

gehalt rasch zu. (Für Fraction 73—74° gefunden 56 % Cl, für Fraction 71—72° 70 % Cl.) Die Fraction 60—65° gab auf die Formel für Chloroform stimmende Zahlen.

Um nun die höher chlorirten Produkte der Einwirkung des Chlorkalks auf Alkohol aus den gleichzeitig auftretenden niedriger chlorirten Produkten darzustellen, wurde reines Monochloracetal der Einwirkung des Chlorkalks unterworfen. Nach ca. 1½ stündigem Stehen trat wieder Selbsterwärmung und Selbstdestillation ein; das Destillat bestand etwa zur Hälfte aus unverändertem Monochloracetal, es fand sich darin aber auch ein niedriges, zwischen 70—80° siedendes Produkt, anscheinend derselbe Körper, der von 77—78° Sp. oben als gechlorter Methyläthyläther angesprochen ist, und ein höher zwischen 180—190° siedendes Produkt, anscheinend wieder Dichloracetal.

Wir hoffen<sup>1)</sup> nun durch genaueres Studium dieser Reactionen den für den Chloroformprocess so charakteristischen Uebergang von der Aethyl- zur Methylreihe schrittweise verfolgen zu können, vor Allem aber auch durch nach geeigneten Gesichtspunkten auszuführende Versuchsreihen uns darüber Aufklärung verschaffen zu können, welche Rolle der Wasserzusatz bei dem Chloroformprocesse spielt.

Dresden, analyt.-chem. Laborat. des Polytechnikums.

## Vortheilhafte Darstellung der Phenolglycolsäure und über die Pyrogallotriglycolsäure;

von

Piero Giacosa.

Werden Phenol und Monochloressigsäure in äquivalenten Mengen auf dem Wasserbade bis zum Schmelzen erwärmt, und hierauf (auf je ein Gewichtstheil Phenol) mit 4 Gewichts-

---

<sup>1)</sup> Diese Versuchsreihe wurde von mir unternommen, später aber von Dr. Goldberg allein fortgesetzt, der auch die Arbeit für sich zu Ende führen wird.

R. Schmitt.

theilen Natronlauge (spec. Gewicht 1,3) allmählich unter Umrühren versetzt, so findet eine heftige Reaction statt. Die Flüssigkeit kommt in's Sieden, und vor dem Erkalten erstarrt sie zu einem Krystallbrei, welcher das Natronsalz der von Heintz entdeckten Phenolglycolsäure (Phenyloxacetsäure)  $C_8H_8O_3 = C_6H_5O-CH_2-COOH$  ist. Heintz<sup>1)</sup> erhielt diese Verbindung durch längeres Erhitzen von Phenolnatrium mit Monochloressigsäure auf 150°. Das erhaltene Produkt wurde in Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert, und die anfangs als braune, öartige Flüssigkeit ausgefallte Phenolglycolsäure durch wiederholtes Umkrystallisiren aus lauwarmem Wasser gereinigt. Wie man sieht, ist das umständliche Verfahren von Heintz entbehrlich. Die Phenolglycolsäure wird in reichlicher Menge gewonnen, wenn das als Krystallbrei erhaltene Natronsalz auf dem Filter mittelst des Aspirators möglichst von der Lauge befreit, zwischen Fließpapier abgepresst, sodann der Krystallkuchen in Wasser gelöst und mit Salzsäure zersetzt wird. Die Phenolglycolsäure scheidet sich anfangs ölig ab, das Oel erstarrt aber bald krystallinisch. Schon nach einmaligem Umkrystallisiren aus lauwarmem Wasser ist die Säure vollkommen rein. Eine Kohlenwasserstoffbestimmung der über  $SO_4H_2$  getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

0,1866 Grm. der Substanz gaben 0,4352 Grm.  $CO_2$  und 0,0941 Grm.  $H_2O$  oder 63,07 % C und 5,60 % H. Die Formel  $C_8H_8O_3$  verlangt 63,15 % C und 5,26 % H.

Durch Auflösen der Säure in überschüssiger, heisser Kalilauge wurde beim Erkalten das in Nadeln krystallisirende, in Wasser leicht lösliche Kalisalz erhalten.

0,2568 Grm. dieses bei 110° getrockneten Salzes gaben 0,1171 Grm.  $SO_4K_2$  oder 20,52 % K. Die Formel  $C_8H_7KO_3$  verlangt 20,58 % K.

Die wässrige Lösung der Phenolglycolsäure mit Bromwasser bis zur Gelbfärbung versetzt, giebt einen weissen krystallinischen Niederschlag, welcher, einer Brombestimmung zufolge, die Monobromphenylglycolsäure  $= C_6H_4BrO-CH_2-CO_2H$  ist.

---

<sup>1)</sup> Pogg. Ann. 109, 489.

# 398 Giacosa: Darstellung der Phenolglycolsäure etc.

0,1986 Grm. der zweimal aus heissem Wasser umkrystallisirten und über  $\text{SO}_4\text{H}_2$  getrockneten Substanz gaben 0,1595 Grm.  $\text{AgBr}$  = 0,0678 Grm. Br.

Berechnet.

34,63 %

Gefunden.

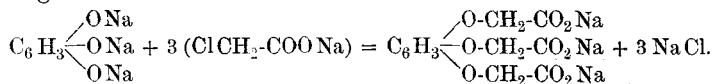
34,17 %

Ich habe gefunden, dass auf gleiche Weise, wie die Phenolglycolsäure aus Phenol und Chloressigsäure, durch Erwärmen mit Natronlauge entsteht, ebenso aus anderen Phenolen die entsprechenden Glycolsäuren erhalten werden können.

Eine vorläufige Mittheilung von Fritzsche<sup>1)</sup>, welcher eine ausführliche Untersuchung der Phenolglycolsäure ankündigt, veranlasst mich, sowohl die Untersuchung dieser Säure, als auch die weitere Verfolgung der Reaction aufzugeben. Ich möchte nur hier über die mit Pyrogallol angestellten Versuche berichten, welche ich noch vor der Ankündigung Fritzsche's unternommen habe.

Werden 12 Gewichtstheile Pyrogallol mit 30 Theilen Monochloressigsäure, also im Aequivalentverhältnisse wie 1:3, in einem offenen Kolben auf dem Sandbade geschmolzen, sodann allmählich mit 200 Gewichtstheilen Natronlauge (spec. Gew. 1,3) versetzt und so lange gekocht, bis die Flüssigkeit unter Ausscheidung von Kochsalz zu stossen beginnt, so erhält man eine neue krystallinische Säure, welche ich ihrer Zusammensetzung entsprechend als Pyrogallotriglycolsäure bezeichnen will. Nach dem Erkalten der alkalischen Lösung wird die neue Säure durch so langes Zusetzen von verdünnter Salzsäure erhalten, bis die Reaction stark sauer geworden ist. Es scheiden sich in reichlicher Menge Krystallnadeln aus, die abfiltrirt und zwischen Fliesspapier getrocknet werden. Durch wiederholtes Umkrystallisiren, anfangs aus verdünnter Salzsäure, sodann aus heissem Wasser, wird die Säure aschefrei und völlig rein erhalten.

Die Elementaranalyse der freien Säure und ihrer Salze zeigten, dass ihr die empirische Zusammensetzung  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_9$  zukommt. Diese Formel zeigt, dass alle drei Hydroxylwasserstoffe des Pyrogallols durch die Glycolsäuregruppe  $\text{CH}_2\text{-CO}_2\text{H}$  ersetzt sind. Die Reaction verläuft also nach folgendem Schema:



0,2295 Grm. der über  $\text{SO}_4\text{H}_2$  getrockneten Substanz gaben 0,0883 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$  und 0,4040 Grm.  $\text{CO}_2$ .

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 19, 33.

Versuch.	Berechnet.
C = 48,00 %	C <sub>12</sub> = 48,0 %
H = 4,27 „	H <sub>12</sub> = 4,0 „
	O <sub>9</sub> = 48,0 „

Die Pyrogallotriglycolsäure ist in heissem Wasser sehr leicht löslich, weniger in kaltem. Bei 14,5° wird 1 Theil Säure von 75,5 Theilen Wasser gelöst. Aus heisser wässriger Lösung langsam abgekühlt, krystallisirt sie in langen, weissen, rhombischen Nadeln. Im Capillarröhrchen schmilzt sie bei 198°. Die Pyrogallotriglycolsäure ist dreibasisch. Wird die Säure in wenig überschüssiger Kalilauge gelöst und der Lösung Alkohol zugesetzt, so krystallisirt in schönen weissen Nadeln ein basisches Salz aus, das in Wasser zerfliesslich, dagegen in absolutem Alkohol unlöslich ist. Das aus verdünntem Alkohol, unter Zusatz einiger Tropfen Kalilauge, drei Mal umkrystallisirte Salz wurde anfangs über Schwefelsäure, sodann im Luftbade bei 110° bis zum constanten Gewicht getrocknet.

0,258 Grm. des Salzes gaben 0,1602 Grm. SO<sub>4</sub>K<sub>2</sub> = 28,1 % K.

Die Formel C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>O<sub>9</sub>K<sub>3</sub> verlangt 28,33 % K.

Wird das basische Salz in Wasser gelöst und mit Essigsäure versetzt, so fällt krystallinisch ein in kaltem Wasser nur wenig lösliches saures Salz von der Zusammensetzung C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>O<sub>9</sub>K + H<sub>2</sub>O aus. Das Krystallwasser entweicht erst bei 110° im Luftbade. Die Analysen des über SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> getrockneten Salzes lieferten folgende Zahlen:

0,4476 Grm. des Salzes verloren im Luftbade bei 110° 0,0211 Grm. H<sub>2</sub>O = 4,71 %. Die obige Formel verlangt 5,05 % H<sub>2</sub>O. Sodann 0,2187 Grm. des wasserfreien Salzes mit SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> gegläht, hinterliessen 0,0566 Grm. SO<sub>4</sub>K<sub>2</sub> = 11,6 % K. Die Formel C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>O<sub>9</sub>K verlangt 11,5 % K.

Nencki's Laboratorium in Bern.

## Zur Kenntniss des Cyanamids;

vorläufige Mittheilung

von

**Gustav Praetorius-Seidler.**

Analog der Erlenmeyer'schen Synthese<sup>1)</sup> des salzsauen Guanidins aus Cyanamid und Salmiak, habe ich das salzsaure Oxyguanidin aus salzsaurem Hydroxylamin und Cyanamid darzustellen versucht.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. **146**, 258.