

Über den Einfluß verschiedener Substituenten auf die Haftfestigkeit der Karboxylgruppen in substituierten aromatischen Säuren

Einfluß einer zweiten Karboxylgruppe und relative Wirkung von Chlor und Brom

Von

Franz Hemmelmayr d. Ä. und Thea Meyer.

Aus dem chemischen Laboratorium der Landesoberrealschule in Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Mai 1925)

In Fortführung der Versuche, die der eine von uns vor einiger Zeit veröffentlicht hat¹, wurde zunächst der Einfluß festgestellt, den eine zweite Karboxylgruppe in verschiedener relativer Stellung zur ersten auf die Fähigkeit der Abspaltung von Kohlendioxyd beim Erhitzen mit Wasser oder Anilin ausübt.

Die Versuchsanordnung war dabei die gleiche wie sie seinerzeit ausführlich beschrieben wurde²; die Kochdauer betrug stets eine Stunde.

Da die in Betracht kommenden substituierten Phtalsäuren in Wasser auch in der Hitze schwer löslich sind, war zu vermuten, daß die Kohlendioxydabspaltung beim Kochen mit Wasser³ keine einwandfreien Schlüsse zulassen würde und es wurde deshalb Anilin als Lösungsmittel benützt.

Wie schon früher beobachtet wurde, wird beim Kochen mit Anilin unter sonst gleichen Verhältnissen relativ mehr Kohlendioxyd abgespalten als beim Kochen mit Wasser, so daß von zwei substituierten Benzoesäuren diejenige, die beim Kochen mit Wasser leichter Kohlendioxyd abspaltet, dies auch beim Kochen mit Anilin tut.

Bevor auf die Besprechung der einzelnen Resultate eingegangen werden soll, seien die entsprechenden experimentellen Ergebnisse der Übersicht wegen in einer Tabelle wiedergegeben.

Der Vergleich der angeführten Fälle ergibt zunächst, daß die Einführung der zweiten Karboxylgruppe in die Brenzkatechinoxycarbonsäure wie auch in die Gentisinsäure festigend gewirkt hat. In beiden Fällen stehen die Karboxylgruppen in para-Stellung zueinander, während die relative Stellung der beiden Hydroxylgruppen zu den Karboxylgruppen die gleiche ist (ein OH in ortho-, das

¹ Hemmelmayr, Monatshefte f. Chemie, XXXIV, 365.

² Hemmelmayr, Monatshefte f. Chemie, XXXIV, 368.

³ Dies wurde übrigens auch durch besondere Versuche bestätigt.

Tabelle 1.

Name der Säure	Konstitution CO ₂ H OH OH CO ₂ H	Verwendete Säuremenge g	Bei einstündigem Erhitzen abgespaltenes CO ₂	Abgespaltenes CO ₂ in Prozenten des in CO ₂ H- Gruppen enthaltenen	
				Beim Kochen mit 50 cm ³ Wasser	Beim Kochen mit 50 cm ³ Anilin
α-Resorcylsäure.	1 3	1·1990	0	0	0
β-Resorcylsäure..	1 4 —	0·8382	0·1176	49	—
		1·0100	0·2749	—	95
γ-Resorcylsäure.	1 6	0·6189	0·0637	36	
Gentisi	1 —	1·2053	0·1136	—	33
Brenzkatechin- <i>o</i> -carbonsäure	1 3	0·6313	0·1606	—	89
α-Resodicarbonsäure.	1 6 3	0·9853	0·0341	7·8	
		0·8585	0·3823		100
β-Resodicarbonsäure.	1 3	0·9943	0·0177		—
		0·9453	0·2006	—	48
Hydrochinoncarbonsäure	1 2 4	0·9882	0·0606		14
Brenzkatechin- <i>p</i> -dicarbonsäure	1 3 4	1·0071	0·3744		84

zweite in meta-Stellung zu jeder Karboxylgruppe). Daß die Hydrochinoncarbonsäure die beständigere Verbindung ist, beruht auf der para-Stellung der beiden Hydroxylgruppen, wie auch die Gentsinsäure beständiger ist, als die Brenzkatechin-*o*-carbonsäure.

Anders verhalten sich die Resodicarbonsäuren, da in beiden Fällen die Haftfestigkeit geringer ist, als bei den entsprechenden Dioxybenzoesäuren. Die α -Resodicarbonsäure, die sich sowohl von der β -, als auch γ -Resorcylsäure ableiten läßt, verliert beim Kochen mit Anilin unter den genannten Bedingungen beide Karboxylgruppen vollkommen, während die beiden entsprechenden Dioxybenzoesäuren¹, wenn auch nicht viel, aber doch etwas beständiger sind.

Die Konstitution der α -Resodicarbonsäure ist von Paul Waitz² festgestellt worden; sie enthält beide Karboxylgruppen in meta-Stellung, die relative Stellung der Hydroxylgruppen zu den Karboxylgruppen ist die gleiche wie in der β - und γ -Resorcylsäure. Es wäre natürlich sehr interessant, auch diejenige vom Resorcin ableitbare Säure in den Kreis der Untersuchung zu ziehen, in der die Karboxylgruppen die beiden anderen meta-Stellungen im Benzokern einnehmen. Leider ist es uns aber bisher nicht gelungen, uns in den Besitz dieser Säure zu setzen.

Auch bei der β -Resodicarbonsäure zeigt sich, daß die zweite Karboxylgruppe auflockernd wirken kann; während die α -Resorcylsäure beim Kochen mit Anilin vollkommen unverändert bleibt, wird aus der sich von ihr ableitenden β -Resodicarbonsäure das zweite Karboxyl unter den gleichen Verhältnissen fast vollkommen wieder abgespalten. Die Karboxylgruppen können in der β -Resodicarbonsäure infolge ihrer Entstehung aus der α -Resorcylsäure nur in der ortho- oder para-Stellung zu einander stehen, doch ist die Konstitution dieser Säure bisher nicht aufgeklärt.

Das Verhalten der Säure beim Kochen mit Anilin spricht für die Orthostellung³ der Karboxylgruppen, da wie vorhin gezeigt wurde, das in para-Stellung zur ersten Karboxylgruppe stehende zweite Karboxyl festigend wirkt, während hier Auflockerung eintreten ist.

In vorstehender Tabelle ist auch das Verhalten der beiden Resodicarbonsäuren beim Kochen mit Wasser, worin beide Säuren

¹ Für die γ -Resorcylsäure wurde die Abspaltung der Karboxylgruppe beim Kochen mit Anilin nicht durchgeführt, da die Darstellung größerer Mengen dieser Säure in reinem Zustande ziemlich umständlich und daher jetzt auch kostspielig ist und ein dringender Grund hiefür nicht vorlag.

Zahlreiche Versuche des einen von uns (H.) haben ergeben, daß die relative Beständigkeit der Säure beim Kochen mit Wasser dieselbe ist, wie beim Kochen mit Anilin; sowohl für die β -, wie für die γ -Resorcylsäure wurde diese relative Beständigkeit für Wasser als Lösungsmittel aber festgestellt. Wenn nun die α -Resodicarbonsäure beim Kochen mit Anilin leichter Kohlendioxyd abspaltet als die β -Resorcylsäure, muß die Kohlendioxydabspaltung im Vergleiche zur γ -Resorcylsäure noch größer sein.

² Monatshefte f. Chemie, XXXII, 427 bis 434.

³ In der Tabelle wurde diese Konstitution mit einem Fragezeichen versehen, angeführt.

auch in der Siedehitze sehr schwer löslich sind, enthalten. Die angegebenen Zahlen beweisen deutlich, daß bei so schwer löslichen Säuren die Kohlendioxydabspaltung auch von der Löslichkeit abhängt. Wenn auch die relative Beständigkeit der beiden Säuren beim Kochen mit Wasser die gleiche ist, wie beim Kochen mit Anilin, so ist doch die abgespaltene Kohlendioxydmenge im ersten Falle viel zu klein, wie bei der Betrachtung der zum Vergleich ebenfalls angeführten Zahlen bei der β -Resorcylsäure ersichtlich ist.

Nachdem der Einfluß, den die Einführung einer zweiten Karboxylgruppe auf die Kohlendioxydabspaltung ausübt, festgestellt worden war, wurde auch das Verhalten substituierter Dioxyphthalsäuren untersucht.

Schon die Versuche der Bromierung der Dioxyphthalsäure ergaben einige bemerkenswerte Resultate.

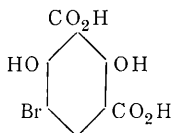
Bei der Brenzkatechin-*p*-Dicarbonsäure gelang die Einführung von Brom überhaupt nicht; es wurde bei den Bromierungsversuchen stets die unveränderte Säure zurückgewonnen.

Die Hydrochinondicarbonsäure spaltet bei der Bromierung beide Karboxylgruppen ab und liefert Tetrabrom-*p*-chinon.

Die beiden Resodicarbonsäuren nehmen aber mit Leichtigkeit Brom auf und gehen in bromierte Dioxyphthalsäuren über.

Von der α -Resodicarbonsäure wurde neben ganz geringen Mengen des Disubstitutionsproduktes fast ausschließlich das Monosubstitutionsprodukt erhalten, während in der β -Resodicarbonsäure die beiden noch ersetzbaren Wasserstoffatome mit Leichtigkeit durch Brom substituiert wurden.

Die Konstitution der Monobrom- α -Resodicarbonsäure kann in Rücksicht auf die orientierenden Einflüsse der vorhandenen Gruppe die auch bei der Einführung von Brom in die β -Resorcylsäure bestätigt wurden, auf folgende Weise dargestellt werden:



Die Einführung von Brom wirkte, wie folgende Tabelle zeigt in allen Fällen festigend¹ auf die Karboxylgruppen ein.

¹ Die Wirkung des Broms hängt natürlich sowohl von der relativen Stellung der Substituenten als auch von der Zahl der eingeführten Bromatome ab. Wie dies eine von uns (H) schon früher (Monatshefte f. Chemie, XXXIV, 384) gezeigt hat, kann der Eintritt des Broms sowohl festigend, als auflockernd wirken. Auf p. dieser Abhandlung wird ein Beispiel angeführt, das zeigt, daß der Eintritt des ersten Bromatoms festigend, der Eintritt eines zweiten aber auflockernd wirkt, während bei den bromierten Brenzkatechin-*o*-Carbonsäure das Umgekehrte der Fall (Hemmelmayr, Monatshefte f. Chemie, XXXIV, 374).

Tabelle 2.

Name der Säure	Konstitution CO ₂ H:OH:OH:CO ₂ H:Br:Br	Menge der Säure, die verwendet wurde g	Bei einstündigem Er- hitzen abgespaltenes CO ₂	Abgespaltenes CO ₂ in Prozenten des in Form von CO ₂ H enthaltenen	
				Beim Kochen mit 50 cm ³ Wasser	Beim Kochen mit 50 cm ³ Anilin
α -Resodicarbonsäure. . .	1 2 6 3 —	0·8585	0·3823		100
Monobrom- α -Resodicarbonsäure .	1 6 3 —	0·9073	0·2771	—	96
β -Resodicarbonsäure .	1 2 — —	0·8728	0·0771	28	
Dibrom- β -Resodicarbonsäure .	1 3 2 4 6	0·9454	0·2006	—	48
		0·8256	0	0	—
		0·9120	0·0396	—	18·5

Versuche der Nitrierung der Dioxyphthalsäuren ergaben keine brauchbaren Resultate; es gelang trotz Anwendung verschiedener Reaktionsbedingungen nicht, ohne gleichzeitige Abspaltung der Carboxylgruppen, Nitrogruppen in den Benzolkern einzuführen. Nur bei der β -Resodicarbonsäure wurde in ganz geringer Ausbeute, ein überdies nicht ganz einheitliches Nitrierungsprodukt erhalten, das voraussichtlich Carboxylgruppen enthielt. Auch durch Methylierung der Hydroxylgruppen konnte, wenigstens bei den beiden Resodicarbonsäuren die Nitrierung nicht erleichtert werden.

Besonders bei der α -Resodicarbonsäure war es nicht zu erwarten gewesen, daß die Nitrierung auf Schwierigkeiten stoßen würde, da die β -Resorcylsäure leicht nitrierbar ist und überdies die Stelle 5 des Benzolkernes, an der in der sehr beständigen Mononitro- β -Resorcylsäure die Nitrogruppe sich befindet, frei ist.

Zum Schlusse wurden dann auch noch Untersuchungen über den relativen Einfluß von Chlor und Brom bei gleicher Stellung im Benzolkern auf die Haftfestigkeit der Carboxylgruppen angestellt. Die Resultate sind aus folgender Zusammenstellung ersichtlich:

Tabelle 3.

Name der Säure	Menge der Säure, die verwendet wurde <i>g</i>	Gewicht des in einer Stunde abgespaltenen CO ₂ <i>g</i>	Abgespaltenes CO ₂ in Prozenten des in CO ₂ H-Gruppen enthaltenen	
			Beim Kochen mit 50 cm ³ H ₂ O	Beim Kochen mit 50 cm ³ Anilin
Monochlor- β -Resorcyssäure	1·0127	0·1530	—	65
Monobrom- β -Resorcyssäure	0·9818 0·7483	0·1896 0·0278	— 20	93 —
Dichlor- β -Resorcyssäure	1·0294 0·9758	0·1255 0·1710	62 —	— 89
Dibrom- β -Resorcyssäure	0·7202	0·0860	85	—
Monochlor- α -Resodicarbonsäure	0·9870	0·3213	—	86
Monobrom- α -Resodicarbonsäure	0·9073	0·2771	—	96

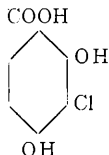
Aus dieser Zusammenstellung ergibt sich folgendes:

Die Einführung eines Halogenatoms wirkte in den angeführten Fällen stets festigend auf die Carboxylgruppe, und zwar wirkt Chlor stärker als Brom. Die Einführung eines zweiten Halogenatoms führte bei den untersuchten Verbindungen eine Auflockerung herbei, und zwar wirkte das Brom stärker auflockernd als das Chlor.

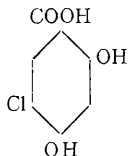
Man kann also allgemein sagen, daß das Chlor stärker festigend und weniger auflockernd wirkt, wie das Brom.

In Bezug auf die Chlorierung der β -Resorcyssäure sei noch besonders hervorgehoben, daß schon René Fabre¹ eine Monochlor- β -Resorcyssäure bei der Einwirkung von SO₂Cl₂ auf β -Resorcyssäure in ätherischer Lösung erhielt, für die er die Konstitutionsformel

¹ Chem. Zentralblatt, 1923, I., 601.



aufstellt. Diese Säure ist nicht identisch mit der von uns durch Chlorierung in heißer, eisessigsaurer Lösung dargestellten Verbindung, wie sich aus der Verschiedenheit des Schmelzpunktes und der Löslichkeit in heißem Wasser ergibt. Es kann demnach für unsere Säure die Konstitution



angenommen werden, also die gleiche Konstitution, wie sie auch für die entsprechende Bromverbindung angenommen wurde.

Experimenteller Teil.

Die Durchführung der vorstehend in ihren Ergebnissen beschriebenen Versuche hatte die Darstellung einiger bisher noch unbekannter Verbindungen notwendig gemacht, die anschließend näher beschrieben werden sollen. Ferner sollen auch jene Versuche kurz angeführt werden, die die Gewinnung von Nitrokörpern bezweckten, trotzdem dieser Zweck nicht erreicht wurde, weil sie mit der vorliegenden Arbeit in einem gewissen Zusammenhange stehen.

Bromierung der α -Residocarbonsäure.

Die Lösung der α -Residocarbonsäure in heißem Eisessig wurde mit etwas mehr als der für den Eintritt zweier Bromatome berechneten Menge Brom versetzt, hierauf nach einiger Zeit der größte Teil des Lösungsmittels abdestilliert. Beim Erkalten krystallisierten dann lange, fast farblose Nadeln aus, die nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol den Schmelzpunkt 303° zeigten.

Die Lösung gibt eine rote Eisenreaktion.

Die Lösungsverhältnisse zeigt folgende Tabelle:

Lösungsmittel:	Kalt:	Bei Siedetemperatur:
Wasser	ziemlich leicht löslich	leicht löslich
Alkohol	leicht löslich	
Äther	schwer löslich	ziemlich leicht löslich
Benzol	unlöslich	unlöslich

Die Analyse ergab folgende Werte:

1. 0.2036 g lufttrockene Substanz verloren bei 104° 0.0183 g H_2O .

Ber. für $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_6\text{Br} + 11.2 \text{H}_2\text{O}$: 8.80% H_2O ;

gef.: 9.00% .

2. 0.1812 g bei 104° getrocknete Substanz 0.1233 g AgBr .

Ber. für $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_6\text{Br}$: 28.90% Br ;

gef.: 29.00% .

Es war demnach Monobrom- α -Resodicarbonsäure entstanden. Aus der Mutterlauge dieser Verbindung konnten kleine Mengen einer in Prismen krystallisierenden Säure erhalten werden, die nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser bei der Analyse folgende Werte ergab:

0·4076 g bei 120° getrocknete Substanz 0·4071 g AgBr.

Ber. für $C_8H_4O_6Br_2$: 44·90,0 Br;

gef.: 42·50,0.

Es war demnach eine relativ kleine Menge Dibrom- α -Resodicarbonsäure gebildet worden, der allerdings, wie die Analyse zeigt, auch noch Monobrom- α -Resodicarbonsäure beigemischt war.

Eine Reindarstellung des Dibromsubstitutionsproduktes wurde nicht weiter versucht, da wegen der ähnlichen Löslichkeitsverhältnisse der beiden Verbindungen größere Mengen Ausgangsmaterial erforderlich gewesen wäre und der eigentliche Zweck vorliegender Arbeit nicht in der Darstellung bisher unbekannter Verbindungen bestand.

Bariumsalze der Monobrom- α -Resodicarbonsäure.

Zunächst wurde die neutrale Lösung des Ammoniumsalzes mit Bariumchlorid gefällt, wobei das Bariumsalz der Säure in gelblichen Nadeln erhalten wurde.

Die Analyse ergab:

0·1182 g bei 130° getrocknetes Salz 0·0629 g $BaSO_4$.

Ber. für $C_8H_3O_6BrBa$: 33·20,0 Ba;

gef.: 31·30,0.

Es war demnach bei 130° noch Krystallwasser zurückgehalten worden, was nicht auffallend ist, da alle diese Bariumsalze höhere Temperaturen zur völligen Entwässerung erfordern; es war in diesem Falle die Temperatur absichtlich niedriger gehalten worden, um eben festzustellen, ob auch hier das Krystallwasser erst bei noch höherer Temperatur entweicht. Da das Silbersalz vorher analysiert worden war und den richtigen Silbergehalt zeigte, konnte über die Zusammensetzung des Bariumsalzes kein Zweifel obwalten und wurde die Analyse daher auch nicht wiederholt.

Hingegen wurde die Herstellung des Bariumsalzes unter geänderten Bedingungen versucht, indem die überschüssiges Ammoniak enthaltende Lösung des Ammoniumsalzes mit Bariumchlorid gefällt wurde. Hiebei wurden körnige Krystalle von folgender Zusammensetzung erhalten.

1. 0·3364 g lufttrockene Substanz verloren bei 160° 0·0564 g H_2O .

Ber. für $C_{16}H_4O_{12}Br_2Ba_3 + 10 H_2O$: 15·70,0 H_2O ;

gef.: 16·70,0.

0·2818 g bei 160° getrocknete Substanz 0·2008 g $BaSO_4$.

Ber. für $C_{16}H_4O_{12}Br_2Ba_3$: 42·90,0 Ba;

gef.: 42·00,0.

Es waren unter diesen Bedingungen also auch beide Hydroxylwasserstoffatome durch Barium ersetzt worden.

Silbersalz der Monobrom- α -Resodicarbonsäure.

Durch Fällung der neutralen Lösung des Ammoniumsalzes mit Silbernitrat erhalten.

Die Analyse ergab:

0·0273 g¹ bei 104° getrocknetes Salz 0·0209 g AgBr².

Ber. für C₈H₃O₆BrAg₂: 44·00% Ag;

gef: 44·00%.

Bromierung der β -Resodicarbonsäure.

Die Bromierung der β -Resodicarbonsäure wurde sowohl bei Verwendung von Äther als auch von Eisessig als Lösungsmittel versucht und in beiden Fällen dieselbe Verbindung erhalten, was durch den Schmelzpunkt und die Analyse des Bariumsalzes bewiesen wurde; wegen der besseren Ausbeute ist aber Eisessig als Lösungsmittel vorzuziehen.

Da es sich uns auch um die Feststellung handelte, ob die beiden noch nicht substituierten Benzolwasserstoffatome durch Brom ersetzbar sind, wurde dieses im Überschuß verwendet. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterließen Krystalle, die abgesaugt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wurden. Man erhält so feine weiße Nadeln, die bei 245° schmelzen und deren Lösung eine blauviolette Eisenreaktion gibt. Die Löslichkeitsverhältnisse zeigt folgende Tabelle:

Lösungsmittel:	Kalt:	Bei Siedetemperatur:
Wasser	schwerlöslich	schwerlöslich
Alkohol		leichtlöslich
Äther	unlöslich	schwerlöslich
Benzol		

Die Analyse ergab folgende Werte:

1. 0·2515 g lufttrockene Substanz bei 103° getrocknet, verlor 0·0179 g H₂O.

Ber. für C₈H₄O₆Br₂+1½ H₂O: 7·10%;

gef.: 7·10% H₂O.

0·2323 g Substanz bei 103° getrocknet 0·2448 g AgBr.

Ber. für C₈H₄O₆Br₂: 44·90%;

gef.: 44·90% Br.

Es war demnach Dibrom- β -Resodicarbonsäure entstanden.

Bariumsalz der Dibrom- β -Resodicarbonsäure.

Das Salz wurde durch Wechselersetzung aus dem Ammoniumsalz mittels Bariumchlorid dargestellt:

Die Analyse ergab folgende Werte:

1. 0·1903 g lufttrockenes Salz verlor bei 150° getrocknet 0·0161 g H₂O.

Ber. für C₈H₂O₆Br₂Ba+2 H₂O: 6·80%;

gef.: 8·30% H₂O.

¹ Mit Rücksicht darauf, daß die Herstellung einiger Substanzen ziemlich kostspielig ist, wurden zu den Analysen vielfach kleinere Mengen als es sonst üblich ist, verwendet und es sind daher auch manche Resultate weniger genau. Die Genauigkeit war aber in allen Fällen ausreichend, um die Natur der Verbindungen festzustellen.

² Wegen des Bromgehaltes der Säure wurde die Bestimmung des Silbers als Bromsilber durchgeführt.

0·1710 g bei 150° getrocknetes Salz 0·0813 g BaSO₄.

Ber. für C₈H₂O₆Br₂Ba: 27·90₀ Ba;

gef.: 27·80₀.

Das lufttrockene Salz enthielt aber offenbar ein Salz mit höherem Krystallwassergehalt beigemengt.

Silbersalz der Dibrom-β-Resodicarbonsäure.

Als weißer Niederschlag durch Fällung des Ammoniumsalzes mit Silbernitrat erhalten.

Die Analyse ergab:

1. 0·1146 g lufttrockenes Salz verloren bei 103° 0·0078 g H₂O.

Ber. für C₈H₂O₆Br₂Ag₂+2 H₂O: 5·90₀ H₂O;

gef.: 6·80₀.

0·1025 g bei 103° getrocknete Substanz 0·0663 g AgBr.

Ber. für C₈H₂O₆Br₂Ag₂: 37·90₀ Ag;

gef.: 37·30₀.

Einwirkung von Brom auf Brenzkatechin-*p*-Dicarbonsäure.

Eine heiße Lösung von Brenzkatechin-*p*-Dicarbonsäure und Eisessig wurde mit der für die Einführung zweier Bromatome berechneten Menge Brom versetzt und hierauf erkalten gelassen. Nach längerer Zeit schieden sich nadelförmige Krystalle aus, die den Schmelzpunkt und die Eisenreaktion der ursprünglichen Substanz zeigten und kein Brom enthielten. Zur Bestätigung dafür, daß die unveränderte Säure vorlag wurde auch noch das Bariumsalz dargestellt und analysiert.

Die Analyse ergab:

0·1271 g bei 180° getrocknetes Bariumsalz 0·0887 g BaSO₄.

Ber. für C₈H₄O₆Ba: 41·10₀ Ba;

gef.: 41·20₀.

Einwirkung von Brom auf die Hydrochinondicarbonsäure.

Die kalte Lösung der Säure in Eisessig, die infolge der geringen Löslichkeit ziemlich verdünnt war, wurde mit Brom versetzt, einige Tage stehen gelassen. Die nach dem Verdunsten des Lösungsmittels ausgeschiedenen Krystalle werden aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und so in Form mikroskopischer Nadelchen erhalten, die beim Erhitzen in der Schmelzpunktkapillare verkohlen und deren Lösung keine Eisenreaktion gibt.

Die Analyse hatte folgendes Ergebnis:

0·1224 g bei 110° getrocknete Substanz 0·2200 g AgBr.

Ber. für C₆O₂Br₄: 75·50₀ Br;

gef.: 76·50₀.

Es hatte sich also Tetrabrom-*p*-chinon gebildet.

Monochlor-β-Resorcylsäure.

Die Chlorierung geschah in der heißen Lösung der Säure in Eisessig mit der den Eintritt eines Chloratoms berechneten Menge Chlor; die nach dem Verdunsten des Lösungsmittels erhaltenen Krystalle (Nadelchen) wurden aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Sie zeigten dann den Schmelzpunkt 175° und geben eine violette Eisenreaktion.

Die Löslichkeitsverhältnisse zeigt folgende Tabelle:

Lösungsmittel	Kalt	Siedetemperatur
Wasser	schwerlöslich	leichtlöslich
Alkohol	leichtlöslich	
Äther		

Die Analyse ergab folgende Werte:

0,0796 g bei 105° getrocknete Substanz 0,0626 g AgCl.

Ber. für $C_7H_5O_4Cl$: 18,90% Cl;

gef.: 19,50% Cl.

Dichlor- β -Resorcylsäure.

Auch hier wurde in heißer Eisessiglösung chloriert, aber Chlor im Überschuß eingeleitet; während der Chlorierung wurde die Lösung wesentlich heller. Die beim Erkalten sich auscheidenden Krystalle wurden aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und so in Form schöner quadratischer Prismen von schwach gelblicher Farbe erhalten. Der Schmelzpunkt des Reaktionsproduktes lag bei 229°; die Lösung desselben gibt eine karminrote Eisenreaktion. Die Löslichkeitsverhältnisse zeigt folgende Tabelle:

Lösungsmittel	Kalt	ei Siedetemperatur
Wasser	schwerlöslich	leichtlöslich
Alkohol	leichtlöslich	
Äther		
Benzol	schwerlöslich	schwerlöslich

Die Analyse ergab:

1. 0,2040 g lufttrockene Substanz verloren bei 105° 0,0294 g H_2O .

Ber. für $C_7H_4O_4Cl_2 + 2 H_2O$: 13,90% H_2O ;

gef.: 14,40%.

0,1743 g bei 105° getrocknete Substanz 0,2265 g AgCl.

Ber. für $C_7H_4O_4Cl_2$: 31,80% Cl;

gef.: 32,20% Cl.

Bariumsalz.

Aus dem Ammoniumsalz und Bariumchlorid hergestellt.

Analyse:

1. 0,0815 g lufttrockenes Salz gaben bei 160° 0,0050 g H_2O ab.

Ber. für $C_7H_2O_4Cl_2Ba + 1\frac{1}{2} H_2O$: 6,90% H_2O ;

gef.: 6,00%.

2. 0,0761 g bei 160° getrocknetes Salz 0,0485 g $BaSO_4$.

Ber. für $C_7H_2O_4Cl_2Ba$: 38,30% Ba;

gef.: 37,60%.

Silbersalz.

Aus dem Ammoniumsalz durch Fällung mit Silbernitrat hergestellt.

Analyse:

1. 0,2413 g lufttrockenes Salz verloren bei 100° 0,0257 g H_2O .

Berechnet für $C_7H_2O_4Cl_2Ag_2 + 3 H_2O$: 11,0% H_2O ;

gef.: 10,70%.

0·1227 g bei 100° getrocknetes Salz 0·0794 g AgCl.

Ber. für $C_7H_2O_4Cl_2Ag_2$: 49·3% Ag;

gef.: 48·7%.

Monochlor- α -Resodicarbonsäure.

In die Lösung der α -Resodicarbonsäure in heißem Eisessig wurde längere Zeit Chlor eingeleitet, hierauf der größte Teil des Lösungsmittels abdestilliert und erkaltet gelassen. Hierbei schieden sich Krystalle aus, die beim Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol in zarten, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 297° (unter Zersetzung) erhalten wurden, deren Lösung eine rote Eisenreaktion gibt.

Die Löslichkeitsverhältnisse zeigt folgende Tabelle:

Lösungsmittel:	Kalt:	Bei Siedehitze:
Wasser	schwerlöslich	ziemlich leicht löslich
Alkohol	leichtlöslich	leichtlöslich
Äther		
Benzol	unlöslich	schwerlöslich

Die Analyse ergab folgende Werte:

1. 0·2183 g lufttrockene Substanz verloren bei 105° 0·0293 g H_2O .

Ber. für $C_8H_5O_6Cl + 2H_2O$: 13·4% H_2O ;

gef.: 13·4% H_2O .

0·1861 g bei 105° getrocknete Substanz 0·1184 g AgCl.

Ber. für $C_8H_5O_6Cl$: 15·3% Cl;

gef. 15·7%.

Bariumsalz.

Durch Wechselzersetzung aus dem Ammoniumsalz und Bariumchlorid erhalten; weißes Krystallmehl.

Analyse:

1. 0·0468 g lufttrockene Substanz verloren bei 160° 0·0120 g H_2O .

Ber. für $C_8H_3O_6ClBa + 7H_2O$: 25·5% H_2O ;

gef.: 25·7%.

0·0378 g bei 160° getrocknetes Salz 0·0234 g $BaSO_4$.

Ber. für $C_8H_3O_6ClBa$: 37·3% Ba;

gef.: 36·4%.

Silbersalz.

Durch Wechselzersetzung aus dem Ammoniumsalz und Silbernitrat hergestellt.

Analyse:

1. 0·0766 g lufttrockenes Salz verloren bei 105° 0·0166 g H_2O .

Ber. für $C_8H_3O_6ClAg_2 + 7H_2O$: 22·0% H_2O ;

gef.: 21·7%.

0·0600 g bei 105° getrocknetes Salz 0·0383 g AgCl.

Ber. für $C_8H_3O_6ClAg_2$: 48·3% Ag.

gef.: 48·0%.

Nitrierungsversuche der α -Resodicarbonsäure.

Da Salpetersäure in der Kälte nicht einwirkte, wurde die Resodicarbonsäure mit heißer Salpetersäure ($d = 1.4$) bis zur eingetretenen Lösung behandelt. Beim Erkalten schieden sich Krystallblättchen vom Schmelzpunkte 173° aus, deren Lösung keine Eisenreaktion gab.

Das Bariumsalz dieser Verbindung zeigte folgende Zusammensetzung:

0.0396 g bei 160° getrocknetes Salz 0.0230 g BaSO_4 .

Ber. für $\text{C}_8(\text{NO}_2)_3(\text{OH})_2\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$: 34.5% Ba;

gef.: 34.2% .

Das Krystallwasser wird vollständig erst bei noch höherer Temperatur ausgetrieben, doch trat bei einem solchen Versuch Explosion ein.

Daß tatsächlich Styphninsäure gebildet worden war, ergab sich außer aus dem Aussehen und dem Schmelzpunkte der Substanz auch aus dem charakteristischen Aussehen des Silbersalzes.

Einwirkung eines Gemisches von konzentrierter Salpetersäure und Schwefelsäure sowie auch längeres Digerieren der α -Resodicarbonsäure mit rauchender Salpetersäure führten ebenfalls Bildung von Styphninsäure herbei (nachgewiesen durch den Schmelzpunkt und die charakteristischen Eigenschaften der Salze).

Methylierung der α -Resodicarbonsäure.

α -Resodicarbonsäure wurde in 40% iger Natronlauge gelöst und mit der berechneten Menge Dimethylsulfat versetzt. Nach einigem Schütteln schieden sich Krystalle aus, die nach Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol in farblosen Nadeln erhalten wurden, die den Schmelzpunkt 108° zeigten; die Lösung in verdünntem Alkohol zeigte eine hellrote Eisenreaktion.

Die Löslichkeit zeigt folgende Tabelle:

Lösungsmittel:	Kalt:	Bei Siedetemperatur:
Wasser	schwerlöslich	schwerlöslich
Alkohol		leichtlöslich
Äther	leichtlöslich	
Benzol		

Die Analyse ergab folgende Werte:

1.730 mg Substanz 2.21 mg H_2O ; 9.500 mg CO_2

Ber. für $\text{C}_8\text{H}_3(\text{CH}_3)_3\text{O}_6$: 55.1% C; 5.0% H;

gef.: 54.8% C; 5.2% H.

Es war demnach Monomethyläther- α -Resodicarbonsäuredimethylester entstanden.

Behandeln des Methylierungsproduktes mit Salpetersäure verschiedener Konzentration (auch rauchender Salpetersäure) führte keine Veränderung desselben herbei, auch dann nicht, wenn mit konzentrierter Salpetersäure ($d = 1.4$) gekocht wurde, wobei Lösung eingetreten war. (In rauchender Salpetersäure tritt schon beim Stehen in der Kälte Lösung ein).

Nitrierungsversuche mit β -Resodicarbonsäure.

β -Resodicarbonsäure reagiert schon in der Kälte lebhaft mit rauchender Salpetersäure; die hiebei erhaltene Lösung wurde im Vakuum über gebranntem Kalk eindunsten gelassen, wobei ein krystallinischer Rückstand verblieb. Letzterer wurde aus Wasser umkrystallisiert und dabei lange gelbe Nadeln vom Schmelzpunkte 207° erhalten.

Die Verbindung ist selbst in kaltem Wasser sehr leicht löslich, die Lösung gibt eine rote Eisenreaktion.

Die Analyse ergab:

5·674 mg Substanz 0·45 cm³ N; 22°; 743 mm.

Ber. für C₈H₄N₂O₁₀: 9·7⁰/₁₀ N.

gef.: 9·0⁰/₁₀.

Die Verbindung war also nicht einheitlich.

Trotz des verhältnismäßig großen Unterschiedes im Stickstoffgehalt kann doch auf die Bildung einer Dinitro-β-Resodicarbonsäure geschlossen werden, da bei allen anderen in Betracht kommenden Nitrierungsprodukten wesentlich größere Unterschiede vorhanden sind. Insbesondere würde bei Abspaltung einer Carboxylgruppe der Stickstoffgehalt bedeutend größer werden. Da aus der Mutterlauge des Nitrokörpers etwas Oxalsäure gewonnen werden konnte, ist voraussichtlich eine Verunreinigung mit dieser Verbindung Ursache des zu kleinen Stickstoffgehaltes. Eine vollständige Trennung von dieser Verbindung war aber wegen der kleinen zur Verfügung stehenden Mengen und der großen Löslichkeit des Nitrokörpers nicht durchführbar.

Nitrierungsversuche mit Salpetersäure geringerer Konzentration verliefen ergebnislos.

Methylierung der β-Resodicarbonsäure.

Die Säure wurde in 40⁰/₁₀ iger Natronlauge gelöst, mit der berechneten Menge Dimethylsulfat geschüttelt, wobei sich allmählich lange gelblichbraune Nadeln auschieden; beim Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol wurde die Farbe heller. Der Schmelzpunkt der reinen Verbindung lag bei 122°

Die Löslichkeit zeigt folgende Tabelle:

Lösungsmittel:	Kalt:	Bei Siedehitze
Wasser	unlöslich	unlöslich
Alkohol	schwerlöslich	leichtlöslich
Äther		
Benzol		

Die Analyse lieferte folgende Werte:

4·356 mg Substanz 2·30 mg H₂O; 9·145 mg CO₂.

Ber. für C₈H₂(CH₃)₁O₆: 56·7⁰/₁₀ C; 5·5⁰/₁₀ H;

gef.: 57·2⁰/₁₀ C; 5·8⁰/₁₀ H.

Ein Nitrierungsversuch des Dimethyläther-β-Resodicarbonsäuredimylester ergab ein negatives Resultat; beim Digerieren mit rauchender Salpetersäure trat zwar Lösung ein, beim Verdunsten derselben im Vakuum krystallisierte aber die unveränderte Substanz aus.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse](#)

Jahr/Year: 1925

Band/Volume: [134_2b](#)

Autor(en)/Author(s): Hemmelmayer Franz v., Meyer Thea

Artikel/Article: [Über den Einfluß verschiedener Substituenten auf die Haftfestigkeit der Karboxylgruppen in substituierten aromatischen Säuren. Einfluß einer zweiten Karboxylgruppe und relative Wirkung von Chlor und Brom. 143-156](#)