

Leitet man in eine mit Eis und Kochsalz abgekühlte, ätherische Lösung von Nitrosothymol salpetrige Säure bis zur Blaufärbung, so verwandelt sich die ganze Masse in ein dickes, rothes Oel, das schon bekannte Dinitrothymol. (*Ber. d. deutsch. Chem. Ges. VIII. 1500.*) C. J.

Chemische Natur der Salylsäure.

Kolbe und Lautemann hatten im Jahre 1860 unter dem Namen Salylsäure die, der Benzoëssäure isomere, Verbindung beschrieben, die durch Reduction der Chlorsalylsäure mittelst Natriumamalgam erhalten wird. Reichenbach und Beilstein erklärten einige Jahre später diese Verbindung für eine mit einer fremden Substanz verunreinigte Benzoëssäure. Im Besitze grosser Mengen Chlorsalylsäure hat Kolbe diese Frage einer erneuten Untersuchung unterworfen und dabei experimentell den Beweis geliefert, dass wirklich bei der Reduction der Chlorsalylsäure durch Natriumamalgam Benzoëssäure entsteht — nicht Salylsäure — verunreinigt durch eine schmierige, bisher noch nicht charakterisirte, fette Substanz, welche der Benzoëssäure das Ansehen der Salylsäure giebt und wahrscheinlich durch Addition des nascirenden Wasserstoffs zur Benzoëssäure bei deren Bildung aus Chlorsalylsäure neben Benzolensäure entstanden ist. Die Reinigung der Säure geschah durch Destillation mit Wasserdämpfen, wobei vollkommen reine Benzoëssäure theils gelöst, theils suspendirt überging, während aus dem Filtrat der in der Retorte gebliebenen schwach gelblichen und schwach sauren Flüssigkeit nach dem Erkalten sich eine schwach gelbliche schmierige Substanz in sehr geringer Menge absetzte. Die abdestillirte Benzoëssäurelösung wurde heiss mit überschüssigem Kalkcarbonat versetzt, nach anhaltendem Kochen filtrirt; das ausscheidende Salz war reiner benzoësaurer Kalk. Wurde nun aber zur Lösung der aus diesem Kalksalze abgeschiedenen Benzoëssäure etwas von der obigen klebrigen Substanz (in Lösung) zugesetzt, so hatte die beim Erkalten auskrystallisirende Säure keine Aehnlichkeit mehr mit den Benzoëssäurekrystallen, sondern ganz und gar wieder das Aussehen der anfänglichen Salylsäure.

Dieser Versuch liefert einen neuen Beleg zu der Wahrnehmung, dass manche Verbindungen als Verunreinigungen

der Benzoësäure dieser ein von dem normalen ganz verschiedenes Aussehen zu geben vermögen. (*Journ. f. pract. Chem. Bd. 12. S. 151.*) C. J.

Verhalten der Chlorsalicylsäure, Salicylsäure und Paraoxybenzoësäure gegen schmelzende Alkalien.

Da die Salicylsäure jetzt in grossen Mengen zu Gebote steht, ist die Gelegenheit gegeben, die Derivate derselben einem gründlichen Studium unterwerfen zu können. Es schien von Interesse, zu entscheiden, ob die Chlorsalicylsäure beim Schmelzen mit Kali wieder ausschliesslich in Salicylsäure übergehe, oder ob sich gleichzeitig noch eine andere der drei isomeren Oxybenzoësäuren bilde. Der Versuch ergab H. Ost, dass sich gleichzeitig Salicylsäure und Oxybenzoësäure bilden und zwar beim Schmelzen mit Kali bedeutend mehr Oxybenzoësäure, wogegen beim Schmelzen mit Natron ungefähr gleiche Mengen beider Säuren sich bilden. Die Thatsache, dass aus der Chlorsalicylsäure Oxybenzoësäure als Hauptproduct entsteht, erregte beim Verfasser die Vermuthung, dass vielleicht zunächst nur Salicylsäure sich bilde und diese durch das schmelzende Kali oder Natron in Oxybenzoësäure umgewandelt werde. Zum Versuch wurde Salicylsäure mit KOH erhitzt, bis Phenol entwich. Beim Ansäuern der Lösung des Reactionsproductes fiel nicht Salicylsäure nieder, sondern es krystallisirte die dritte Isomere, die Paraoxybenzoësäure heraus.

Neutrales salicylsaures Kalium spaltet sich beim Erhitzen auf 210 — 220° glatt in basisch paraoxybenzoësäures Kalium, Phenol und Kohlensäure:



Ganz anders ist das Verhalten des neutralen salicylsauren Natriums. Es gehen zwar dieselben Mengen Phenol und Kohlensäure fort wie beim Kalisalz, aber der Rückstand besteht aus basisch-salicylsaurem Natrium. Ebenso verhalten sich neutrales salicylsaures Barium, Strontium und Calcium.

Verfasser schmolz nun Salicylsäure mit 3 Moleculen KOH, bei 250° war die Säure noch unverändert; beim Erhitzen auf 300° liess sich in der Masse keine Salicylsäure mehr auffinden, dagegen entweichen beim Ansäuern reichliche Massen von CO² und Phenol schied sich ab. Der Prozess war glatt nach folgender Gleichung verlaufen:

