

Über directe Einführung von Carboxylgruppen in Phenole und aromatische Säuren.

(Mittheilungen aus dem chem. Laboratorium der Universität Innsbruck.

IV. Verhalten von Hydrochinon gegen doppelt kohlen-saures Kali.

Von C. Senhofer und F. Sarlay.

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Juni 1881.)

Zur Zeit des Erscheinens der früheren drei Abhandlungen war kein anderer Weg zur Synthese der Oxysalicylsäure bekannt als die Einführung einer Hydroxylgruppe in Salicylsäure. Nachdem hiebei schon die Darstellung und Reinigung der Zwischenproducte ziemlich umständlich und meist mit grossem Materialverlust verbunden ist, so schien es trotz der ausserordentlich leichten Beschaffung der Salicylsäure nicht unlohnend, den Aufbau der Oxysalicylsäure durch Einführung einer Carboxylgruppe in das Hydrochinon zu versuchen, da ja auch das Hydrochinon nach der bewährten Darstellungsmethode von Nietzki leicht in grösseren Quantitäten zu beschaffen ist, vor Allem aber, weil nach der herrschenden Theorie bei der angedeuteten Darstellungsmethode die Bildung mehrerer isomerer Dioxybenzoesäuren nicht anzunehmen ist und leichter ein reines Präparat zu erwarten stand.

Während wir noch mit den Vorversuchen zur Durchführung der Reaction beschäftigt waren, hat Hantzsch (Journ. f. prakt. Chemie, Bd. 22, S. 460) Oxysalicylsäure aus Paraoxyphenetol durch das Zwischenglied des Äthylparaoxysalicylaldehyds dargestellt. Wenn wir dieselben doch noch fortsetzten, so lag der Grund zum Theile darin, dass wir eine directe Synthese anstrebten, zum Theile aber darin, dass die Möglichkeit geboten

schien, eine bessere Ausbeute an Oxysalicylsäure zu erhalten, als sich bei den bisher bekannten Darstellungsmethoden ergab. Hantzsch erhält zwar 40 — 45 Procent der theoretischen Ausbeute an Äthylparaoxysalicylaldehyd und führt diesen in die entsprechende Säure über. Das Ausgangsmaterial ist aber ziemlich langwierig zu beschaffen und entzieht sich, sofern es nicht in die Reaction eintritt, durch Verharzung der abermaligen Benützung.

Durch das Verhalten des Resoreins, des Orcins und der Pyrogallussäure gegen kohlensaures Ammon schien uns der Weg vorgezeichnet, auch Hydrochinon in Oxysalicylsäure überzuführen.

In einer Reihe von Vorversuchen konnten wir aber nur constatiren, dass durch die Einwirkung von kohlensaurem Ammon auf Hydrochinon bei den verschiedensten Temperaturen entweder gar keine Säure oder eine so geringe Menge einer solchen sich bildet, dass selbst die Reinigung und der Nachweis der qualitativen Eigenschaften kaum thunlich erschien. Günstiger war das Ergebniss, als wir an Stelle des kohlensauren Ammons doppelt kohlensaures Kali zur Reaction verwendeten. Wir blieben nach mehreren Abänderungsversuchen dabei stehen, auf 1 Theil Hydrochinon die vierfache Menge doppelt kohlensauren Kalis und gleich viel Wasser einwirken zu lassen, und zwar unter denselben Modalitäten, wie solche für die Bildung der Paraorsellinsäure in diesen Berichten Bd. LXXXI, Abth. II, März-Heft, angegeben sind. Beim Öffnen des Digestors ist ein nicht sehr bedeutender Druck zu bemerken, der Inhalt desselben ist röthlich, dunkelt aber an der Luft sehr rasch nach, mitunter kam es vor, dass die Färbung dabei eine intensiv dunkelblaue wurde.

Um diese Zersetzung hintanzuhalten, trennt man die Flüssigkeit von dem auskrystallisirten doppelt kohlensauren Kali möglichst rasch und wäscht das letztere mit ausgekochtem warmen Wasser bis zum Farbloswerden. Die vereinigten Filtrate werden nach dem Erkalten sogleich mit Äther erschöpft, hierauf mit Schwefelsäure stark angesäuert und abermals mit Äther behandelt. Der erste ätherische Auszug liefert beim Abdestilliren eine bedeutende Menge einer braunen krystallinischen Substanz, die sich als unverändertes Hydrochinon erwies und durch öfteres

Umkrystallisiren aus Wasser, das etwas schweflige Säure enthält, genügend rein zur Wiederholung der Reaction erhalten werden kann.

Der Ätherauszug, der durch Behandlung der angesäuerten wässerigen Lösung erhalten worden war, hinterlässt beim Destilliren eine fast schwarze Masse, welche sich zwar aus Wasser in wohl ausgebildeten Krystallen ausscheidet, aber auch bei Behandlung mit Thierkohle und bei oftmaligem Umkrystallisiren ganz dunkel bleibt. Erst eine wiederholte Behandlung der von neuem im Wasser aufgenommenen Substanz mit neutralem, essigsauren Bleioxyd, wobei das erstmal ein in minimaler Menge gebildeter Niederschlag durch das Filter entfernt wurde und die jedesmalige Ausscheidung des Bleies durch Schwefelwasserstoff, liefert eine ziemlich hellgelb gefärbte Flüssigkeit, aus der fast farblose, harte Krystallnadeln sich abscheiden.

Die lufttrockenen Krystalle verloren bei 100° nichts an Gewicht und gaben bei der Analyse folgende Zahlen:

Berechnet für	Gefunden	
Dioxybenzoesäure	I	II
C 54.54	54.49	54.47
H 3.90	4.24	4.21

Die Verbindung war demnach eine Dioxybenzoesäure. Die qualitative Prüfung ihrer Eigenschaften liess sie entschieden als Oxysalicylsäure erkennen.

Die Substanz schmilzt bei 197°, die wässerige Lösung derselben gibt mit essigsaurem Bleioxyd keine Fällung, mit Eisenchlorid eine intensiv blaue Färbung, welche oft erst nach wochenlangem Stehen verblasste. Diese blaue Farbenreaction geht auf Zusatz einer sehr verdünnten Lösung von doppelt kohlensaurem Natron oder Kali in eine violette, auf weiteren Zusatz in eine rothe über. Mit Silber- und Kupferoxyd in alkalischer Lösung bringt die Säure Reductionen hervor. In Äther, Alkohol und warmen Wasser löst sich die Verbindung leicht, etwas weniger in kaltem, sowie in sehr verdünnter Schwefelsäure und Salzsäure. Beim Destilliren der Säure mit Bimsstein entsteht wieder Hydrochinon vom Schmelzpunkte 169°, das durch essigsaures Bleioxyd keinen Gehalt an Brenzcatechin erkennen lässt.

Die Ausbeute an Oxysalicylsäure war bei den einzelnen Darstellungen eine ziemlich schwankende. In der Mehrzahl der Fälle betrug sie circa 10 Procent des zur Reaction verwendeten Hydrochinons, stieg aber auch manchmal, ohne dass die Ursache ermittelt werden konnte, auf 20—25 Procent.

Wir versuchten zuerst durch Erhöhung des Druckes eine vermehrte Säurebildung zu bewirken, indem wir saures schwefelsaures Kali dem doppelt kohlensaurem Kali zusetzten; jedoch ohne Erfolg. Ausgehend von der Ansicht, dass vielleicht die leichte Veränderlichkeit des Hydrochinons in alkalischer Lösung durch Oxydation die Ursache der meist geringen Ausbeute sei, suchten wir diese durch Zugabe von Reductionsmitteln zu vermehren. So wurden Schwefelammonium, arsenige Säure, Zinnfolie, Zinnchlorür und schwefligsaures Kali der Beschickung des Digestors beigegeben.

Alle Reductionsmittel hatten die Wirkung, dass sowohl die gebildete Oxysalicylsäure als das unveränderte Hydrochinon aus den Ätherauszügen weniger gefärbt zurückblieb. Bei der Verwendung von Zinnchlorür war die Oxysalicylsäure schon nach einmaligen Umkrystallisiren aus Wasser analysenrein.

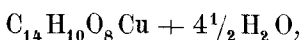
In Bezug auf die Ausbeute bewährte sich der Zusatz von schwefligsaurem Kali am besten, da hiebei durchschnittlich 20—25, in einzelnen Fällen auch 30 Procent Säure sich bildeten, während das Hydrochinon, das nicht in die Reaction eingetreten war, fast quantitativ wieder erhalten wurde und ohne weitere Reinigung zur neuen Beschickung des Digestors verwendet werden konnte. Um die Säure farblos zu erhalten, schien es uns bequemer und vortheilhafter, das Rohproduct nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser mit Thierkohle gemengt, im Extractionsapparate mit Toluol zu behandeln. Die Lösung erfolgt langsam, die ersten Ausscheidungen werden aber fast vollkommen farblos, für die späteren genügt eine einzige Behandlung der wässrigen Lösung mit essigsaurem Bleioxyd und nachträgliche Entfernung des Bleies durch Schwefelwasserstoff zur Erzielung eines reinen Präparates.

Durch die soeben angeführten Versuche hatten wir uns eine grössere Menge Oxysalicylsäure dargestellt, und da unseres Wissens nur zwei Salze derselben dem äusseren Ansehen nach

beschrieben sind, verwendeten wir einen Theil derselben zur Darstellung einiger Salze und geben im Nachfolgenden die wichtigsten Eigenschaften und Zusammensetzung derselben:

Kupfersalz. Dargestellt durch Versetzen der wässrigen Lösung des neutralen Ammonsalzes mit Kupfervitriol bei mässiger Wärme. Beim Erkalten scheiden sich lange Nadeln aus, die meist concentrisch gruppiert erscheinen. Diese wurden abfiltrirt und aus warmen Wasser umkrystallisirt.

Das Salz entspricht lufttrocken der Formel:



im Wasserbade entweichen $4\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser:

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_8\text{Cu} + 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	Gefunden
4H ₂ O 15·99	15·88

Das bei 100° getrocknete Salz gab bei der Analyse:

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_8\text{Cu} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	Gefunden
C 44·40	44·68
H 2·90	3·16
Cu 16·75	16·96

Bleisalz. Erhalten durch Kochen einer sehr verdünnten wässrigen Lösung der Oxysalicylsäure mit geschlämmten kohlen-sauren Bleioxyd. Das Salz krystallisirt beim Erkalten des Filtrates in verworrenen Aggregaten von feinen wohlausgebildeten Nadeln aus, welche in kaltem Wasser schwer löslich sind.

Das lufttrockene Salz verlor bei 100° nichts an Gewicht und gab so getrocknet bei der Analyse:

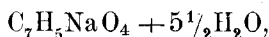
$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_8\text{Pb} + 2\text{H}_2\text{O}$	Gefunden
C 31·64	31·54
H 2·26	2·43
Pb 38·98	38·87

Bei 150° getrocknet, entweicht das Krystallwasser:

Berechnet	Gefunden
H ₂ O 6·56	6·24

Natronsalt. Dargestellt durch vorsichtiges Neutralisiren der freien Säure mit Ätznatron. Es scheidet sich erst aus sehr concentrirter Lösung in grossen flachen Prismen aus.

Das Salz entspricht lufttrocken der Formel:



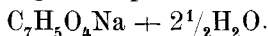
5 Mol. Krystallwasser verliert es bei 100°

	Berechnet	Gefunden
5 H ₂ O	32·73	32·49

Bei 100° getrocknet, gab es analysirt:

<u>C₇H₅O₄Na + 1/2H₂O</u>	Gefunden
C	45·27
H	3·36
Na	12·66

Die Verbindung verwittert sehr leicht an der Luft. Nach mehrwöchentlichem Liegen entsprach sie der Formel:



	Berechnet	Gefunden
2 H ₂ O	16·29	16·39

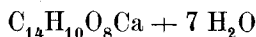
Kalksalt. Dieses wurde erhalten durch Übersättigen von kohlensaurem Kalk mit freier Säure und Fortnehmen des Säureüberschusses durch wiederholte Behandlung mit Äther. Beim Einengen der wässerigen Lösung im Vacuum scheidet sich das Salz in grossen, wohlausgebildeten Prismen aus. Concentrirt man die Lösung auf dem Wasserbade genügend, so erhält man die Verbindung in feinen glänzenden Nadeln. In beiden Fällen verwittert das Salz sehr leicht.

Bei 160° getrocknet, gab es:

<u>C₁₄H₁₀O₈Ca</u>	Gefunden
Ca	11·61

Die lufttrockene Substanz verlor, wie oben getrocknet, 26·00 Procent Krystallwasser. Am nächsten entspricht diesem

Verlust ein Krystallwassergehalt von 7 Mol., da der Formel



26.69 Procent entsprechen. Die Eigenschaft des Salzes, sehr leicht zu verwittern, mag die Differenz genügend erklären.

Kalisalz. Dargestellt wie das Natronsalz, krystallisirt im Vacuum in grossen, gut ausgebildeten Prismen aus, welche im Wasser leicht, in Alkohol kaum löslich sind. An der Luft verwittern sie nicht.

Das bei 160° getrocknete Salz gab analysirt:

$\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_4\text{K}$	Gefunden
K 20.31	20.27

Das lufttrockene Salz verlor bei 160°:

$\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_4\text{K} + \text{H}_2\text{O}$	Gefunden
H_2O 8.57	8.65

Den Rest der Oxysalicylsäure, der uns noch zur Verfügung stand, verwendeten wir, um die Darstellung eines Sulfosubstitutionsproductes zu versuchen. Durch concentrirte Schwefelsäure wird Oxysalicylsäure in der Wärme leicht gelöst, bei Behandlung der mit Wasser verdünnten Lösung mit Äther, geht die Säure jedoch unverändert in den letzteren über. Verwendet man an Stelle der gewöhnlichen Schwefelsäure Vitriolöl, so wird zwar ein Theil der Säure in Äther unlöslich, die weitaus überwiegende Menge bleibt wiederum unverändert. Setzt man aber zur Lösung von 1 Theil Oxysalicylsäure in 5 Theilen concentrirter Schwefelsäure 1 Theil Phosphorsäureanhydrid zu, erwärmt durch längere Zeit auf 130° und verdünnt hierauf nach dem Erkalten mit Wasser, so nimmt Äther nur noch geringe Mengen von Oxysalicylsäure auf und die wässrige Flüssigkeit enthält neben Schwefel- und Phosphorsäure eine Sulfooxysalicylsäure.

Zur Trennung wurde diese saure Lösung in der Kälte so lange mit geschlammten kohlensauen Baryt versetzt, bis die Kohlensäureentwicklung nachgelassen hatte, hierauf zum Kochen erhitzt und rasch filtrirt. Der Filtrückstand wurde nochmals mit kochendem Wasser ausgelaugt.

Beim Einengen der vereinigten Filtrate scheidet sich ein Barytsalz aus, das mit freiem Auge kaum als krystallinisch zu erkennen ist, unter dem Mikroskope aber aus gut ausgebildeten Krystallblättchen besteht. Da diese Verbindung wegen ihrer Schwerlöslichkeit (ausgeschieden löst sie sich nicht mehr in der Wassermenge, in der sie früher gelöst war) in Wasser nicht durch Umkrystallisiren gereinigt werden konnte, wurde sie in einer geringen Menge warmer, sehr verdünnter Chlorwasserstoffsäure aufgenommen.

Beim Erkalten der Lösung krystallisirte hiebei ein saures Barytsalz in feinen, harten Nadeln aus, welche häufig gekrümmt erscheinen, und durch Umkrystallisiren aus Wasser von den anhaftenden Chlorverbindungen befreit werden mussten. Dieses Umkrystallisiren bietet einige Schwierigkeiten, da das saure Salz durch heisses Wasser zum Theile in die schwerer lösliche neutrale Verbindung und freie Säure zerlegt wird. Am besten konnte es noch dadurch bewerkstelligt werden, dass man die Krystallnadeln in einem Kolben mit wenig heissem Wasser kurze Zeit schüttelte und hierauf rasch filtrirte. Solange beim Erkalten des Filtrates eine deutlich krystallinische Auscheidung erfolgt, kann die Behandlung des Filtrerrückstandes mit heissem Wasser fortgesetzt werden. Den ungelösten Rest, das rückgebildete neutrale Barytsalz, verwandelt man zum Schluss durch Zugabe von Chlorwasserstoffsäure wieder in das saure Salz.

Die ausgeschiedenen Krystallnadeln sind hart und glänzend, ihre Lösung im Wasser reagirt stark sauer und wird durch Eisenchlorid prachtvoll blau gefärbt.

Die Verbindung wurde, bei 130° getrocknet, analysirt:

$C_{14}H_{10}S_2O_{14}Ba + H_2O$	Gefunden
C 27·05	27·13
H 1·93	2·12
Ba 22·06	21·86
S 10·31	10·09

Die lufttrockene Substanz verlor bei 130° getrocknet:

$C_{14}H_{10}S_2O_{14}Ba + 8\frac{1}{2}H_2O$	Gefunden
$7\frac{1}{2} H_2O$ 17·86	17·62

Sie ist demnach das saure Barytsalz einer Sulfooxysalicylsäure, das bei 130° noch 1 Mol. Krystallwasser zurtückhält.

Das neutrale Barytsalz kann aus der vorigen Verbindung dadurch dargestellt werden, dass man die wässrige Lösung derselben bei Siedhitze vorsichtig so lange mit frisch gefällten, kohlensaurem Baryt versetzt, bis die Flüssigkeit nur noch schwach sauer reagirt und die hiebei sich bildende Ausscheidung, welche aus mikroskopischen vierseitigen Krystallblättchen besteht, am Filter sammelt und auswäscht.

Das bei 130° getrocknete Salz gab bei der Analyse:

$C_7H_4SO_7Ba + \frac{1}{2}H_2O$	Gefunden
C 22·22	22·43
H 1·32	1·42
Ba 36·24	36·06

Die lufttrockene Substanz verlor bei 130°:

$C_7H_4SO_7Ba + 2H_2O$	Gefunden
$1\frac{1}{2} H_2O$ 6·67	6·85

Bleisalz. Erwärmt man eines der obigen Barytsalze mit so viel sehr verdünnter Schwefelsäure, dass diese ausreicht um allen Baryt zu binden und erhitzt nachträglich unter Zugabe eines Überschusses von kohlensaurem Blei, so scheidet sich beim Erkalten aus dem Filtrate ein undeutlich krystallinisches Pulver aus, das unter dem Mikroskope aus kurzen Säulen besteht und der Formel $C_7H_4SO_7Pb + 2 H_2O$ entspricht. In kaltem wie in warmem Wasser ist es schwer löslich.

Lufttrocken verlor das Salz bei 130°:

$C_7H_4SO_7Pb + 2H_2O$	Gefunden
H_2O 3·79	4·07

Die bei 130° getrocknete Verbindung gab bei der Analyse:

$C_7H_4SO_7Pb + H_2O$	Gefunden
C 18·38	18·11
H 1·31	1·46
Pb 45·30	45·62

Kalisalz. Zersetzt man die wässrige Lösung des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff und engt das mit Ätzkali neutralisirte

Filtrat ein, so scheiden sich beim Erkalten kleine vierseitige Prismen aus, welche luftbeständig sind und sich in kaltem Wasser nicht sehr leicht lösen.

Die Verbindung entspricht der Formel: $C_7H_4SO_7K_2 + H_2O$. Das bei 150° getrocknete Salz gab bei der Analyse:

$C_7H_4SO_7K_2$	Gefunden
C 27·10	27·32
H 1·29	1·49
K 25·16	24·92

Die lufttrockene Verbindung verlor bei 150° :

$C_7H_4SO_7K_2 + H_2O$	Gefunden
H_2O 5·49	5·58

Wir haben versucht, die freie Säure der besprochenen Salze durch Zersetzung des Bleisalzes mittelst Schwefelwasserstoff darzustellen. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit hinterlässt beim Verdampfen farblose oder schwach gelb gefärbte Krystallnadeln, welche aber immer, selbst wenn das Einengen im Vacuum über Schwefelsäure erfolgt war, einen kleinen Gehalt an Schwefelsäure nachweisen liessen. Offenbar stammt diese Verunreinigung von einer theilweisen Zersetzung der freien Säure her und wir mussten von einer Analyse derselben absehen. Sobald wir uns eine grössere Menge des Kalisalzes dieser Säure dargestellt haben, wollen wir versuchen, ob es nicht gelingt, die Sulfogruppe durch schmelzendes Kali oder Natron durch die Hydroxylgruppe zu ersetzen, um dabei zu einer Trioxycarbonsäure, oder wenn gleichzeitig die Carboxylgruppe ausgelöst wird, zu einem Trihydroxybenzol zu gelangen.