

Zur Kenntniss des Salicylaldehyds

Dr. Fritz Blau.

Aus dem Laboratorium der analyt. Chemie der k. k. technischen Hochschule in Wien.

Vor längerer Zeit hat Moehlau¹ die Einwirkung von Chlorzink auf ein Gemisch von Salicylaldehyd und Anilin untersucht und — allerdings in sehr ungünstiger Ausbeute — Akridin erhalten.

Damals war das dem Akriain isomere und demselben sehr ähnliche Phenantridin nicht bekannt.

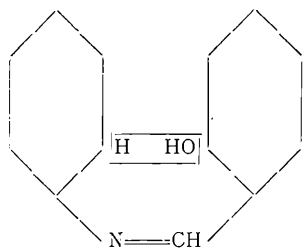
Dieses erhielt später Amé Pictet² durch eine pyrogene Reaction, nämlich Durchleiten von Benzylidenanilin durch hellglühende Röhren.

Unter diesen Umständen schien es mir nicht ganz ausgeschlossen, dass auch Moehlau das damals noch unbekannte Phenantridin erhalten und bei der geringen Ausbeute und den ausserordentlich ähnlichen Eigenschaften der beiden Isomeren als Akridin angesprochen habe.

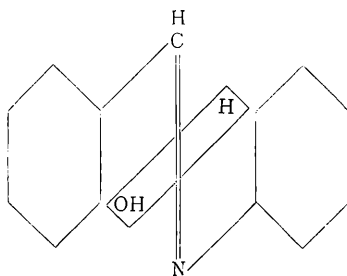
In der That können ja beide Körper aus dem primär sich bildenden Condensationsproduct von Salicylaldehyd und Anilin, dem Salhydranilid, entstehen, wie sich aus der Betrachtung der unten befindlichen, zweckentsprechend geschriebenen Formeln unmittelbar ergibt.

¹ Ber. d. deutsch. chem. Ges., Bd. 19, S. 2451.

² Ber. d. deutsch. chem. Ges., Bd. XXII, S. 3339; Annal., Bd. 266, S. 138.



I (führt zu Phenantridin).



II (führt zu Akridin).

Als ich Moehlau's Versuche wiederholte, erhielt ich eine so geringe Ausbeute (kaum 0·3%), dass ich eine ganz sichere Entscheidung, ob Akridin oder Phenantridin entstanden sei, nicht fällen konnte.

Ich habe dann den Versuch mit anderen Condensationsmitteln angestellt und anstatt des Gemisches von Anilin und Salicylaldehyd fertiges Salhydranilid benutzt.

Phosphorpentoxyd wirkte bei 180° auf Salhydranilid ein und bildete neben grossen Mengen eines Harzes circa 3% Akridin.

Je 25 g Phosphorpentoxyd wurden in einem kleinen Kölbchen mit 20 g Salhydranilid vermischt, das Kölbchen bis zum Hals in ein Sandbad eingesetzt und am Rückflusskühler erhitzt. Wenn das dicht neben dem Kölbchen angebrachte Thermometer 180° zeigt, tritt eine schwache Reaction ein, zu deren Vollendung ich die Temperatur noch bis etwa 250° steigen liess.

Dann destillirte ich den nach dem Erkalten sammt dem Kölbchen gepulverten Kolbeninhalt mit Wasser, wobei etwas Salicylaldehyd überging.

Hierauf wurde alkalisch gemacht und stundenlang mit Wasserdampf destillirt, bis eine Probe des Destillates mit Salzsäure angesäuert nicht mehr fluorescirt.

Aus dem schwach gelblichen, mehrere Liter betragenden Destillat scheiden sich Krystalle ab, die zum Theil durch Salzsäure ungelöst bleiben. Sie wurden abfiltrirt und erwiesen sich bei qualitativer Probe als stickstofffrei; der Schmelzpunkt war 92°. Zur näheren Untersuchung reichte die Menge nicht aus.

Das intensiv fluorescirende Filtrat wurde mit Sublimat gefällt und die aus der Mutterlauge nach dem Eindampfen sich ausscheidenden Antheile der Fällung zugefügt.

Durch Zerlegung der suspendirten Quecksilberverbindung mit Schwefelwasserstoff und Ausäthern des alkalisch gemachten Filtrats vom Schwefelquecksilber wurde das Akridin mit dem Schmelzpunkt $103-104^{\circ}$ gewonnen. Durch Destillation im Vacuum erhöhte sich der Schmelzpunkt auf 105° , stieg aber durch Umkrystallisiren nicht höher.

Hingegen gelang es durch Reduction mit Zinkstaub und Salzsäure leicht, das sehr charakteristische, nicht basische Dihydroakridin vom richtigen Schmelzpunkt 169° zu erhalten (während das Dihydrophenantridin bei 90° schmilzt und eine Base ist), welches durch Kochen mit alkoholischer Silbernitratlösung leicht zu Akridin zurüccoxydirt werden konnte.

Der Schmelzpunkt war nunmehr 111° (Phenantridin 104°).

Die beiden Schmelzpunkte, ferner die charakteristischen Eigenschaften des Dihydroakridins, sowie die ebenfalls sehr charakteristischen des schwefligsauren Akridins liessen keinen Zweifel, dass thatsächlich Akridin und nicht Phenantridin vorlag.

Die Ausbeute betrug 1.2 g reines Akridin aus 40 g Salhydranilid, ist also zwar sehr ungünstig, aber doch sechsmal besser als die, welche Moehlau bei Anwendung von Chlorzink erhielt.

Moehlau (l. c.) hat durch Einwirkung von Chlorzink nicht bloss aus einem Gemisch von Salicylaldehyd und Anilin, sondern auch von Paraoxybenzaldehyd, sowie von Benzaldehyd und Anilin Akridin erhalten.

In Folge dessen hält er es nicht für unwahrscheinlich, dass diese Aldehyde unter dem Einfluss vorhandenen Wassers in Phenol, beziehungsweise Benzol einerseits und Ameisensäure zerfallen, und dass letztere auf gebildetes Diphenylamin im Sinne der Bernthsen'schen Akridinsynthese einwirkt.

Er hält es ferner für wahrscheinlich, dass auch der Salicylaldehyd diese Zersetzung erleide.

Bei der Art, wie ich arbeitete, scheint eine derartige Bildung von Ameisensäure (oder selbst Kohlenoxyd) nicht möglich,

denn Salhydranilid kann mangels des nöthigen Sauerstoffs nicht in Phenol und Ameisensäure (Kohlenoxyd) zerfallen, und die Anwesenheit von Phosphorpentoxyd schliesst die Wirkung secundär gebildeten Wassers wohl aus.

Es ist daher die Entstehung des Akridins thatsächlich einer intramolecularen Wasserabspaltung im Sinne des oben gebrachten Schemas zuzuschreiben.

Als ich concentrirte Schwefelsäure als Condensationsmittel benützte, erhielt ich weder Akridin noch Phenantridin, vielmehr trat bloss Sulfurirung des Salhydranilids ein.

Da es sich zeigte, dass aus dem Sulfurirungsproduct auf glattem Wege eine Sulfosäure des Salicylaldehyds erhältlich ist, habe ich diese Verhältnisse des näheren untersucht und will in dem folgenden Theil hierüber berichten.

Sulfosäuren des Salicylaldehyds sind bisher nicht bekannt, und es scheint, dass die directe Sulfonirung des Salicylaldehyds grosse Schwierigkeiten bietet.

Hingegen konnte ich das Salhydranilid glatt sulfuriren und aus der erhaltenen Säure, der Orthooxybenzylidenanilinsulfosäure, quantitativ eine Sulfosäure des Salicylaldehyds gewinnen, welche ich zu der schon bekannten Sulfosalicylsäure oxydirte.

Orthooxybenzylidenanilinsulfosäure.

Das als Ausgangsmaterial verwendete Salhydranilid schmolz scharf bei 50°

Da es bei vielen der Schiff'schen Basen vom Typus des Benzylidenanilins noch nicht sichergestellt ist, ob ihnen das einfache Moleculargewicht zukommt, oder ob sie durch Zusammentreten je zweier Moleküle Aldehyd und Amin entstanden sind, habe ich das Moleculargewicht des Salhydranilids bestimmt.

Sechs, theils durch Bestimmung der Gefrierpunkterniedrigung der Lösung in Phenol, theils durch Bestimmung der Siedepunkterhöhung ätherischer Lösungen ausgeführte Versuche ergaben die Werthe 180, 198, 205, 203, 196, 228, im Mittel 201, während sich für die einfache Formel $C_{13}H_{11}NO$ das Moleculargewicht zu 197 berechnet.

Die zum Vergleich durchgeführte Moleculargewichtsbestimmung des Benzylidenanilins ergab im Mittel von vier nach beiden Methoden angestellten Versuchen 190; berechnet für $C_{13}H_{11}N$ — 181.

50 g Salhydranilid wurden in die fünffache Menge concentrirter Schwefelsäure eingetragen und hierauf circa eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt.

Eine nach dieser Zeit genommene Probe muss beim Eintragen in Wasser eine ganz klare gelbe Lösung bilden, aus der sich (eventuell beim Reiben mit dem Glasstabe) die Krystalle der Sulfosäure, aber keine öligen Tropfen abscheiden, und welche kaum mehr nach Salhydranilid riecht.

Beim Eingiessen in Wasser scheidet sich die Sulfosäure in so feinen Krystallen aus, dass grössere Mengen nur schwierig auszuwaschen sind.

Deshalb habe ich, um gröbere Krystalle zu erzielen, die schwefelsaure Lösung in nur wenig Wasser eingetragen und den heissen Krystallbrei mit so viel kochendem Wasser versetzt, dass alles gelöst wurde. Beim langsamen Erkalten scheidet sich die Sulfosäure fast völlig aus und kann durch kurzes Waschen mit Wasser vollständig von der Mutterlauge befreit werden. Aus den Mutterlaugen kann durch partielles Absättigen mit $BaCO_3$ oder $CaCO_3$ noch etwas Substanz gewonnen werden. Doch ist dies kaum der Mühe werth.

Die so erhaltene Sulfosäure macht einen ganz einheitlichen Eindruck und gibt bei der Analyse dieselben Zahlen wie nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser.

Sie ist gelb gefärbt, in Wasser in der Kälte sehr schwer, in der Hitze leichter löslich, in Alkohol schwer löslich. Die gelbe Farbe der Lösung wird durch Zusatz von Mineralsäuren fast zum Verschwinden gebracht, durch Essigsäure kaum verändert.

Die Salze der Säure sind fast durchgehends schwer löslich, intensiver gelb als die freie Säure, und während diese in wässriger oder mit Säuren versetzter Lösung sehr beständig ist, in Lösung sehr zersetzlich, wobei theilweise Spaltung in Anilin und Salze des Sulfosalicylaldehyds eintritt.

Vollständig verläuft diese Spaltung beim Kochen mit Alkalien oder kohlen-sauren Alkalien, ja selbst bei langem

Kochen mit kohlen saurem Baryt bildet sich unter Entweichen von Anilin das Baryumsalz des Sulfosalicylaldehyds.

Die Salhydranilidsulfosäure krystallisirt aus heissem Wasser beim Abkühlen in feinen gelben Nadeln, welche 1 Mol. Krystallwasser enthalten. Dasselbe entweicht nicht im Vacuum über Schwefelsäure, wohl aber bei 130°

Bei der Analyse ergab die lufttrockene Substanz:

- I. $0\cdot2318\text{ g}$ verloren bei 130° $0\cdot0140\text{ g}$ Wasser.
- II. $0\cdot2738\text{ g}$ gaben bei der Verbrennung $0\cdot5332\text{ g}$ Kohlendioxyd und $0\cdot1165\text{ g}$ Wasser.
- III. $0\cdot2845\text{ g}$ gaben $0\cdot2313\text{ g}$ Baryumsulfat.
- IV. $0\cdot2860\text{ g}$ gaben $0\cdot2347\text{ g}$ Baryumsulfat.

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für
	I.	II.	III.	IV	$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{NSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
H_2O	$6\cdot04$	—	—	—	$6\cdot10$
C	—	$53\cdot11$	—	—	$52\cdot88$
H	—	$4\cdot73$	—	—	$4\cdot41$
S	—	—	$11\ 17$	$11\cdot27$	$10\cdot86$

Die bei 130° getrocknete Säure gab folgende Zahlen:

$0\cdot1858\text{ g}$ gaben $0\cdot3825\text{ g}$ Kohlendioxyd und $0\cdot0660\text{ g}$ Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für
		$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{NSO}_4$
C	$56\cdot15$	$56\cdot32$
H.	$3\cdot95$	$3\cdot97$

Natriumsalz. Wird die Säure in der Kälte mit einer Lösung von überschüssigem Natriumcarbonat verrührt, so löst sie sich auf, und nach kurzer Zeit scheidet sich ein Natronsalz in sattgelben, scheinbar rhombischen Platten und Säulen aus. Dieses Natronsalz enthält nur 1 Atom Natrium auf 2 Mol. Säure, ist also wohl als Molecularverbindung der Säure mit dem neutralen Salz aufzufassen.

Es scheint kein Krystallwasser zu enthalten, verliert aber beim Trocknen ($130-170^{\circ}$) langsam an Gewicht, ohne constant

zu werden und bräunt sich stark; offenbar tritt hiebei Zersetzung ein.

- I. 0·2502 g exsiccatorrockene Substanz gaben 0·0300 g Natriumsulfat.
 II. 0·3218 g exsiccatorrockene Substanz gaben 0·0396 g Natriumsulfat.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für
	I.	II.		$C_{13}H_{10}NSO_4Na + C_{13}H_{11}NSO_4$
Na	3·89	3·99		4·16

Der Versuch, das neutrale Salz darzustellen, misslang, da sich beim Arbeiten in der Kälte immer zuerst das beschriebene Salz ausschied, beim Erwärmen mit überschüssigem Natriumcarbonat aber theilweise Abspaltung von Anilin nicht zu vermeiden war.

Das Baryumsalz schied sich beim Vermischen der mit Ammoniak neutralisirten Säurelösung mit Chlorbaryumlösung in gelben, sehr dünnen, fast rechtwinkligen Tafeln und Prismen aus; die lufttrockene Substanz verlor bei 130° 4 Mol. Krystallwasser.

0·2822 g verloren 0·0274 g Wasser und lieferten 0·0868 g Baryumslfat.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für
				$(C_{13}H_{10}NSO_4)_2Ba + 4H_2O$
H ₂ O	9·71			9·46
Ba.	18·08			18·00

Silbersalz. Unter nur wenig veränderten Bedingungen erhält man beim Versetzen der neutralisirten Säurelösung mit Silbernitrat zwei verschiedene Silbersalze, von welchen das eine orangegelb gefärbte, rhombische Tafeln bildet, welche 2 Mol. Krystallwasser enthalten, während das zweite, wasser-

freie, hell citrongelb gefärbte, feine, zu Drusen vereinigte Nadeln bildet.

Ersteres bildet sich bei gewöhnlicher Temperatur, aber schon bei circa 40° bildet sich unter sonst unveränderten Bedingungen das zweite; auch wandelt sich das eben auskrystallisirte orange Silbersalz nachträglich in das hellgelbe um, wenn es in der Mutterlauge kurze Zeit auf etwa 40—50° erwärmt wird.

Auffallenderweise aber verliert das erstere Salz, nachdem es einmal abgesaugt und lufttrocken ist, sein Krystallwasser über Schwefelsäure äusserst langsam und nur theilweise und erst beim Erwärmen auf 130° rasch und vollständig.

0·3144 g (orange) Ag-Salz verloren bei 130° 0·0270 g Wasser und lieferten 0·0813 g Silber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{10}NSO_4Ag + 2H_2O$
H ₂ O	8·59	8·57
Ag	25·86	25·71

0·2475 g (citrongelbes) Ag-Salz ergaben 0·0704 g Silber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet $C_{13}H_{10}NSO_4Ag$
Ag.	28 45	28·13

Ausser diesen Salzen habe ich noch das Kalisalz (sattgelbe, feine, perlmutterglänzende Blättchen), das Kalksalz (undeutliche Nadeln), das Magnesiumsalz (federartig gruppirte feine Nadeln) dargestellt, aber nicht analysirt.

Die Lösungen der Salze geben mit Eisenchlorid eine intensiv violettrothe Färbung.

Die Spaltung

der Salhydranilidsulfosäure in alkalischer Lösung habe ich in zweierlei Weise durchgeführt und quantitativ verfolgt:

Einmal durch langes Kochen mit Überschuss von Barytwasser am Kühler, bis kein Anilin mehr überging.

Das Destillat von 20 g krystallisirter Säure, mit Salzsäure eingedampft, gab 8·3 g reines Anilinchlorhydrat; berechnet ist 8·77 g.

Im Rückstand wurde alles Baryum genau durch Schwefelsäure ausgefällt und das baryum- und schwefelsäurefreie Filtrat im Kohlensäurestrom eingedampft. Hiebei hinterblieb der Sulfo-salicylaldehyd als äusserst saurer, blassgelber, nicht krystallisirender Syrup. Er wurde in Salze übergeführt, die später beschrieben sind.

Ein anderesmal habe ich die Spaltung mit reinem Natriumcarbonat bewirkt, und hiebei zeigte sich, dass genau 1 Mol. Na_2CO_3 nöthig ist, um 1 Mol. Salhydranilid vollständig zu zersetzen.

Durch Auffangen und Wägen des entweichenden Kohlendioxyds constatirte ich ferner, dass der entstehende Sulfo-

salicylaldehyd in das basische Salz C_6H_5 $\left\{ \begin{array}{l} \text{COH} \\ \text{ONa} \\ \text{SO}_3\text{Na} \end{array} \right.$ übergeht,

dass also die Hydroxylgruppe dieser Substanz die Fähigkeit besitzt Natriumcarbonat zu zerlegen.

Zu 3·0988 g krystallisirter Salhydranilidsulfosäure wurden in vier genau gewogenen Antheilen successive 1·1690 g reines Natriumcarbonat zugefügt und jedesmal die bei circa zweistündigem Kochen entwickelte Kohlensäure gewogen. Es wurde dreimal die aus dem jedesmal zugesetzten Natriumcarbonat berechnete Menge Kohlensäure auch zur Wägung gebracht, nur die letzte Partie entwickelte nicht alle aus ihr gewinnbare Kohlensäure. Aus der gefundenen Kohlensäuremenge, 0·4609 g, berechnet sich, dass 1·1103 g Natriumcarbonat verbraucht worden waren; das ist fast genau 1 Mol. Na_2CO_3 auf 1 Mol. Säure (berechnet 1·1133 g).

Die Abspaltung von Anilin war schon nachweisbar, als kaum der vierte Theil des Natriumcarbonates zugesetzt war, woraus sich ergibt, dass auch das oben beschriebene saure Natronsalz der Salhydranilidsulfosäure beim Kochen theilweise zerlegt wird.

Sulfosalicylaldehyd.

Die freie Säure ist, wie schon erwähnt, ein Syrup, dessen Analyse nicht viel aussagen konnte.

Die freie Sulfosalicylsäure wurde mit Natriumcarbonat bis zur neutralen Reaction auf Methylorange versetzt und im Vacuum eingedunstet. Aus der concentrirten Lösung krystallisirt das Natronsalz in Form von in kaltem Wasser recht leicht, in heissem äusserst löslichen, in Alkohol schwer löslichen, schönen, verfilzten Nadeln, welche 2 Mol. Krystallwasser enthalten.

Das erste entweicht leicht im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur, das zweite nicht, hingegen bei 125°

0·3999 g verloren im Vacuum 0·0284 g und beim Trocknen bei 125° weiters 0·0270 g und lieferten 0·1091 g Natriumsulfat.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_5SO_5Na + 2H_2O$
Erstes H_2O	7·10	6·92
Zweites H_2O	6·75	6·92
Na	8·83	8·85

Auf Zusatz von Chlorbaryumlösung zur concentrirten Lösung des Natriumsalzes krystallisirt das neutrale Baryumsalz in schönen, zu Drusen gruppirten Nadeln. Es ist ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser und enthält ein Krystallwasser, das im Vacuum nicht, wohl aber bei 160° entweicht.

0·3841 g gaben 0·0127 g Wasser ab und lieferten 0·1605 g Baryumsulfat.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet $(C_7H_5SO_5)_2Ba + H_2O$
H_2O	3·31	3·23
Ba	24·57	24·60

Auch ein basisches Baryumsalz wurde erhalten.

Es bildet sich, wenn die freie Säure mit Na_2CO_3 bis zur neutralen (Methylorange-) Reaction und dann noch mit der gleichen Menge versetzt und nach Austreiben der Kohlensäure mit Chlorbaryum gefällt wird. Auch durch Eintragen der Säure in überschüssiges Barytwasser bildet sich dieses in Wasser sehr schwer lösliche, undeutlich krystallisirte Salz, welches 3 Mol. Krystallwasser zu enthalten scheint, wovon aber nur eines ohne Zersetzung bei 110° auszutreiben ist. Bei höherer Temperatur wird die Substanz chromgrün und zersetzt sich.

0·2269 g verloren bei 110° 0·0113 g Wasser und lieferten 0·1355 g Baryumsulfat.

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_4\text{SO}_5\text{Ba} + 3 \text{H}_2\text{O}$
Erstes H_2O	4·98	4·60
Ba	35·12	35·04

Das Silbersalz wurde durch vorsichtiges Eintragen von feuchtem Silberoxyd in die verdünnte Lösung der Säure und Verdunsten der Lösung im Vacuum nach sofortigem Filtriren erhalten und auch durch Wechselersetzung des Natronsalzes mit Silbernitrat dargestellt. Es bildet schmale, schief abgeschnittene Prismen, die in kaltem Wasser ziemlich schwierig löslich sind. Bei langem Stehen der Lösung, rasch beim Kochen wird Silber ausgeschieden, zum Theil als Spiegel. Das Silbersalz enthält kein Krystallwasser.

I. 0·6215 g lieferten 0·2165 g Silber.

II. 0·3226 g lieferten 0·1126 g Silber.

III. 0·4921 g gaben 0·4927 g Kohlensäure, 0·0711 g Wasser und 0·1729 g Silber.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_5\text{SO}_5\text{Ag}$
	I.	II.	III.	
C...	—	—	27·31	27·18
H	—	—	1·61	1·62
Ag	34·83	34·90	35·13	34·95

Der Sulfosalicylaldehyd reagirt sehr leicht mit Phenylhydrazin. In Folge der sehr sauren Eigenschaften der entstehenden Hydrazonsulfosäure wird diese aber nicht im freien Zustande gewonnen.

Wird Sulfosalicylaldehyd mit Phenylhydrazin, Essigsäure und Natriumacetat erwärmt, so fällt das Natronsalz der Hydrazonsulfosäure. Es krystallisirt aus Wasser, in dem es sehr schwer löslich ist, in schlecht ausgebildeten Blättchen. Wird eine Lösung des Sulfosalicylaldehyds mit Salzsäure und Phenylhydrazin erwärmt, so scheidet sich ein gelblicher Niederschlag aus, der aus verdünntem Alkohol oder Wasser in sehr feinen, scharfen, zu korallenbaumartigen Gebilden angeordneten Nadeln krystallisirt. Auch dieser Körper ist nicht das Hydrazon selbst, sondern das Hydrazinsalz desselben. Der Schmelzpunkt ist 224—225°

0·2420 g gaben 0·5057 g Kohlensäure und 0·1139 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{20}N_4O_4S$
C	56·98	57·00
H	5·23	5·00

Zwecks Oxydation des Sulfosalicylaldehyds erhitzte ich eine Lösung desselben mit überschüssigem Silberoxyd mehrere Stunden auf dem Wasserbade.

Aus der hierauf filtrirten Lösung scheidet sich beim raschen Abkühlen die Sulfosalicylsäure zunächst als Gallerte ab, die sehr rasch zu einem Krystallpulver zerfällt.

Die Analyse des aus heissem Wasser umkrystallisirten Silbersalzes ergab den Gehalt eines Krystallwassers, welches im Exsiccator unvollkommen, rasch bei 105° entweicht.

- I. 0·8643 g verloren 0·0360 g Wasser und lieferten 0·4110 g Silber.
- II. 0·2996 g lieferten 0·2048 g Kohlensäure und 0·0412 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_7H_4SO_6Ag_2 + H_2O$
H ₂ O	4·16	—	4·00
Ag	.47·55	—	48·00
C	—	18·64	18·67
H	—	1·53	1 33

Durch genaues Ausfällen einer Lösung des Silbersalzes mit Kochsalzlösung und Verdunsten erhielt ich das Natronsalz mit 3 Mol. Krystallwasser.

I. 0·3602 g verloren bei 180° 0·0629 g Wasser und lieferten 0·1614 g Natriumsulfat.

II. 0·2624 g lieferten 0·1179 g Natriumsulfat.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_7H_4SO_6Na_2 + 3 H_2O$
H ₂ O	17·46	—	17·09
Na.	14·52	14·55	14·56

Durch Ausfällen der Silbersalzlösung mit Chlorbaryum wurde eine Lösung des Baryumsalzes erhalten, aus der sich beim Einengen schöne sechsseitige Säulen ausscheiden. Sie enthielten 3 Mol. Wasser.

0·3510 g des Baryumsalzes verloren bei 200° 0·0466 g Wasser und lieferten 0·2009 g Baryumsulfat.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
			$C_7H_4SO_6Ba + 3 H_2O$
H ₂ O.	13·29		13·27
Ba	33·66		33·66

Durch genaues Ausfällen des Silbers mit Salzsäure und Kochen der filtrirten Lösung mit Bleicarbonat wurde das Bleisalz in gelblichen Warzen erhalten. Es enthält 2 Krystallwasser, von welchen 1½ im Vacuum, der Rest bei 150° entweicht.

0·5560 g verloren im Vacuum 0·0322 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_4SO_6Pb + 2H_2O$
$1\frac{1}{2} H_2O$	5·79	5·88

- I. 0·4233 g verloren bei 150° 0·0335 g Wasser und lieferten 0·2797 g Bleisulfat.
 II. 0·4994 g verloren bei 150° 0·0400 g Wasser und lieferten 0·3290 g Bleisulfat.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_7H_4SO_6Pb + 2H_2O$
	I.	II.	
$2H_2O$	7·91	8·01	7·84
Pb	45·15	45·01	45·10

Durch den bei sämmtlichen vier Salzen stimmenden Krystallwassergehalt ist es nahezu sichergestellt, dass die Sulfosalicylsäure aus Sulfosalicylaldehyd identisch ist mit der Sulfosalicylsäure, welche durch Sulfuriren der Salicylsäure von verschiedenen Autoren erhalten wurde.

Mendius¹ erhielt dieselbe durch Einwirkung von Anhydriddämpfen auf Salicylsäure;

Remsen² durch Sulfuriren von Salicylsäure mittelst concentrirter Schwefelsäure;

Pisanello³ durch Erwärmen von Salicylsäure mit Chlorsulfonsäure.

Um jeden Zweifel an der Identität zu beseitigen, habe ich den Methylester und den Äthylester dargestellt, und zwar durch Einwirkung von Jodmethyl, beziehungsweise Jodäthyl auf das Silbersalz erstens der durch Oxydation meines Sulfosalicylaldehyds erhaltenen Sulfosalicylsäure, zweitens der durch Sulfuriren der Salicylsäure gewonnenen Sulfosalicylsäure.

¹ Annalen, Bd. 103, S. 45.

² Annalen, Bd. 179, S. 107.

³ Gazz. chimica ital., Bd. 18, S. 347.

Die Schmelzpunkte der so erhaltenen Methylester waren gleich, $64\cdot5$ — 65° . Eine Mischung derselben zeigte den unveränderten Schmelzpunkt.¹ Der Methylester bildet lange, feine, leicht in Alkohol lösliche Nadeln.

Der Schmelzpunkt der in gleicher Weise erhaltenen Äthylester war erstens 62 — $62\cdot5^\circ$, zweitens 62° . Eine Mischung derselben schmolz bei 62° . Der Äthylester bildet scharfe Spiesse vom Verhalten des Methylesters gegen Alkohol.

Mendius gibt für den Äthylester den Schmelzpunkt 56° an, sein Präparat war aber zweifellos unrein.

Demnach ist die Sulfosalicylsäure aus Sulfosalicylaldehyd identisch mit der bekannten.

Die Stellung, welche die Sulfogruppe einnimmt, konnte weder von Mendius, noch von Remsen ermittelt werden.

Ebenso wenig wie Remsen gelang es mir durch Verschmelzen mit Kali eine Dioxybenzoësäure zu erhalten.

Auch der Versuch, durch Behandeln mit Ammonformiat die Sulfogruppe durch die Carboxylgruppe zu ersetzen, missglückte.

Da aber die Sulfosalicylsäure, wie ich durch Kuppelungsversuche mit Lösungen von diazotirtem Benzidin und diazotirter Sulfanilsäure eruirte, die Fähigkeit, hiebei Azofarbstoffe zu bilden, nicht besitzt, so ist es wohl sicher, dass die Parastellung zur Hydroxylgruppe besetzt ist. Demgemäss ist die Stellung der Gruppen der Sulfosalicylsäure $\text{COOH}:\text{OH}:\text{SO}_3\text{H}$, 1:2:5, und dasselbe gilt natürlich vom Sulfosalicylaldehyd und der Salhydranilidsulfosäure.

¹ Dieses wohl zweifellos auch von anderen Chemikern benützte einfache Hilfsmittel zur Identificirung zweier Substanzen ist meines Wissens nirgends erwähnt. Es wird immer dann entscheiden, wenn die beiden Substanzen keine isomorphen Mischungen geben. Das Herabgehen des Schmelzpunktes beträgt bei Nichtidentität oft über 30° .

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: 1897

Band/Volume: [106 2b](#)

Autor(en)/Author(s): Blau Fritz

Artikel/Article: [Zur Kenntniss des Salieyaldehyds. 132-146](#)