

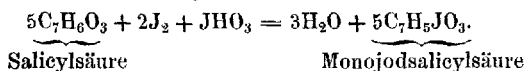
XVIII.

Ueber die jodirten Salicylsäuren, die Oxysalicylsäure
und Hypogallussäure.

Von

Dr. Paul Liechti *).

Die Jodsaliicylsäuren sind zuerst von Lautemann**) durch Zusammenschmelzen von Jod und Salicylsäure, Behandeln der Schmelze mit verdünnter Kalilauge und Uebersättigen der alkalischen Lösung mit Salzsäure dargestellt. Später wies Kekulé***) nach, dass durch blosses Zusammenschmelzen von Salicylsäure und Jod keineswegs jodhaltige Substitutionsproducte gebildet werden, sondern dass diese erst bei der nachfolgenden Behandlung der Schmelze mit Kali und Uebersättigen mit Salzsäure entstehen. Er zeigte zugleich, dass, wenn eine erhitzte Lösung von Salicylsäure und Jodsäure mit Jod oder Jodwasserstoffsäure vermischt wird, ebenfalls Jodsaliicylsäuren gebildet werden, und er erklärte die Bildung der Monojodsaliicylsäure durch folgende Gleichung:



Bei der angegebenen Reaction entstanden übrigens durch tiefer greifende Zersetzung gleichzeitig wesentliche Mengen von Jodphenylsäuren, deren Bildung ich durch zweckmässig gewählte Verhältnisse vermeiden zu können hoffte. Ich habe deshalb zahlreiche Versuche hierüber angestellt, und bin endlich bei dem folgenden Verhältniss stehen geblieben, das mir am zweckmässigsten zu sein schien, um die Jodsaliicylsäuren in grösserem Maassstabe darzustellen.

Man löst 1 Th. Salicylsäure in ungefähr der 25fachen Menge Wasser, wobei man die Temperatur nicht ganz zur Siedhitze steigen lässt. Dann trägt man eine Mischung von

*) Im Auszuge aus der zur Erlangung der Doctorwürde an der Universität Zürich verfassten Dissertation.

) Ann. d. Chem. u. Pharm. **120, 300.

***) Ann. d. Chem. u. Pharm. **131**, 224.

1 Th. Jod und $\frac{1}{3}$ Th. Jodsäure ein, sorgt durch Schwenken für gehörige Mischung und hält noch einige Zeit bei der früheren Temperatur. Die rasch eintretende Reaction giebt sich sofort durch Trübung der Flüssigkeit zu erkennen und bald sammelt sich am Boden des Kolbens ein braunes ölförmiges Liquidum an, das beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Noch ehe das Erstarren eintritt, giesst man die milchig trübe Flüssigkeit von der ölförmigen Ausscheidung ab, und behandelt diese einige Male mit ganz wenig heissem Wasser, wodurch alle unveränderte Salicylsäure nebst sehr wenig Monojodsalicylsäure ausgezogen wird, denn die Salicylsäure, obwohl in kaltem Wasser schwerer löslich als die Monojodsalicylsäure, löst sich in heissem Wasser in bedeutend grösserer Menge*).

Die ölförmige, beim Erkalten erstarrende Ausscheidung besteht aus Monojodsalicylsäure und Dijodsalicylsäure. Das gleichzeitige Auftreten von Trijodsalicylsäure und Trijodphenylsäure habe ich bei Anwendung der von mir angegebenen Verhältnisse niemals beobachtet. Auch der von Lautemann beobachtete rothe Körper von der Zusammensetzung $C_6H_2J_2O$, entsteht nicht oder nur spurweise, denn übergiesst man den erstarrten und zerriebenen Kuchen mit verdünnter Natronlauge, so erhält man eine Lösung, bei deren Filtration nur wenige rothe Pünktchen zurückbleiben. Das Filtrat mit Salzsäure übersättigt, liess die Säuren als krystallinisches Pulver fallen, das mit kaltem Wasser gewaschen wurde.

Zur Trennung der stets gleichzeitig entstehenden Mono- und Dijodsalicylsäure kann man die noch feuchten Säuren mit einer Lösung von 1 Th. käuflichem kohlen-sauren Ammoniak in 10 Th. Wasser behandeln. Wird Erwärmung vermieden, so nimmt das kohlen-saure Ammoniak nur Monojodsalicylsäure auf, die man aus der filtrirten Lösung mit Salzsäure fällt. Zur vollständigen Extraction der Monojodsalicylsäure sind aber mehrfach wiederholte Behandlungen des Säuregemenges mit kohlen-saurem Ammoniak nöthig,

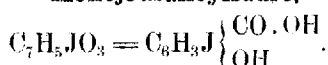
*) Nach meinen Versuchen bedarf die Salicylsäure 1818 Theile Wasser bei 18° und 2500 Theile bei 10° zur Lösung, während sie bei Siedhitze in 15—20 Theilen Wasser löslich ist.

wodurch ansehnliche Mengen von Flüssigkeit erhalten werden, und da, wenn man die Extraction durch Erwärmen zu beschleunigen sucht, gleichzeitig etwas Dijodsalicylsäure in Lösung geht, so eignet sich diese Methode nicht, um beide Säuren in grösserem Maassstabe zu trennen, während sie sehr zu empfehlen ist, wenn es sich darum handelt, eine kleine Menge von Monojodsalicylsäure rasch rein zu erhalten.

Im Grossen führt man die Trennung am besten nach dem schon von Lautemann angewandten Verfahren aus. Man löst das Säuregemenge in kohlensaurem Natron und verdampft vorsichtig zur Krystallisation. Zuerst schiessen dann lange atlasglänzende Nadeln von diiodsalicylsaurem Natron an, später folgen kleine schuppenförmige Blättchen von monojodsalicylsaurem Natron. Die Salze werden durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt, und dann aus den Lösungen die Säuren durch Uebersättigen mit Salzsäure abgeschieden. Ich habe auf diese Weise völlig reine Säuren erhalten. Die von Lautemann empfohlene weitere Darstellung der Barytsalze konnte somit wegfallen, zumal da dieses Reinigungsverfahren an demselben Uebelstande leidet, wie die vorhin angegebene Trennung der Säuren mit Hilfe von kohlensaurem Ammoniak; in beiden Fällen hat man mit zu grossen Flüssigkeitsmengen zu operiren.

Bei wiederholten Darstellungen habe ich aus 50 Grm. Salicylsäure durchschnittlich 50 Grm. Monojodsalicylsäure und 23—24 Grm. Dijodsalicylsäure erhalten, während die von den jodirten Säuren abgegossene wässrige Lösung noch etwa 20 Grm. mit etwas Jodsalicylsäure verunreinigte Salicylsäure enthielt.

Löst man die mit Jod und Jodsäure zu behandelnde Salicylsäure in bedeutend weniger Wasser, als oben angegeben ist, so tritt Dijodsalicylsäure als Hauptproduct auf. Bei einigen Darstellungen erhielt ich in diesem Falle $1\frac{1}{2}$ Mal mehr Dijodsalicylsäure als Monojodsalicylsäure, und daneben stark riechende Producte, die sich in kohlensaurem Natron nicht lösten.

Monojodsalicylsäure,

Aus ihren Salzlösungen gefällt bildet die Monojodsalicylsäure ein weisses krystallinisches Pulver, aus Wasser krystallisirt zarte baumförmig gruppirte Nadeln. Die Krystalle sind wasserfrei, schmelzen bei 184° *), unter Wasser aber schon bei 98°. Sie bedürfen zur Lösung 893 Th. Wasser von 20° und 104 Th. bei Siedhitze, und lösen sich sehr reichlich im Weingeist und in Aether. Wird die wässerige Lösung anhaltend gekocht, so tritt allmählich Zersetzung ein und die Flüssigkeit färbt sich gelb. Wie schon Lautemann beobachtet, erzeugt Eisenchlorid in der freien Säure sowohl wie in ihren Salzlösungen prachtvoll violette Färbung.

Die zu meinen Versuchen benutzte Monojodsalicylsäure war theils mit Hilfe des Natronsalzes, theils durch Behandeln des Säuregemenges mit kohlensaurem Ammoniak gereinigt worden. Um die Säure auf ihre Reinheit zu prüfen, wurde der Jodgehalt nach Kekulé's Methode bestimmt.

0,4572 Grm. mit kohlensaurem Ammoniak dargestellte Säure gaben 0,4108 Grm. Jodsilber, entsprechend 48,5 p.C. Jod.

0,2306 Grm. aus dem Natronsalz gewonnene Säure gaben 0,207 Grm. Jodsilber, entsprechend 48,4 p.C. Jod.

Aus der Formel, $\text{C}_7\text{H}_5\text{JO}_3$, berechnet sich der Jodgehalt zu 48,2 p.C.

Monojodsalicylsaures Natron, $\text{C}_7\text{H}_4\text{JNaO}_3$. Die Darstellung des Salzes wurde schon angeführt. Es schiesst ohne Krystallwasser in neutral reagirenden farblosen Schuppen an, die bei 20° in 13 Th. Wasser löslich sind. Von gewöhnlichem Weingeist wird es in der Kälte ziemlich schwer, leichter beim Erwärmen gelöst, Aether löst es selbst in der Wärme nur spurweise.

0,5066 Grm. des lufttrockenen Salzes lieferten mit Schwe-

*) Die von mir in der vorliegenden Abhandlung angegebenen Schmelzpunkte sind stets durch mehrere übereinstimmende Versuche festgestellt; Correctionen hielt ich nicht für passend, weil dadurch leicht Irrthümer herbeigeführt werden können.

felsäure zersetzt und gegläht 0,123 Grm. schwefelsaures Natron, woraus sich der Natriumgehalt zu 7,85 p.C. berechnet, während die obige Formel 8,04 p.C. Natrium fordert.

Ein Salz mit 2 At. Natrium lässt sich nicht darstellen; das neutrale Salz löst sich zwar in Natronlauge reichlicher als in Wasser, beim Verdunsten der stark alkalisch reagirenden Lösung im luftleeren Raume schießt aber unverändertes neutral reagirendes Salz wieder an. Es lieferte bei der Analyse 7,83 p.C. Natrium statt 8,04 p.C.

Monojodsalicylsaures Kali, $C_7H_4JKO_3 + 3H_2O$. Es wurde auf gleiche Weise erhalten wie das Natronsalz. Beim Erkalten der concentrirten Lösung schießt es in neutral reagirenden farblosen Krystallblättchen an; die Lösung bräunt sich aber ziemlich bald in Berührung mit Luft und aus einer solchen Lösung schießt auch das Salz leicht gefärbt an. Dasselbe beobachtet man auch beim Natronsalz.

Das lufttrockene monojodsalicylsaure Kali bedarf 5,2 Th. Wasser von 20° zur Lösung, auch von kaltem Weingeist wird es gelöst, viel weniger von Aether.

0,6404 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 100° 0,0964 Grm. Wasser oder 15,05 p.C. 3 Mol. Wasser betragen 15,16 p.C.

Ferner hinterliessen 0,522 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes beim Glühen mit Schwefelsäure 0,149 Grm. schwefelsaures Kali, entsprechend 12,64 p.C. Kalium. Die Formel, $C_7H_4JKO_3$, verlangt 12,91 p.C. Kalium.

Monojodsalicylsaures Ammon, $2(C_7H_4J(NH_4)O_3) + 7H_2O$. Dargestellt durch Auflösen von Monojodsalicylsäure in Ammoniak und Verdunsten der Lösung, krystallisirt in Warzen oder Blättchen, die aus kurzen ziemlich dicken Nadeln verwebt sind, und bei 20° 10,5 Th. Wasser zur Lösung bedürfen. In Weingeist ist es etwa so löslich wie das Natronsalz, ebenfalls in Aether.

0,656 Grm. des lufttrockenen Salzes wurden in Wasser gelöst, die Säure mit Salzsäure abgeschieden und im Filtrat das Chlorammonium mittelst Platinechlorid bestimmt. Es wurden 0,420 Grm. Chlorplatinammonium erhalten = 5,15 p.C. NH_4 , während die obige Formel 5,24 p.C. NH_4 fordert.

0,4604 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 100° getrocknet 0,0834 Grm. Wasser, entsprechend 18,11 p.C., während obige Formel 18,3 p.C. Wasser verlangt. Das bei 100° getrocknete Salz reagirte ebenso wie das lufttrockene völlig neutral.

Monojodsalicylsaurer Baryt, $C_{14}H_8J_2BaO_6 + 4H_2O$. Er wurde erhalten durch Lösen von Monojodsalicylsäure in Wasser, dem etwas weniger als die berechnete Menge Barythydrat zugesetzt worden, und Kochen unter Zusatz von etwas kohlen-saurem Baryt.

Das Salz krystallisirt nach dem Eindampfen des Filtrates mit 4 Mol. Krystallwasser in neutral reagirenden weissen stark glänzenden Schuppen, die unter dem Mikroskop als langgestreckte Tafeln mit rechten Winkeln erscheinen. Das lufttrockene Salz bedarf bei 20° 78 Th. Wasser zur Lösung. In Weingeist ist es schwer, in Aether spurweise löslich.

0,6772 Grm. lufttrockenen Salzes verloren bei 100° 0,0634 Grm. Wasser oder 9,3 p.C. 4 Mol. Wasser betragen 9,78 p.C.

Ferner hinterliessen 0,76 Grm. lufttrockenes Salz beim Glühen mit Schwefelsäure 0,2384 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 18,42 p.C. Baryum. Die obige Formel verlangt 18,6 p.C. Baryum.

Der monojodsalicylsaure Baryt ist auch von Lautemann*) analysirt worden, nach ihm soll das Salz aber wasserfrei sein. Ich vermuthete nun, dass dasselbe vor der Analyse über Schwefelsäure gestanden und dabei sein Krystallwasser verloren hat. Die vollständige Entwässerung gelingt indess über Schwefelsäure nicht, denn 0,7564 Grm. des krystallisirten Salzes verloren selbst bei sechs Wochen langem Stehen über Schwefelsäure nur 0,0558 Grm. = 7,3 p.C. Wasser. 3 Mol. Wasser betragen 7,35 p.C. Das über Schwefelsäure getrocknete Salz hat mithin die Zusammensetzung: $C_{14}H_8J_2BaO_6 + H_2O$. Zur Vergleichung stelle ich Lautemann's analytische Resultate mit dieser Formel zusammen:

*) Ann. d. Chem. u. Pharm, **120**, 304.

		Ber.	Lautemann
14 At.	Kohlenstoff	168	24,67
10 „	Wasserstoff	10	1,46
2 „	Jod	254	37,30
1 „	Baryum	137	20,12
7 „	Sauerstoff	112	16,45
		681	100,00

Bedenkt man, dass die Kohlenstoffbestimmung neben J gewöhnlich zu hoch ausfällt, und dass, wie Lautemann selbst angiebt, die von ihm zur Jodbestimmung benutzte Methode leicht ein fehlerhaftes Resultat liefert, so stimmen die von Lautemann erhaltenen analytischen Daten genüge mit der von mir berechneten Formel überein.

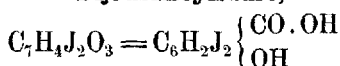
Basisches Barytsalz, $C_7H_3JBaO_3 + 2H_2O$. Dieses Salz scheidet sich in kleinen zu Büscheln und Sternen verwachsenen Nadeln ab, wenn man eine heiss gesättigte Lösung eines neutralen Salzes in kalt gesättigtes, erwärmtes Barytwasser giesst. Es wird auch von siedendem Wasser nur in kleiner Menge aber mit stark alkalischer Reaction gelöst.

0,8688 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren bei 100° 0,0558 Grm. = 6,42 p.C. Wasser, bei 110° betrug die Gewichtsabnahme 0,0794 Grm. = 9,14 p.C. Wasser. Beim Glühen mit Schwefelsäure wurden 0,4599 Grm. schwefelsaurer Baryt erhalten = 31,13 p.C. Baryum.

Aus der Formel berechnen sich 8,28 p.C. Wasser und 31,49 p.C. Baryum. Bei 100° würde das Salz $\frac{3}{4}$ seines Wassergehaltes = 6,21 p.C. verlieren.

Weit schärfer stimmen die analytischen Resultate mit der Formel überein, wenn man $2\frac{1}{4}$ Mol. Wasser darin annimmt. Da dieser Wassergehalt nicht wahrscheinlich, halte ich es für möglich, dass das lufttrockene Salz der Formel $2C_7H_3JBaO_3 + 5H_2O$ entsprechend zusammengesetzt und dass es über Schwefelsäure einen Theil seines Wassers verliert.

Dijodsalicylsäure,



Aus dem Natronsalz mit Salzsäure gefällt, bildet die Dijodsalicylsäure ein weisses undeutlich krystallinisches Pulver, aus heissem Wasser umkrystallisirt, eine weisse verfilzte Masse. Die Säure ist wasserfrei und bedarf bei 15° C. 1428 Th. Wasser zur Lösung, während sie sich in 656 Th. kochendem Wasser löst; Weingeist und Aether lösen sie reichlich. Bei 193° fängt sie an weich zu werden ohne zu schmelzen und wird braun, bei 197° entwickeln sich bereits violette Dämpfe, höher erhitzt färbt sie sich immer dunkler; sie schmilzt also nicht unzersetzt. Die Lösung der Säure und ihre Salze wird durch Eisenchlorid prachtvoll violett gefärbt.

Die zu meinen Versuchen benutzte Dijodsalicylsäure wurde auf ihren Jodgehalt geprüft, indem sie mit Natriumamalgam und Wasser in Berührung gelassen und aus der erhaltenen Jodnatriumlösung das Jod mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt wurde.

0,4296 Grm. Säure gaben 0,519 Grm. Jodsilber, entsprechend 64,9 p.C. Jod.

Die Formel, $\text{C}_7\text{H}_4\text{J}_2\text{O}_3$, verlangt 65,2 p.C. Jod.

Dijodsalicylsaures Natron, $2(\text{C}_7\text{H}_3\text{J}_2\text{NaO}_3) + 5\text{H}_2\text{O}$. Das auf die früher angegebene Weise erhaltene Salz schießt in langen stark glänzenden platten Nadeln an, die gewöhnlich von einem Mittelpunkt aus zu grossen weichen Drusen verwachsen. Es reagirt neutral, löst sich in 49,6 Th. Wasser bei 20°, ebenfalls ist es ziemlich leicht löslich in Weingeist, beinahe unlöslich in Aether.

0,6874 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 120° 0,067 Grm. Wasser oder 9,7 p.C. 5 Mol. Wasser betragen 9,8 p.C.

Ferner hinterliessen 0,2307 Grm. des bei 120° getrockneten Salzes beim Glühen mit Schwefelsäure 0,039 Grm. schwefelsaures Natron, entsprechend 5,46 p.C. Natrium, während die Formel, $\text{C}_7\text{H}_3\text{J}_2\text{NaO}_3$, 5,58 p.C. Natrium verlangt.

Uebergiesst man das Salz mit kohlensaurem Natron, so

nimmt man keine Einwirkung wahr, während es von kaustischem Natron leicht gelöst wird. Aber schon der erste Tropfen Natron, den man zusetzt, bringt eine stark alkalische Reaction hervor. Dies deutet auf die Existenz eines basischen Salzes, aber ein solches in fester Form darzustellen, ist mir nicht gelungen. Als ich das neutrale Salz in der äquivalenten Menge Normalnatron auflöste und die Lösung über Schwefelsäure verdunsten liess, schoss das Salz in seiner früheren Form wieder an, war nach dem Umkrystallisiren vollkommen neutral und enthielt bei 100° getrocknet 5,5 p.C. Natrium.

Dijodsalicylsaures Kali, $2(\text{C}_7\text{H}_3\text{J}_2\text{KO}_3) + \text{H}_2\text{O}$. Erhalten durch Sättigen einer Lösung von kohlensaurem Kali mit Dijodsalicylsäure, krystallisirt in neutral reagirenden, weissen, stark ins röthliche spielenden Schuppen, und stellt unter dem Mikroskop kurze dicke Prismen dar. Das Salz bedarf 180,7 Th. Wasser von 20° zur Lösung, ebenfalls ist es leicht löslich in Weingeist; in Aether ist es sehr schwer löslich, doch etwas löslicher als das Natronsalz.

0,5302 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 100° getrocknet 0,01 Grm. = 1,88 p.C. Wasser, während die obige Formel 2,06 p.C. Wasser verlangt.

0,5202 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes hinterliessen beim Glühen mit Schwefelsäure 0,1102 Grm. schwefelsaures Kali, entsprechend 9,4 p.C. Kalium.

Die Formel $\text{C}_7\text{H}_3\text{J}_2\text{KO}_3$ verlangt 9,1 p.C. Kalium.

Dijodsalicylsaures Ammon, $2(\text{C}_7\text{H}_3\text{J}_2(\text{NH}_4)\text{O}_3) + \text{H}_2\text{O}$. Löst man Dijodsalicylsäure in Ammoniak, so schießt beim Verdunsten der Lösung das Salz in neutral reagirenden, zu Bäumchen gruppirten kleinen weissen Nadeln an, die bei 20° 316 Th. Wasser zur Lösung bedürfen. Auch in Weingeist löst es sich in mässiger Menge, in Aether kaum.

0,2702 Grm. des lufttrocknen Salzes verloren bei 100° 0,006 Grm. = 2,2 p.C. Wasser. Die obige Formel verlangt 2,16 p.C. Wasser.

Dijodsalicylsaurer Baryt, $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{J}_4\text{BaO}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$. Auf gleiche Weise erhalten wie der monojodsalicylsäure Baryt, scheidet

sich aus der Lösung in langen weissen glänzenden Nadeln ab, die unter dem Mikroskop als flache schmale Stäbe mit rechten Winkeln erscheinen. Bei 18° bedürfen die Krystalle 1350 Th. Wasser zur Lösung; die Lösung reagirt neutral. In Weingeist sind die Krystalle sehr schwer löslich, noch schwerer in Aether.

0,2832 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 100° getrocknet 0,0051 Grm. = 1,8 p.C. Wasser, während bei 150° 0,0166 Grm. = 5,8 p.C. Wasser fortgehen. Demnach verliert das Barytsalz bei 100° nur 1 Mol. = 1,9 p.C., bei 150° 3 Mol. = 5,5 p.C. Wasser.

Es hinterliessen ferner 0,811 Grm. des bei 150° getrockneten Salzes beim Glühen mit Schwefelsäure 0,205 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 14,7 p.C. Baryum.

Die Formel $C_{14}H_6J_4BaO_6$ verlangt 14,8 p.C. Baryum.

Basisches Barytsalz, $2C_7H_2J_2BaO_3 + 3H_2O$. Lässt man zu einer kalt gesättigten erhitzten Barytlösung eine heiss gesättigte Lösung des neutralen Barytsalzes fliessen, so scheidet sich sofort das basische Salz in kleinen seideglänzenden geschobenen Tafeln ab. Es ist nur äusserst wenig löslich in Wasser, dessenungeachtet reagirt die Lösung stark alkalisch.

0,44 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren bei 150° 0,0214 Grm. Wasser = 4,86 p.C. und lieferten bei der Behandlung mit Schwefelsäure 0,1842 Grm. schwefelsauren Baryt = 24,62 p.C. Baryum.

Die obige Formel verlangt 4,89 p.C. Wasser und 24,82 p.C. Baryum.

Dijodsalicylsaurer Kalk, $C_{14}H_6J_4CaO_6 + 5H_2O$. Er wurde dargestellt durch Lösen von Dijodsalicylsäure in Weingeist, Zusetzen von in Wasser aufgeschlämmtem kohlensauren Kalk und Kochen zum Verjagen des Weingeists. Beim Erkalten der filtrirten Lösung scheidet sich das Salz in stark glänzenden neutral reagirenden Nadeln aus, die unter dem Mikroskop wie das Barytsalz aussehen, mit dem Unterschiede, dass die Prismen im Verhältniss zur Dicke kürzer erscheinen. Das Salz löst sich in 1160 Th. Wasser von 18° .

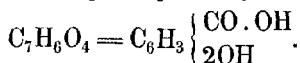
0,6486 Grm. des lufttrocknen Salzes verloren bei 120°

getrocknet 0,064 Grm. = 9,8 p.C. Wasser. Obige Formel verlangt 9,9 p.C. Wasser.

Ferner gaben 0,4454 Grm. des bei 120° getrockneten Salzes beim Glühen und nachherigem Befeuchten mit kohlen-saurem Ammoniak 0,0466 Grm. kohlensauren Kalk, entsprechend 4,2 p.C. Calcium.

Die Formel $C_{14}H_6J_4CaO_6$ verlangt 4,8 p.C.

Oxysalicylsäure,



Die Säure wurde nach Lautemann's*) Angabe dargestellt. Ich löste Monojodsalicylsäure in Kalilauge von 1,38 spec. Gew. und erhitzte so lange, bis das anfangs ziemlich heftige Schäumen nachliess, und eine Probe der Schmelze, in Wasser gelöst, auf Zusatz von Salzsäure keine schwerlösliche Monojodsalicylsäure mehr absetzte. Die ganze Masse wurde dann in Wasser gelöst, mit Salzsäure übersättigt, und die in Freiheit gesetzte Oxysalicylsäure durch wiederholtes Schütteln mit Aether extrahirt. Die durch Verdunsten des Aethers erhaltene rohe braune Oxysalicylsäure wurde schliesslich in Wasser gelöst, durch Zusatz von etwas Bleiessig und Einleiten von Schwefelwasserstoff entfärbt, und durch Verdunsten der Lösung und Umkrystallisiren der angeschossenen Säure gereinigt.

Nach Lautemann bildet die Oxysalicylsäure concentrisch gruppirte, stark glänzende, in Wasser, Weingeist und Aether leicht lösliche Nadeln, die kein Krystallwasser enthalten, bei 193° schmelzen und bei etwa 210—212° sich zersetzen unter Bildung von Kohlensäure und Brenzcatechin. Ihre Lösung wird durch Eisenchlorid tief blau und bei nachherigem Zusatz von zweifach kohlensaurem Natron praechtvoll violett gefärbt. Von essigsäurem Blei wird sie mit gelblicher Farbe gefällt. Salpetersaures Silber erzeugt keinen Niederschlag, beim Erwärmen tritt aber Reduction des Silbers ein. Für die Analyse geeignete Salze darzustellen gelang Laute-

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. **120**, 311.

mann nicht, da sich die mit Basen vermischte Säure in Berührung mit Luft bald zersetzt.

Die Hypogallussäure, für deren Identität mit der Oxysalicylsäure sich bereits einige Chemiker ausgesprochen, soll, bei 100° getrocknet, nach Matthiessen und Foster*) dieselbe Zusammensetzung haben wie die Oxysalicylsäure. Sie ist nach diesen Forschern in kaltem Wasser mässig löslich, sehr leicht in siedendem, ebenfalls löslich in Weingeist und in Aether. Aus der Lösung in heissem Wasser scheidet sich die Säure in kleinen nadelförmigen Krystallen ab, welche 14,8 p.C. Krystallwasser enthalten, das bei 100° entweicht; höher erhitzt schmilzt die Säure und sublimirt, wobei aber leicht Bräunung eintritt. Ammoniakalische Silberlösung wird durch die Säure schon in der Kälte reducirt. Mit Kupfervitriol und Kali erwärmt scheidet sie Kupferoxydul ab. Eisenchlorid färbt die Lösung der Säure intensiv blau, auf Zusatz von Ammoniak geht diese Farbe in blutroth über. Salze der Säure konnten wegen leichter Veränderlichkeit nicht dargestellt werden.

Bis auf den Wassergehalt der Hypogallussäure, stimmen die angegebenen Eigenschaften, soweit sie vergleichbar sind, mit denen der Oxysalicylsäure überein. Lautemann's Angaben habe ich noch Folgendes hinzuzufügen:

Die Oxysalicylsäure bedarf 58,7 Th. Wasser von 21° zur Lösung, viel reichlicher ist sie in heissem Wasser löslich. Sie schmilzt bei 183°, nicht bei 193, wie sich wahrscheinlich in Folge eines Druckfehlers in Lautemann's Abhandlung angegeben findet. Die Säure reducirt schon in der Kälte ammoniakalische Silberlösung, ebenfalls scheidet sie aus einer Lösung von Kupfervitriol, Weinsäure und Kali beim Erwärmen Kupferoxydul ab, und wird die Lösung der Säure mit Eisenchlorid vermischt, so tritt tief blaue Färbung ein, die auf Zusatz von etwas Ammoniak in blutroth übergeht.

So gut auch diese Eigenschaften mit denen der Hypogallussäure übereinzustimmen scheinen, so kann ich beide Säuren doch nicht für identisch halten, denn alle Versuche,

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. Supplem. 1, 333.

die ich angestellt habe, um die Oxysalicylsäure mit Krystallwasser zu erhalten, führten zu einem negativen Resultat und ich habe die Ueberzeugung gewonnen, dass die Oxysalicylsäure unter allen Umständen ohne Krystallwasser anschiesst. — Ob die Hypogallussäure eine dritte isomere Säure aus der Reihe der Dioxybenzoësäuren ist, lässt sich nur durch eine neue Untersuchung der Säure ermitteln; meine Erfahrungen darüber werde ich im folgenden Abschnitte (Opinsäure und Isopinsäure) mittheilen.

Da es bis jetzt nicht gelungen ist, ein Salz der Oxysalicylsäure in einem für die Analyse geeigneten Zustande zu erhalten, so habe ich es versucht, den Aethyläther der Säure darzustellen, zumal es einiges Interesse hat, denselben mit dem Aether der isomeren Protocatechusäure (Carbohydrochinonsäure), der von Hesse *) durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf die weingeistige Lösung der Säure dargestellt worden ist, vergleichen zu können. Ich löste die Oxysalicylsäure in Weingeist von 0,833 spec. Gew., sättigte die Lösung mit Chlorwasserstoff und verdampfte nach 24stündigem Stehen im Wasserbad. Es hinterblieb ein tief braun gefärbter Krystallbrei, der in verdünntem Weingeist gelöst, mit kohlen-saurem Natron neutralisirt und nach dem Verdunsten des Weingeistes mit Aether geschüttelt wurde. Die ätherische Lösung wurde filtrirt und verdunstet, zuletzt im luftleeren Raume, wobei der Oxysalicylsäureäther in braunen Krystallen zurückblieb. Durch blosses Umkrystallisiren aus Aether, Weingeist oder weingeisthaltigem Wasser war die anhängende färbende Substanz nicht zu entfernen, dies gelang aber durch Auflösen in siedendem Schwefelkohlenstoff, wobei eine braune klebende Substanz grösstentheils zurückblieb. Die rasch filtrirte Lösung setzte während des Erkaltens einen Theil des Aethers in farblosen Krystallen ab, durch Verdunsten des davon abgegossenen Schwefelkohlenstoffs erhält man noch eine Portion unreinen Aethers, der durch Umkrystallisiren gereinigt werden muss. Dreimaliges Umkrystallisiren reicht aus, um ihn völlig rein zu erhalten.

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 114, 295.

0,2264 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Krystalle gaben bei der Verbrennung 0,4918 Grm. Kohlensäure und 0,1124 Grm. Wasser. Dies Resultat stimmt überein mit

der Formel $C_7H_5(C_2H_5)O_4 = C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} CO \cdot OC_2H_5 \\ 2OH \end{array} \right.$.

		Ber.	Gef.
9 At. Kohlenstoff . . .	108	59,34	59,23
10 „ Wasserstoff . . .	10	5,49	5,51
4 „ Sauerstoff . . .	64	35,17	35,26
	182	100,00	100,00

Der Oxysalicylsäureäther krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff in farblosen und geruchlosen zu Büscheln vereinigten Blättchen, die, an der Luft getrocknet, über Schwefelsäure ihr Gewicht nicht verändern und bei 78° schmelzen. Er lässt sich nicht sublimiren. Er ist in Weingeist und Aether sehr leicht löslich, die Krystalle zerfliessen schon, wenn sie mit Aetherdampf in Berührung kommen. In Wasser löst er sich äusserst langsam und erst nachdem er darin allmählich zerflossen ist, in ganz kleiner Menge. Mit Wasser erwärmt, zerfliesst er sogleich zu ölförmigen Tropfen. Beim Verdunsten der wässerigen Lösung bleibt er als braune klebende Masse von eigenthümlichem Geruch zurück. Mit Bleizucker giebt er einen weissen, in Essigsäure leicht löslichen Niederschlag, Quecksilberchlorid wird davon nicht verändert, neutrales salpetersaures Silberoxyd wird davon augenblicklich in der Kälte reducirt, beim Erwärmen färbt sich die Flüssigkeit braungelb. Fehling'sche Kupferlösung wird von ihm in der Kälte grün gefärbt, beim Erwärmen scheidet er daraus rothes Kupferoxydul ab. Durch Eisenchlorid wird die wässrige Lösung des Aethers schön dunkelblau gefärbt, die Farbe verschwindet jedoch ganz rasch, indem sie in Gelb übergeht und durch Erwärmen rasch sehr schön braunroth wird.

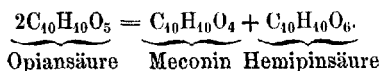
In der Hoffnung, das Amid der Oxysalicylsäure darzustellen, habe ich den reinen Aether mit concentrirter wässriger Ammoniaklösung übergossen und während einiger Tage verschlossen stehen gelassen. Es trat rasch Bräunung ein, allmählich wurde die Lösung ganz schwarz, und beim Verdunsten derselben im luftleeren Raum blieb nur eine schwarze huminähnliche Masse zurück.

Ich löste darauf den Oxysalicylsäureäther in absolutem Aether, sättigte mit trockenem Ammoniakgas und stellte das Gefäss einige Tage verschlossen bei Seite. Schon während des Einleitens von Ammoniak trat Trübung ein, es setzten sich besonders im Leitungsrohr kleine farblose Krystalle ab, und nach einigen Tagen fand ich die Wand des Kolbens ganz mit ziemlich langen, dendritisch gruppirten Nadeln überzogen. Diese waren ohne Zweifel das Amid der Oxysalicylsäure, aber es war mir nicht möglich, sie zu analysiren oder näher zu untersuchen, denn kommen die Krystalle auch nur einige Secunden mit der Luft in Berührung, so tritt Zersetzung ein, indem sie zu einem braun gefärbten Oel zerfliessen.

Opiansäure und Isopiansäure.

Nachdem, wie im vorhergehenden Abschnitt mitgetheilt, durch wiederholte Versuche festgestellt war, dass die Oxysalicylsäure stets ohne Krystallwasser anschiesst, war zugleich der Beweis geliefert, dass die Hypogallussäure von Matthiessen und Foster eine wesentlich verschiedene Säure sei. Um sie weiter mit der Oxysalicylsäure vergleichen zu können, habe ich sie durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf Hemipiansäure dargestellt.

Nach Matthiessen und Foster*) soll man die Hemipiansäure mit Sicherheit und in grosser Menge erhalten, wenn Opiansäure mit einem Ueberschuss sehr starker Kalilauge erhitzt wird; es soll dabei eine Spaltung eintreten, entsprechend der Gleichung:



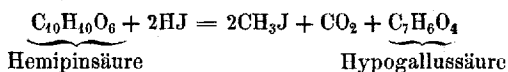
Ich zweifle nicht daran, dass diese Spaltung eintreten kann, aber sie ist dann wesentlich abhängig von dem Concentrationsgrad der Kalilauge und dem Grad und der Dauer der Erhitzung, worüber Matthiessen und Foster in der citirten Abhandlung nichts angegeben haben. Als ich Opiansäure, nach Wöhler's Verfahren dargestellt, mit Kalilauge von 1,38 spec. Gew. bis zum mässigen Schäumen erhitzte,

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. Suppl. 1, 332.

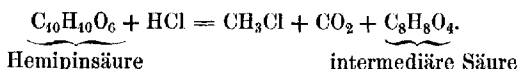
färbte sich die Lösung zuerst citronengelb, später bräunlich-gelb, worauf das Schäumen fast ganz aufhörte. Als dieser Punkt eingetreten war, liess ich erkalten, verdünnte mit Wasser und neutralisirte mit Salzsäure. Darauf wurde zur Extraction des Meconins mit Aether geschüttelt, der aber nichts aufnahm. Es wurde nun mit Salzsäure übersättigt und eine zweite Behandlung mit Aether vorgenommen, um Meconin und Hemipinsäure gleichzeitig auszuziehen. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung blieb aber nur ein brauner dickflüssiger Syrup zurück, der zwar stark sauer reagierte, aus dem aber weder Meconin noch Hemipinsäure anschossen. Offenbar war beim Erhitzen der Opiansäure mit Kalilauge eine tiefgreifende Zersetzung eingetreten, und möglicherweise war Hypogallussäure dabei entstanden, denn die wässrige Lösung des Syrups wurde durch Eisenchlorid prachtvoll blau gefärbt; es gelang mir aber nicht diese Säure in krystallinischer Form zu gewinnen.

Ich stellte darauf die zu meinen Versuchen dienende Hemipinsäure nach den Angaben von Wöhler durch Oxydation von Opiansäure mittelst Bleisuperoxyd und Schwefelsäure dar.

Nach Matthiessen und Foster *) entsteht die Hypogallussäure, wenn man concentrirte Jodwasserstoffsäure oder auch Chlorwasserstoffsäure längere Zeit auf Hemipinsäure einwirken lässt,



während bei kürzer dauernder Einwirkung eine intermediäre Säure auftreten soll, deren Bildung sie durch folgende Gleichung ausdrücken:



Diese intermediäre Säure krystallisirt nach Matthiessen und Foster in langen dünnen Prismen ohne Krystallwasser, sie ist sehr schwer löslich in Wasser, schmilzt nicht bei 245° und giebt mit Eisenchlorid keine Färbung.

Um die Bildung dieser Säure zu vermeiden, habe ich bei

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. Supplem. 1, 333 und 2, 378.

meinen ersten Versuchen die Hemipinsäure ziemlich lange mit Jodwasserstoff erhitzt. Bei Anwendung von 2—3 Grm. Säure etwa eine halbe Stunde lang. Hernach wurde die Jodwasserstoffsäure in *sehr* gelinder Wärme oder auch freiwillig über Schwefelsäure und Kalk verdunstet. Das Resultat war aber ungenügend. Die Hypogallussäure scheint sich bei lange dauernder Einwirkung von Jodwasserstoff noch weiter zu zersetzen, denn die Ausbeute fiel sehr spärlich aus. Auch als ich den Jodwasserstoff mit Bleiessig zu entfernen suchte, wurde kein günstigeres Resultat erzielt.

Nach mehrfach abgeänderten Versuchen scheint mir folgendes Verfahren zur Darstellung der Hypogallussäure am zweckmässigsten zu sein. Die Hemipinsäure wird in einem Kölbchen mit etwas ganz concentrirter Jodwasserstoffsäure übergossen und vorsichtig über einer Spirituslampe erwärmt, bis eben einige Gasblasen sich zu entwickeln beginnen. Dann entfernt man den Kolben vom Feuer und schwenkt ihn, bis die Gasentwicklung aufhört. Dies Erwärmen und Umschwenken hat man so lange zu wiederholen, als sich bei nicht verstärktem Feuer noch Gasblasen entwickeln. Nimmt man jetzt einen Tropfen der Flüssigkeit, verdünnt mit Wasser und setzt etwas Eisenchlorid hinzu, so zeigt die tiefblaue Färbung, dass eine reichliche Menge Hypogallussäure gebildet ist.

Um sie von der Jodwasserstoffsäure zu befreien, vermischt man mit einer reichlichen Menge Wasser, setzt einen Ueberschuss von Quecksilberoxyd hinzu, und erhitzt so lange, bis die Flüssigkeit nur noch schwach gelb gefärbt erscheint. Nach der Filtration scheidet sich beim Erkalten gewöhnlich noch eine geringe Menge Quecksilberjodid ab, wovon man die Lösung der Säure abgiesst. Zur vollständigen Entfärbung digerirt man endlich mit etwas frisch geglühter reiner Blutkohle, filtrirt und verdampft zur Krystallisation.

Bei einer gewissen Concentration schiessen beim Erkalten farblose Prismen an, erst weit später krystallisirt die Säure, welche die Eigenschaften der Hypogallussäure besitzt. Beide Säuren weichen in der Löslichkeit hinreichend von einander ab, um sie durch wiederholte Krystallisation vollständig trennen zu können.

Die zuerst anschliessende Säure hielt ich anfangs für die intermediäre Säure von Matthiessen und Foster. Wie die weitere Untersuchung ergab, weicht sie davon aber nicht nur im Schmelzpunkt und in ihrem Verhalten gegen Eisenchlorid, sondern auch in der Zusammensetzung wesentlich ab; sie ist also eine neue Säure, für die ich den Namen Opinsäure vorschlage.

Die *Opinsäure* krystallisirt in farblosen glänzenden Prismen von ungefähr 1 Cm. Länge, unter Umständen auch in dünnen Tafeln. Die Krystalle werden beim Aufbewahren an der Luft allmählich citronengelb, sie lösen sich, besonders beim Erhitzen, reichlich in Wasser, ebenfalls in Weingeist, während sie von Aether nur spurweise gelöst werden. Die Lösungen reagiren stark sauer, indess scheint sich die Säure mit Quecksilberoxyd nicht verbinden zu können. Vermischt man die Lösung der Säure mit ammoniakalischer Silbernitratlösung, so beobachtet man keine Abscheidung von Silber, erst nach längerem Stehen entsteht allmählich ein grauer pulveriger Silberniederschlag. Setzt man die Säure zu einer alkalischen Lösung von weinsaurem Kupferoxyd, so beobachtet man beim Erhitzen keine Reduction von Kupferoxydul. Durch Eisenchlorid wird die Lösung prachtvoll lila (bläulich violett) gefärbt.

Die lufttrockene Opinsäure verändert ihr Gewicht nicht über Schwefelsäure, während sie bei 100° bedeutende Gewichtsabnahme zeigt. Erhitzt man sie höher, so verwandelt sie sich schon bei 105° in eine milchweisse zähe Masse, ohne aber wirkliche Schmelzung zu zeigen. Erst bei 148° schmilzt sie zu einer klaren gelblichen Flüssigkeit zusammen, während gleichzeitig schwache Sublimation stattfindet. Verbrennt man sie auf Platinblech, so entwickelt sie einen höchst angenehmen Vanillegeruch, der, wenn die Säure nur bis zum Schmelzpunkt erhitzt wird, nicht wahrgenommen wird.

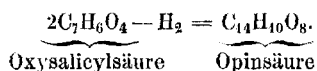
0,2546 Grm. lufttrockene Opinsäure verloren bei Luftabschluss auf 100° erhitzt 0,0386 Grm. = 15,16 p.C. Wasser, und gaben bei der Elementaranalyse 0,434 Grm. Kohlensäure und 0,0624 Grm. Wasser; im Ganzen also $0,0386 + 0,0624 = 0,101$ Grm. Wasser.

Aus diesen Verhältnissen berechnet sich folgende procentische Zusammensetzung der lufttrockenen Säure:

		Ber.	Gef.
14 At. Kohlenstoff . . .	168	46,67	46,49
16 „ Wasserstoff . . .	16	4,44	4,41
11 „ Sauerstoff . . .	176	48,89	49,10
	360	100,00	100,00

Nach der obigen Bestimmung verlor die Säure bei 100° 15,16 p.C. Wasser, während 3 Mol. Wasser genau 15 p.C. betragen würden. Wir gelangen also zu folgender Formel für die lufttrockene Opinsäure: $C_{14}H_{10}O_8 + 3H_2O$.

Vergleichen wir diese Formel mit der der Oxysalicylsäure, die Matthiessen und Foster auch für die Hypogallussäure angenommen haben, so ergibt sich folgendes Verhältniss:



Leider reichte die Ausbeute an Opinsäure nur aus, um ihre Eigenschaften und die Zusammensetzung festzustellen; mit dem Studium ihrer Salze und ihrer Spaltungsproducte werde ich mich beschäftigen, sobald mir neues Material zur Verfügung steht.

Wird die Mutterlauge, welche bei der Darstellung der Opinsäure gewonnen ist, weiter verdunstet, so schießt erst bei bedeutender Concentration eine zweite Säure gewöhnlich in Warzen an, welche die Eigenschaften der Hypogallussäure besitzt, deren Lösung namentlich durch Eisenchlorid prachtvoll blau gefärbt wird.

Matthiessen und Foster gaben der lufttrockenen Säure die Formel, $C_7H_6O_4 + \frac{3}{2}H_2O$, welcher ein Wassergehalt von 14,92 p.C. entspricht, der bei 100° entweicht. Meine Versuche führten zu dem gleichen Wassergehalt, bei anhaltendem Erhitzen auf 100° wird die Gewichtsabnahme aber grösser, sie kann auf 16 p.C. und sogar noch etwas höher steigen, wie mir scheint ein deutliches Zeichen, dass sich die Säure bei 100° allmählich zersetzt. Ich habe deshalb die bei 100° getrocknete Säure nicht analysirt, zumal da ich fand, dass die lufttrockene Säure über Schwefelsäure sehr bald $\frac{2}{3}$

ihres Wassergehaltes verliert, während das letzte $\frac{1}{3}$ weit fester gebunden ist.

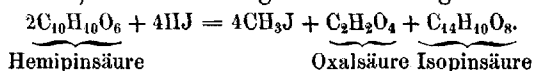
0,3436 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Säure gaben bei der Verbrennung 0,6518 Grm. Kohlensäure und 0,1171 Grm. Wasser übereinstimmend mit der Formel: $C_{14}H_{12}O_9$.

		Ber.	Gef.
14 At. Kohlenstoff . . .	168	51,85	51,74
12 „ Wasserstoff . . .	12	3,71	3,79
9 „ Sauerstoff . . .	144	44,44	44,47
	324	100,00	100,00

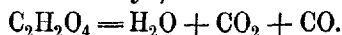
0,402 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Säure verloren ferner bei 100° 0,026 Grm. = 6,47 p.C. an Gewicht, während der Formel, $C_{14}H_{10}O_8 + H_2O$, ein Wasserverlust von 5,6 p.C. entspricht.

Die lufttrockene Säure endlich enthält 3 Mol. Wasser oder 15 p.C., was mit den Versuchen nahe übereinstimmt. Ihre Formel ist: $C_{14}H_{10}O_8 + 3H_2O$.

Die sogenannte Hypogallussäure hat also eine von der Oxysalicylsäure wesentlich abweichende Zusammensetzung, sie enthält weniger Wasserstoff wie diese, und da somit die von Matthiessen und Foster vermuthete Beziehung zwischen Hypogallussäure und Gallussäure dahinfällt, so kann auch der Name nicht wohl beibehalten werden. Die Säure ist der Opinsäure isomer, ich nenne sie deshalb *Isopinsäure*. Ihre Bildung aus der Hemipinsäure durch Einwirkung von Jodwasserstoff, erklärt die folgende Gleichung:



Die bei der Darstellung der Säure beobachtete Kohlen-säureentwicklung rührt her von einer weiteren Zersetzung der Oxalsäure. Ich habe mich durch einen directen Versuch davon überzeugt, dass diese Säure beim Erhitzen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure in gleicher Weise zersetzt wird, wie durch concentrirte Schwefelsäure, sie zerfällt in Wasser, Kohlensäure und Kohlenoxyd,



Die Isopinsäure unterscheidet sich von der Opinsäure nicht nur durch ihre Krystallform, durch ihre Löslichkeit in

Wasser und ihr Verhalten gegen Eisenchlorid, sondern wesentlich durch die Art, wie das Krystallwasser gebunden ist. Während die Opinsäure ihr Gewicht über Schwefelsäure nicht verändert, verliert die Isopinsäure sehr bald $\frac{2}{3}$ von ihrem Wassergehalt.

Die Isopinsäure ist leicht löslich in Wasser, ebenfalls leicht löslich in Weingeist, während sie von reinem Aether nur wenig gelöst wird. Die Lösungen reagiren stark sauer. In der Regel krystallisirt sie in Warzen, die aus zarten Nadeln verwebt sind, seltener findet man die Nadeln grösser und kammartig verwachsen, dann gestreckte Tafeln mit zackigen Rändern darstellend, oder auch in platte geschobene Tafeln übergehend. Niemals habe ich sie in grösseren gut ausgebildeten Prismen wie die Opinsäure erhalten. Beim Umkrystallisiren zeigt sie grosse Neigung zu effloresciren und der Theil, welcher sich an der Schalenwand in die Höhe gezogen hat, wird dabei leicht braun. Die Lösung wird selbst bei grosser Verdünnung durch Eisenchlorid tief blau gefärbt, und wendet man einen Ueberschuss von Eisenchlorid an, so wird sie braun. Wird die Lösung der Säure mit Ammoniak neutralisirt und mit Silbernitrat vermischt, so erfolgt sofort Reduction, und Silber scheidet sich in Form eines grauen Pulvers ab, ebenfalls wird Kupferoxyd zu Oxydul reducirt, wenn man die Säure zu einer Lösung von weinsaurem Kupferoxyd in Kali bringt und erwärmt. Ueberhaupt ist die Veränderlichkeit der Säure sehr gross, vorzüglich in Berührung mit Basen. Es ist mir deshalb noch nicht gelungen, Salze von constanter Zusammensetzung darzustellen.

Wird die bei 100° getrocknete Säure weiter in einem Glasröhrchen erhitzt, so beobachtet man bei 130° Anfang von Sublimation, bei 135° wird sie weich und bei 144° fängt sie an den Rändern an zu schmelzen, ein wirkliches Zerfliessen findet aber erst bei 148° statt. Ein ganz ähnliches Verhalten zeigt auch die lufttrockene Säure, nur nimmt man bei dieser schon einige Grade über 100° das sonst erst bei 135° stattfindende Erweichen wahr. Beim Verbrennen auf Platinblech entwickelt die Isopinsäure denselben angenehmen Geruch wie die Opinsäure.

Opinsäure und Isopinsäure haben also den gleichen oder doch nahezu gleichen Schmelzpunkt. Dies führte mich zu der Vermuthung, dass beide Säuren in einander übergehen könnten, und ich prüfte deshalb die einige Zeit geschmolzenen Säuren auf ihr Verhalten gegen Eisenchlorid. Dabei stellte es sich heraus, dass die Lösung der geschmolzenen Opinsäure lila gefärbt wird, ebenso wie die nicht geschmolzene Säure; die der geschmolzenen Isopinsäure dagegen wird durch Eisenchlorid nicht mehr blau, aber ebensowenig lila, sondern rein grün. Daraus ergibt sich allerdings, dass die Isopinsäure beim längeren Schmelzen eine Veränderung erleidet, vielleicht unter Abspaltung von Kohlensäure; eine Umwandlung in Opinsäure findet dagegen nicht statt.

Ueberblicken wir die Resultate der vorliegenden Untersuchung und vergleichen wir zunächst die Salze der Jods-salicylsäuren mit denen der isomeren Jodparaoxybenzoësäuren, so stossen wir auf grosse und auffallende Verschiedenheiten. Nicht allein zeigen die jodparaoxybenzoësauren Salze fast durchweg einen grösseren Krystallwassergehalt wie die entsprechenden jods-salicylsauren Salze, sondern wir treffen auf einen viel wesentlicheren Unterschied bei Vergleichung der basischen Eigenschaften jener Säuren.

Monojods-salicylsäure und Dijods-salicylsäure vermögen nur 1 Aeq. Kohlensäure aus den Carbonaten auszutreiben und bilden durch Vertretung eines Wasserstoffatoms durch basenbildende Metalle völlig neutral reagirende Salze, während durch Vertretung zweier Wasserstoffatome basische, stark alkalisch reagirende Salze entstehen. Die jodirten Säuren besitzen also noch ganz den Charakter der Salicylsäure von der sie abstammen, sie sind zweiatomige einbasische Säuren.

Monojodparaoxybenzoësäure und Dijodparaoxybenzoësäure sind dagegen nach den Untersuchungen von Peltzer*) deutlich ausgesprochene zweibasische Säuren, sie können 2 Aeq. (1 Mol.) Kohlensäure aus den Carbonaten austreiben und nach Peltzer's Angabe bei dem Natronsalz der Mono-

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 146, 287.

jodparaoxybenzoësäure reagiren die Salze erst dann neutral, wenn zwei Wasserstoffatome durch basenbildende Metalle vertreten sind, während bei Vertretung von nur einem Wasserstoffatom sauer reagirende Salze resultiren.

Diese höchst auffallende Verschiedenheit darf nicht ausser Acht gelassen werden, wenn man die chemische Constitution der isomeren Salicylsäure und Paraoxybenzoësäure zu erklären sucht; ehe dieses aber mit Erfolg geschehen kann, scheint mir eine Untersuchung und Vergleichung der von der Oxybenzoësäure sich ableitenden jodirten Säuren unerlässlich zu sein.

Es hat sich ferner aus der vorliegenden Untersuchung herausgestellt, dass Hypogallussäure und Oxysalicylsäure nicht nur nicht identisch, sondern nicht einmal isomer sind. Demnach kennen wir aus der Reihe der Dioxybenzoësäuren gegenwärtig nur zwei, Oxysalicylsäure und Protocatechusäure (Dioxybenzoësäure, Carbohydrochinonsäure).

Was die Hypogallussäure anbetrifft, so tritt dieselbe in zwei Modificationen auf, die ich Opinsäure und Isopinsäure genannt habe, nachdem es sich herausgestellt hatte, dass die Beziehungen, welche Matthiessen und Foster zwischen dieser Säure und der Gallussäure vermutheten, nicht vorhanden sind. Opinsäure und Isopinsäure enthalten 1 At. Wasserstoff weniger als die Oxysalicylsäure und es ergab sich daraus die Formel: $C_{14}H_{10}O_8$. Wahrscheinlich werden diese Säuren in derselben Beziehung zum Diphenyl stehen, wie die Oxysalicylsäure und Protocatechusäure zum Benzol. Um hierüber Klarheit zu erlangen, ist zunächst das Studium der Salze und der einfacheren Spaltungsproducte jener Säuren unerlässlich. Ich hoffe, dass es mir meine Zeit erlauben wird, die Untersuchung bald nach dieser Richtung vervollständigen zu können.
