

Diese Differenzen können auch darauf beruhen, daß eine gewisse Menge Octylchlorhydrin direct Heptylenoxyd liefert :



Was dieser Ansicht einige Wahrscheinlichkeit giebt, ist, daß bei dem Oeffnen der zugeschmolzenen Röhren, in welchen die Einwirkung vor sich ging, Druck und die Entwicklung eines brennbaren Gases zu constatiren war, das wohl Wasserstoff sein könnte. Das Auftreten dieses Gases, und daß noch etwas Chlor in dem Octylenoxyd zurückgeblieben wäre, würde bis zu einem gewissen Grad erklären, weshalb in der oben aufgeführten Analyse und in mehreren anderen, die ich nicht hier mittheile, der Kohlenstoff- und der Wasserstoffgehalt zu gering gefunden worden sind.

Ueber das Saliretin;

von *K. Kraut*.

Durch die Untersuchung über die Condensationsproducte der Salicylsäure *), welche Ad. Schröder und Prinzhorn auf meine Veranlassung ausgeführt haben, bin ich veranlaßt worden, die Formel des Saliretins einer Revision zu unterwerfen. Piria gab in seiner zweiten Arbeit über Salicin **) dem Saliretin die Formel $\text{C}^7\text{H}^6\text{O}$, weil er bei einem Versuche aus 100 Th. Saligenin 84,62 Th. Saliretin erhielt (Rechnung = 85,48 pC.). Wie wenig diese Formel mit seiner und Gerhardt's Analyse übereinstimmt, zeigt die in Gmelin's

*) Diese Annalen CL, 1.

**) Daselbst LVI, 45.

Handbuch VI, 179 gegebene Zusammenstellung. Noch unwahrscheinlicher wurde die Annahme, Saliretin sei Saligenin minus 1 At. H^2O , seit wir festgestellt hatten, dafs die Salicylsäure auch unter günstigen Umständen kein wahres Anhydrid sondern stets Condensationsproducte bildet.

Das Saliretin wird in folgender Weise erhalten. Man übergießt zerriebenes Salicin mit 10 Th. rauchender Salzsäure von 1,125 spec. Gewicht, erwärmt unter Umschwenken bis zur Lösung und hierauf weiter bis auf 80° , wobei sich ein Theil des Saliretins als pulveriger Niederschlag abscheidet. Man fällt es vollständig durch Eingießen des Breies in viel Wasser, wascht chlorfrei, löst in mäfsig verdünntem Weingeist, filtrirt, wobei wenig eines gallertartigen Körpers zurückbleibt, und scheidet aus dem Filtrat das Saliretin durch Eingießen in viel Salzwasser. Es fällt hierbei in käsigen Flocken rasch zu Boden, während Wasser allein die weingeistige Lösung nur milchig trübt.

Das so erhaltene Saliretin ist ein gelbliches oder röthlichgelbes Pulver. Es verliert nach dem Trocknen neben Vitriolöl weder bei 100° noch bei 200° Wasser, sintert bei letzterer Temperatur zusammen und bräunt sich. Es löst sich in wasserhaltigem und, wenn bei seiner Darstellung die angegebene Temperatur eingehalten wurde, auch fast ganz in absolutem Weingeist. Wurde dagegen das Salicin bei niedriger, 40° nicht übersteigender Temperatur durch Salzsäure zersetzt, so liefs sich aus der Lösung in wasserhaltigem Weingeist durch absoluten Alkohol ein Niederschlag fällen, welcher übrigens weder in seiner Zusammensetzung noch in seinen Eigenschaften vom Saliretin abwich.

Die Analysen des Saliretins führen zu der Formel $C^{14}H^{14}O^3$. Diese Formel ist, wie ich aus dem Jahresbericht (1866, 677) ersehe, bereits von Moitessier für das Saliretin angenommen; ob die Richtigkeit derselben durch Ana-

lysen gestützt wurde, ist aus der angegebenen Quelle nicht ersichtlich. Jedenfalls weicht meine Auffassung von der seinen darin ab, dafs ich Saliretin nicht für den Aether des Saligenins, sondern nach Analogie mit der Salicylosalicylsäure, $H.O.C^6H^4.CO.O.C^6H^4.CO.O.H$, für Saligenosaligenin, $H.O.C^6H^4.CH^2.O.C^6H^4.CH^2.O.H$, halte.

Saliretin wird nicht allein aus der wässerigen sondern auch aus der alkalischen Lösung durch Salzwasser gefällt. Nachdem der Niederschlag anhaltend mit Salzwasser gewaschen war, hielt er (nach Abzug von Kochsalz) nur noch einige Procente Natron, und jedenfalls viel weniger, als einer gesättigten oder halbgesättigten Natronverbindung entsprechen würde. — Schon Piria fand, dafs durch Chromsäure aus Saliretin keine salicylige Säure erhalten wird. Ich kann hinzufügen, dafs auch Uebermangansäure weder salicylige Säure noch Salicylsäure, überhaupt kein wohl characterisirtes Zerstellungsproduct bildet.

In ihrer Arbeit über Saligenin führen Beilstein und Seelheim *) Analysen harzartiger Producte an, welche sie aus Saligenin, a bis c durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid, d durch Erhitzen mit Jodäthyl erhielten. So weit die Analysen ein Urtheil zulassen, scheinen diese Körper das der in einigermaßen analoger Weise entstehenden Heptasalicylosalicylsäure entsprechende Heptasaligenosaligenin zu sein. Endlich zeigt ein von Gerhardt **) analysirtes, mit Hülfe von Schwefelsäure dargestelltes Saliretin die Zusammensetzung des mittleren Gliedes, nämlich des Trisaligenosaligenins.

*) Diese Annalen CXVII, 83.

**) Ann. chim. phys. [3] VII, 215.

Man hat demnach :

1. *Saligenosaligenin*, $C^{14}H^{14}O^3 = 2 C^7H^8O^2 - H^2O$, durch Salzsäure aus Salicin dargestellt. — Die Analysen a. und b. beziehen sich auf in absolutem Weingeist lösliches, c. auf darin unlösliches Saliretin.

Bei 100°			Piria		Kraut		
					a.	b.	c.
14 C	168	73,04	71,91	71,91	73,10	72,48	72,19
14 H	14	6,09	5,87	5,76	6,01	6,05	6,37
3 O	48	20,87	—	—	—	—	—
$C^{14}H^{14}O^3$	230	100,00.					

2. *Trisaligenosaligenin*, $C^{28}H^{26}O^5 = 4 C^7H^8O^2 - 3 H^2O$, durch Schwefelsäure dargestellt.

				Gerhardt
28 C	336	76,02		76,5
26 H	26	5,89		6,3
5 O	80	18,09		—
$C^{28}H^{26}O^5$	442	100,00.		

3. *Heptasaligenosaligenin*, $C^{56}H^{50}O^9 = 8 C^7H^8O^2 - 7 H^2O$, aus Saligenin durch Essigsäureanhydrid oder Jodäthyl erhalten.

				Beilstein und Seelheim			
				a.	b.	c.	d.
56 C	672	77,59		78,02	77,44	77,80	77,25
50 H	50	5,77		5,98	5,93	5,63	5,78
9 O	144	16,64		—	—	—	—
$C^{56}H^{50}O^9$	866	100,00.					

Da nun das Saliretin, C^7H^6O , 79,24 pC. C, 5,66 pC. H halten würde, so erhellt aus dieser Zusammenstellung, daß ein solches Product niemals analysirt worden ist *).

Hannover, 5. September 1870.

*) Fittig (diese Annalen CLIII, 263) hält es für bequemer, trotz unserer Untersuchung die „einfache Formel“ $C^7H^6O^2$ von Ger-