nach der Gleichung :



Die Verbindung löst sich nicht in Wasser, giebt weder Eisenreaction noch Bleifällung und ist auch der Einwirkung des Acetylchlorürs nicht zugänglich.

Im Glasfaden im Oelbade erhitzt verhalten sich die drei Krystallisationen in gleicher Weise. Die Verbindung schmilzt zum grössten Theil bei 195 bis 200° und zersetzt sich dabei theilweise, so dafs erst bei 220 bis 225° alles flüssig wird. Beim Erkalten entsteht eine glasige Masse, welche auch nach vier Monaten nicht krystallinisch geworden war. Beim Kochen mit Kali bildet sich Salicylsäure; gegen Schwefelsäure verhält sie sich wie die folgende Verbindung.

Der in kochendem Weingeist kaum lösliche Theil des anfänglichen Products bildet eine völlig weisse harte Harzmasse, unlöslich in Wasser und selbst beim Kochen sehr wenig löslich in Weingeist, Aether und Benzin. Die Analyse ergab :

67,7 pC. C und 3,8 pC. H.

Nach wiederholtem Auskochen mit Alkohol :

67,6 pC. C und 3,7 pC. H.

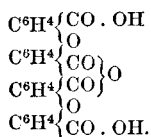
Diese Zahlen stimmen sehr gut mit der Formel :



welche 67,5 pC. C und 3,6 pC. H verlangt. Ich will diese Substanz als *Tetrasalicylid* bezeichnen.

Tetrasalicylid erweicht bei etwa 205°, ist bei 230° vollkommen flüssig und zersetzt sich erst gegen 250°. Giebt keine Eisenreaction, aber die weingeistige Lösung fällt Bleiacetat flockig.

In kalter concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe. Wasser fällt aus dieser Lösung die Substanz zum Theil unverändert, theilweise aber geht sie in Salicylsäure über. Nach dem Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure fällt auf Wasserzusatz nichts mehr nieder und die Lösung enthält Sulfosalicylsäure *). Mit Acetylchlorid oder Acetanhydrid erhält man kein Acetylderivat. Wäre aus dem Verhalten zu Eisenchlorid und zu Acetanhydrid wirklich zu schliessen, daß die Verbindung kein freies Phenolhydroxyl mehr enthalte, ein Schluss, welcher bei so wenig reactionsfähigen Verbindungen, wie die vorliegende, nicht vollkommen sicher ist, so könnte man diesen Körper als ein erstes Anhydrid der Disalicylsäure betrachten, nach der Formel



Keinesfalls ist dieser Körper mit der von Prinzhorn analysirten Verbindung identisch (diese *Annalen* **150**, 15), denn letztere erweicht schon bei 70° und ist in Weingeist, Aether und Benzol löslich. Eher findet sich einige Aehnlichkeit mit der Heptasalicylosalicylsäure von Kraut, aber auch diese ist in Benzol leicht löslich. Es ist überhaupt zweifelhaft, ob die Trisalicylosalicylsäure von Kraut eine reine Substanz war. Die Darstellungsmethode (Erhitzen der Acetosalicylsäure auf 230 bis 240° bis zu weit fortgeschrittener Zersetzung) ist hierfür keine Garantie und auch die Analysen stimmen unter sich zu wenig überein, wenn man sie nach den mitgetheilten

*) Sulfosalicylsäure giebt mit Eisenchlorid nur noch eine rothe Färbung, etwa wie Bordeauxwein, während eine bloße Lösung von Salicylsäure in verdünnter Schwefelsäure noch die violette Färbung giebt.

Angaben richtig berechnet *). Es ergibt sich dann, daß eine Substanz von den Eigenschaften der Trisalicylsalicylsäure die Zusammensetzung der Heptaverbindung besaß. Letztere entsteht durch eine einfachere Reaction und scheint mir auch besser characterisirt als die Trisalicylsalicylsäure. Jedenfalls ist Fittig (diese Annalen **153**, 363) zu weit gegangen, wenn er „trotz vorhandener Untersuchungen“ bei der Formel $C^7H^4O^2$ für das höchste Condensationsproduct stehen bleiben will.

Phosphoroxchlorid wirkt auf Nitrosalicylsäure (aus Salicin) in gleicher Weise wie auf Salicylsäure, jedoch etwas schwieriger. Die Säure löst sich unter Salzsäureentwicklung und es scheidet sich Metaphosphorsäure ab. Nach dem Auskochen mit Wasser bleibt ein weißes, in Alkohol lösliches Harz. Ich habe dasselbe nicht näher untersucht. Daß es ein Condensationsproduct ist, beweist der Umstand, daß Kochen mit Säuren oder Alkalien das Harz wieder in Nitrosalicylsäure überführt.

Gelegentlich dieser Condensationsproducte der Salicylsäure erwähne ich eines Condensationsproducts aus Salicylaldehyd, welches ich vor mehreren Jahren bei Untersuchungen über Derivate des Helicins erhalten habe. Mischt man gepulvertes

*) Nach diesen Annalen **150**, 15 :

			Prinzhorn	Gefunden	
28 C	336	67,50	68,03	67,96	67,11
18 H	18	4,01	3,95	4,07	4,07
9 O	144	28,49	—	—	—
	498	100,00.			

Nach den Analysen richtiger berechnet :

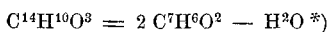
67,50	68,60	
3,62	3,95	u. s. w.
28,88	—	
100,00.		

Es findet sich also im Kohlenstoffgehalt eine Differenz von 1,5 pC. zwischen den verschiedenen Analysen.

entwässertes Helicin mit Phosphoroxychlorid bis zur Consistenz eines dünnen Breies und läßt diesen einen Tag lang in einem Kochfläschchen mit aufgesteckter Chlorcalciumröhre bei mittlerer Temperatur stehen, so entwickelt sich Salzsäure und es bildet sich eine scharlachrothe nicht krystallinische Substanz. Entfernt man das überschüssige Oxychlorid durch wasserfreien Aether und behandelt den Rückstand mit Wasser, so erfolgt heftige Reaction unter reichlicher Entwicklung von Salzsäure. Man muß deshalb die Masse unter Abkühlung von außen langsam durch Eiswasser zersetzen. Man wäscht zuerst einige Male durch Decantation und sammelt schliesslich die rothe Substanz mittelst der Filtrirpumpe. Die Waschwasser enthalten eine Phosphorsäureverbindung der Glycose. Die rothe Verbindung löst sich nicht in Wasser und Aether, sehr wenig in Alkohol. Mit prachtvoll violetter Farbe löst sie sich in verdünnten Alkalien und wird aus dieser Lösung durch Säuren wieder in rothen Flocken gefällt. Ich habe in dieser Weise einen Theil anhängender Phosphorsäure entfernen können. Indessen reißt die rothe Verbindung bei dem Ausfällen durch Säuren etwas Phosphorsäure mit sich, welche dann bei der Analyse die Verbrennung sehr erschwert. Selbst beim Mischen mit pulverigem Kupferoxyd und Ueberleiten von Sauerstoff erfolgt die Verbrennung mit großer Schwierigkeit. Die Reinigung durch Auflösen in Kalilauge kann nicht öfters wiederholt werden, da die alkalische Lösung nicht allein, sondern auch schon die feuchte Substanz sich leicht oxydirt und mifsfarbig wird. Die Analysen stimmen in der That sehr wenig überein. Außer einer Anzahl von Bestimmungen, bei welchen auch nicht annähernde Resultate erzielt wurden, wurden bei drei Präparaten als höchste Werthe erhalten :

Kohlenstoff	70,7	71,7	74,0
Wasserstoff	4,7	4,6	5,0.

Die Formel des Disalicylaldehyds



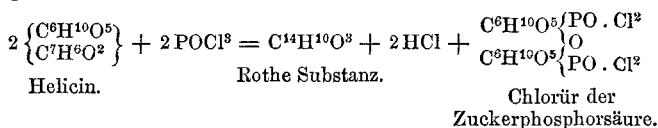
verlangt 74,3 pC. C und 4,4 pC. H. Wenn nun auch die rothe Verbindung eine solche Condensation (oder wahrscheinlicher ein Derivat derselben) darstellt, so sind doch die Analysen nicht beweisend dafür. Es ist mir auch nicht gelungen die Verbindung wieder in Salicylhydrür umzuwandeln. Bei der Bildung der Verbindung ist der Sauerstoff der Luft ohne Einfluss, da sie auch in einer Kohlensäureatmosphäre entsteht. Sie hat durchaus *keine* Aehnlichkeit mit der rothen Verbindung, welche bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Salicin entsteht. Auch durch Phosphoroxychlorid kann sie aus Salicin nicht erhalten werden; ebensowenig entsteht sie aus Helicin durch concentrirte Schwefelsäure **). — Dagegen kann sie mit Phosphoroxychlorid direct aus Salicylaldehyd dargestellt werden, entsteht hierbei aber viel schwieriger als aus Helicin. Das Salicylhydrür färbt sich hierbei im Verlaufe mehrerer Tage erst grün, dann blau, dann violett und gesteht endlich zu einem Brei der rothen Verbindung. Benzaldehyd und Cuminol werden durch das Oxychlorid nicht verändert. Sie lösen sich

*) Nach den Angaben von Perkin (diese Annalen **145**, 299), welche durch Zwenger und Kornemann (diese Annalen, Suppl. **8**, 42) bestätigt wurden, ist das durch Einwirkung verschiedener Säurechloride auf Salicylaldehyd entstehende krystallinische Product, welches bereits früher von Ettling und von Cahours beobachtet wurde, als das eigentliche Disalicylaldehyd zu betrachten. Zwenger und Kornemann erhielten es auch durch Phosphorchlorür. Ich werde gelegentlich versuchen, ob dieser Körper bei Einwirkung von Phosphoroxychlorid in die oben beschriebene rothe Verbindung übergeführt werden kann.

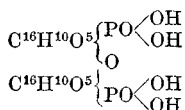
**) Fügt man zur rothen Lösung von Salicin in wenig concentrirter Schwefelsäure überschüssige Kalilauge, so bemerkt man vor der Entfärbung eine schnell verschwindende rothviolette Färbung. Besser sieht man sie, wenn man das Salicin in Kalilauge löst und die Schwefelsäure längs der Wand des Schälchens zufließen lässt. — In Schwefelsäure gelöstes Populin zeigt mit Kalilauge dieselbe Reaction.

darin auf, scheiden sich aber selbst nach einer Woche auf Wasserzusatz unverändert wieder ab.

Es ist bereits weiter oben angegeben worden, dafs bei Einwirkung des Oxychlorids auf Helicin neben der rothen Substanz noch ein Körper entsteht, der sich mit Wasser in Salzsäure und Zuckerphosphorsäure zersetzt. Die in letzterer enthaltene Säure ist Pyrophosphorsäure und die Zersetzung wird mit vieler Wahrscheinlichkeit durch folgende Gleichung ausgedrückt :



Die Zuckerphosphorsäure hätte dann die Zusammensetzung

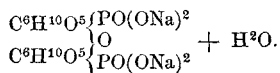


welche auch den Analysen der Salze in der That entspricht.

Bereits vor zwei Jahren hatte ich D. Amato veranlaßt, diese Zuckerphosphorsäure etwas eingehender zu untersuchen, und er hat später seine Resultate in der *Gazzetta chimica* 1, 56 mitgetheilt, woraus eine kurze Notiz in die Berichte d. d. chem. Gesellsch. 1871, 413 übergegangen ist. Die Natur der Reaction zwischen Phosphoroxychlorid und Helicin war mir damals nicht recht klar, so dafs ich mir auch keine richtige Vorstellung über die entstehende Zuckerphosphorsäure bilden konnte. Die Formeln, welche seiner Zeit Amato (unter meiner Mitwirkung) für die Salze der Säure gegeben hat, sind daher nur die einfachsten, welche den Analysen entsprechen. Diese Formeln der Salze lassen aber ihre Beziehungen zu einander und zu der obigen Formel des Chlorids, aus welchem sie entstehen, durchaus nicht erkennen. Ich gebe daher im Folgenden, zugleich mit den Resultaten der von Amato ausge-

führten Untersuchung, neuere, den Analysen Amato's vollkommen entsprechende Formeln, welche allen Beziehungen Genüge leisten.

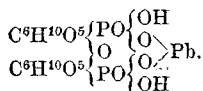
Die von der Zersetzung des Helicins durch das Oxychlorid herrührenden Waschwasser wurden zunächst durch Natriumcarbonat vollständig neutralisirt, bis zur Syrupconsistenz eingedunstet und der Rückstand mit Weingeist ausgezogen, wobei Chlornatrium und Natriumphosphat ungelöst blieb. Die alkoholische Lösung wurde in gelinder Wärme eingedunstet und der Rückstand noch zweimal in gleicher Weise mit absolutem Alkohol behandelt. Es blieb schliesslich eine in absolutem Alkohol vollständig lösliche, leicht pulverisirbare, hygroscopische, gelblich gefärbte glasige Masse, welche sich durch Kohle vollkommen ungefärbt erhalten liess. Sie ist sehr löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Die wässrige Lösung giebt die gewöhnlichen Reactionen auf Phosphorsäure und Glycose erst nach Zerstörung durch Erhitzen mit Schwefelsäure. Dieses Salz ist die Verbindung :



	Berechnet	Amato.
Natriumpyrophosphat	43,7	43,5 bis 43,8
Phosphor	10,2	10,3.

Es wurde besonders nachgewiesen, dafs die Asche aus Natriumpyrophosphat bestand. Essigsäureanhydrid wirkt nicht in glatter Weise ein, sondern zersetzt die Verbindung in Glycose, Natriumphosphat und saures Natriumacetat. Die wässrige Lösung des Natriumsalzes fällt weder Chlorbaryum noch Bleiacetat. Aus dem Natriumsalz wurde wieder die freie Säure dargestellt. Man behandelte die concentrirte wässrige Lösung mit der zur Bildung von Natriumbisulfat genau hinreichenden Menge Schwefelsäure und zog die Säure durch Alkohol aus. Man sättigte mit Bleicarbonat bis zu nur noch schwach saurer

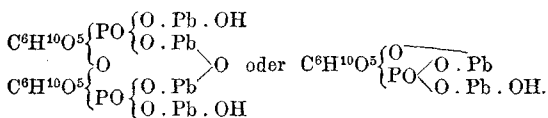
Reaction und reinigte die nach einiger Concentration sich abscheidende krystallinische Substanz durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol. Man erhielt dann prächtige seiden-glänzende Nadeln, welche sich in Wasser mit schwach saurer Reaction lösen; sie sind auch in Alkohol löslich, nicht aber in Aether, schmelzen bei 187° und zersetzen sich schon bei 190°. Sie entsprechen der Formel:



	Berechnet	Amato
P^2PbO^8	51,6	51,3—51,5.

wobei Amato wiederum nachwies, daß die Asche aus Bleimetaphosphat bestand.

Sättigt man die freie Säure wie oben angegeben mit Bleicarbonat und digerirt dann die Lösung längere Zeit in gelinder Wärme mit überschüssigem frisch gefälltem Bleioxydhydrat, so erhält man eine alkalisch reagirende Lösung, welche ein anderes weniger gut krystallisirendes Bleisalz liefert. Dieses hinterläßt beim Verbrennen nach Amato's Bestimmung 75,4 pC. Rückstand, entsprechend der Formel:



welche 75,2 pC. ($\text{P}^2\text{Pb}^3\text{O}^8 + \text{PbO}$) hinterlassen sollte.

Jodäthyl wirkt auf diese Bleisalze nicht in einfacher Weise ein.

Bei der Einwirkung von Phosphorchlorid und Phosphoroxychlorid auf Glykose, worüber Baeyer vor einigen Jahren eine Notiz veröffentlicht hat (Berichte d. d. chem. Gesellsch. 1869, 54), bildet sich wahrscheinlich ebenfalls ein Chlorid der Zuckerphosphorsäure.