

damit sie alles Wasser verlieren. Bei der Destillation erweist sich die farblos durchsichtige Flüssigkeit als ein Gemenge von Aethylamin, Diäthylamin und Triäthylamin in etwa gleichen Theilen; die Flüssigkeit fängt an bei etwa 20° zu sieden; der Siedepunkt steigt dann allmählich auf 108°, allein schon bei 95° ist fast die ganze Menge der Flüssigkeit übergegangen.

In den Versuchen, deren Ergebnisse ich der Gesellschaft vorzulegen die Ehre habe, wurden 5 Liter des bei der Fabrikation des Chlorals als Nebenproduct auftretenden Oeles in Arbeit genommen. Die Operation war mit fünf oder sechs Digestionen vollendet und es wurden etwa 1½ Liter wasserfreier Basen erhalten.

Leider hatte ich bei diesen Versuchen von Neuem Gelegenheit, die schon früher gemachte Erfahrung\*) zu bestätigen, dass es hoffnungslos ist, die drei Aethylbasen durch Destillation von einander zu scheiden. Diese Erscheinung ist gewiss befremdlich, wenn man bedenkt, dass zwischen den Siedepunkten sowohl des Aethyl- und Diäthylamins, als auch des Diäthyl- und Triäthylamins ein Temperaturintervall von nahezu 40° liegt. Man muss also, um die einzelnen Basen zu scheiden, zu der früher\*\*) von mir beschriebenen Trennungsmethode mit Oxalsäure-Aether zurückgehen. Möglich indessen, dass das reichliche Material, welches jetzt zur Verfügung steht, einfachere Trennungsmethoden aufzufinden gestattet wird.

Die hier mitgetheilten Ergebnisse haben mich veranlasst, auch das Verhalten anderer Alkoholchloride und zumal des Chlormethyls zum Ammoniak einer eingehenderen Prüfung zu unterwerfen. In einer der nächsten Sitzungen hoffe ich, der Gesellschaft über den Erfolg dieser Versuche berichten zu können.

### 33. Victor Meyer: Synthese aromatischer Säuren.

(Vorgetragen vom Verf.)

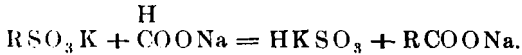
Erlenmeyer und Gütschow\*\*\*) haben gezeigt, dass das armenisaure Natron beim Erhitzen für sich ganz glatt in Wasserstoff und oxalsaures Natron übergeht und es können daher in dem Momente, in welchem das Salz sich zersetzt, die Gruppen H und (COONa) im freien Zustande angenommen werden. Diese Reaction bietet somit Gelegenheit, gleichzeitig Wasserstoff und Carboxyl — so zu sagen — in statu nascendi anzuwenden und veranlasste mich zu dem Versuche,

\*) Hofmann, Loc. cit. sup.

\*\*) Hofmann, R. Soc. Proc. XI. S. 66.

\*\*\*) Erlenmeyer, Organ. Chemie, H. Lieferung, S. 239.

dieselbe zur Synthese organischer Säuren zu verwerthen. In der That gelang es mir, durch Einwirkung von schmelzendem ameisen-sauren Natron auf die Kalisalze aromatischer Sulfosäuren, in den letzteren die Gruppe  $\text{SO}_3\text{K}$  in Verbindung mit dem frei werdenden Wasserstoff zu eliminiren und durch Carboxyl zu ersetzen. Die hierbei stattfindende Reaction, welche allgemeiner Anwendung fähig zu sein scheint, verläuft nach der Gleichung:

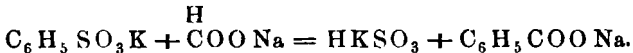


Das Reactionsproduct enthält, wie es diese Gleichung verlangt, neben dem Natronsalz der neu gebildeten Carbonsäure, schwefligsaures Salz, allein dasselbe wird durch die reducirende Wirkung des überschüssigen ameisen-sauren Natrons theilweise in Schwefelmetall umgewandelt. -- Ich habe diese Reaction bisher bei den Sulfosäuren des Benzols und der Benzoësäure ausgeführt.

### I. Synthese der Benzoësäure.

Gleiche Mengen trockenen ameisen-sauren Natrons und benzol-sulfosauren Kalis\*) wurden innig gemischt und in einer Porcellanschale unter beständigem Umrühren mehrere Minuten lang im Schmelzen erhalten. Die Reaction beginnt erst nach einiger Zeit, während ihres Verlaufs tritt der Geruch nach flüchtigen Schwefelverbindungen auf. Die dunkelbraun gefärbte Schmelze wurde in Wasser gelöst und nach dem Ansäuern mit Wasser destillirt, das mit Soda alkalisch gemachte Destillat durch Kochen mit Thierkohle von Schwefelverbindungen befreit, sodann durch Eindampfen concentrirt und die Benzoësäure mit Salzsäure abgeschieden. Sie wurde durch Umkrystallisiren aus Wasser und Sublimation völlig rein erhalten.

Die so erhaltene Säure besass alle Eigenschaften der Benzoësäure; der Habitus der Krystalle, die Art des Sublimirens, die Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen (begleitet von dem eigenthümlichen, charakteristischen Geruch) der beissende Geschmack, der Schmelzpunkt, der bei  $119^\circ$  gefunden wurde, charakterisiren dieselbe unzweifelhaft als gewöhnliche Benzoësäure; die Analyse ergab die Formel  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$ ; die Reaction verläuft also nach der Gleichung:



Für Fälle, wie der eben besprochene, dürfte die beschriebene Synthese von mehr theoretischem Interesse sein, da die Merz'sche Reaction\*\*) — Destillation mit Cyankalium — auf billigere Weise zu demselben Ziele führt. Von praktischem Werth ist dieselbe

\*) Das Natronsalz eignet sich, da es schwer ins Schmelzen kommt, nicht zu dieser Reaction.

\*\*) Zeitschrift für Chemie, 1868, S. 83.

indessen da, wo es sich darum handelt, Carboxyl in aromatische Säuren einzuführen, in welchem Falle die Merz'sche Reaction nicht, oder doch nur sehr schwierig, anwendbar zu sein scheint. Ich habe vergeblich versucht, durch Schmelzen von sulfobenzoësaurem Kali mit Cyankalium und Zersetzen des Productes mit Kali die Sulfo-Gruppe durch Carboxyl zu ersetzen. Ich erhielt stets nur sehr geringe Mengen unreiner Säure, aus welcher ich keine bestimmt charakterisirten reinen Producte erhielt. Mit grösster Leichtigkeit gelingt indessen diese Reaction bei Anwendung der oben beschriebenen Methode; ich habe, wie ich sogleich zeigen werde, auf diese Weise die Sulfo-benzoësäure in die entsprechende Benzol-Dicarbonensäure übergeführt.

## II. Synthese der Isophtalsäure. — Constitution der substituirten Benzoësäuren.

Um die Stellung der Seitenketten in den Bi-Derivaten des Benzols zu bestimmen, besitzen wir, wie Gräbe\*) hervorgehoben hat, 3 Anhaltspunkte. Dies sind erstlich die Constitution der Phtalsäure, für welche die Arbeiten Gräbe's\*\*) die Stellung 1, 2 mit Bestimmtheit nachgewiesen haben; ferner das Mesitylen, welchem nach Baeyer\*\*\*) gemäss seiner Bildung aus Aceton die Stellung 1, 3, 5 zukommt (Isophtalsäure ist demnach 1, 3 und Terephtalsäure 1, 4). Endlich sind im Hydrochinon die Hydroxylgruppen nach Gräbe †) höchst wahrscheinlich benachbart anzunehmen. Wir dürfen daher die Constitution nur derjenigen Benzolderivate als bekannt ansehen, welche auf eine der erwähnten Verbindungen zurückgeführt werden können.

In den sogenannten Ortho-Derivaten der Benzoësäure wurden bisher die Seitenketten meist in benachbarter Stellung angenommen. Diese Ansicht wird etwas unwahrscheinlich, wenn man bedenkt, dass grade in der sogenannten Meta-Reihe anhydridartige Verbindungen (Salicylsäure-Anhydrid, Cumarin) bekannt sind, und ich hielt es daher für wahrscheinlicher, dass in dieser, der Salicyl-Reihe, die Seitenketten benachbart anzunehmen seien. Der Versuch, ein Ortho-Derivat der Benzoësäure in die entsprechende Bicarbonensäure überzuführen, musste hierüber Aufklärung geben ††), und ich wählte hierzu die Sulfo-benzoësäure, welche nach den Versuchen von v. Barth †††) beim Schmelzen mit Kali nur Oxybenzoësäure liefert und demnach eine reine Ortho-Verbindung ist.

Gleiche Theile ameisen-sauren Natrons und sulfobenzoë-sauren Kalis

\*) Ann. Chem. Pharm. 149, S. 26.

\*\*) Ann. Chem. Pharm. 149, S. 26; Dasselbst 142, S. 133.

\*\*\*) Dasselbst Suppl. V, S. 79.

†) Dasselbst 146, S. 61.

††) cf. Gräbe, Ann. Chem. Pharm. 149, S. 27.

†††) Ann. Chem. Pharm. 148, S. 34.

wurden innig gemischt und zusammengeschmolzen. Die Reaction tritt hier viel leichter ein und verläuft regelmässiger und bei niedrigerer Temperatur, als im vorigen Falle, da das Salz leichter schmilzt, die Ausbeute ist in Folge dessen eine noch günstigere. Während des Verlaufs der Reaction färbt sich die Schmelze schön rosenroth, die Reaction wurde unterbrochen, als das Roth in ein schmutziges Gelbbraun überging. Die in Wasser gelöste Schmelze gab nach dem Ansäuern an Aether eine Säure ab, welche bald als Isophthalsäure erkannt wurde. Durch mehrstündiges Kochen der Säure mit Wasser in einer offenen Schale wurde etwas regenerirte Benzoesäure entfernt und sodann die in Ammoniak gelöste Säure durch Kochen mit Thierkohle von schwefelhaltigen Beimengungen befreit. Sie wurde endlich durch Lösen in Ammoniak und Fällen mit Salzsäure, Ueberführung in das sehr leicht lösliche Barytsalz abermaliges Fällen mit Salzsäure und Umkrystallisiren aus siedendem Wasser gereinigt. Die so erhaltene Säure löste sich leicht in Alkohol und Aether, fast nicht in kaltem, schwierig in heissem Wasser, aus welchem sie umkrystallisirt wurde und aus dem sie sich beim Erkalten in weissen Flocken abschied. Sie schmolz oberhalb 300°, verflüchtigte sich aber schon bei niedrigerer Temperatur langsam ohne Zersetzung (auch das Sublimat schmolz oberhalb 300°) und gab bei der Verbrennung scharf die Zahlen der Benzoldicarbonsäure. Das Barytsalz krystallisirt erst aus der auf ein sehr kleines Volumen eingedampften Flüssigkeit in den zarten Nadeln, die Fittig\*) am isophthalsäuren Baryt beobachtet. Das Salz enthielt, wie das Fittig'sche, 3 Moleküle Krystallwasser. Aus Alkohol krystallisirt die Säure in haarfeinen Nadeln, die genau die Form der Isophthalsäure zeigen.

Die erwähnten Eigenschaften charakterisiren die Säure unzweifelhaft als Isophthalsäure; die einzige, von Fittig bei der Isophthalsäure beobachtete Eigenschaft, die ich bei der von mir erhaltenen Säure nicht wiederfand, ist die Fähigkeit, aus Wasser in langen Nadeln zu krystallisiren. Diese Eigenschaft scheint indess nur der ganz absolut reinen, aus Isoxyloxyldargestellten Säure zuzukommen, denn auch die von Baeyer aus Hydroisopyromellithsäure\*\*) und aus Hydroisopyromellithsäure\*\*\*) dargestellte Isophthalsäure, welche bei der Verbrennung ebenfalls absolut scharfe Zahlen gab, und welche Hr. Baeyer die Güte hatte, mir zum Vergleiche zur Disposition zu stellen, scheidet sich aus heissem Wasser in Flocken ab, die erst unter dem Mikroskope nadelförmig erscheinen.

Phthalsäure und Terephthalsäure, welche an ihren schwerer löslichen Barytsalzen leicht erkannt worden wären, werden bei der Reaction nicht gebildet. Die beschriebene Synthese dürfte, wie ich glaube, als zweckmässige Darstellungsmethode der Isophthalsäure Anwendung finden.

\*) Ann. Chem. Pharm., 148, S. 18.

\*\*) Ann. Chem. Pharm. Suppl. VII, S. 30.

\*\*\*) Daselbst S. 40.

Da die Isophthalsäure, als ein Derivat des Mesitylens, die Stellung 1,3 hat, so folgt aus dem beschriebenen Versuche, dass auch die Sulfolbenzoëssäure und folglich sämtliche Ortho-Derivate der Benzoëssäure (Ortho-Chlor-, Nitro-, Amido, Diazo-, Oxy-, etc. Benzoëssäure), welche ja sämtlich dieselbe Oxybenzoëssäure geben, die Stellung 1,3 und nicht, wie bisher angenommen wurde, 1,2, haben. Da nun die Para-Derivate, wie Gräbe\*) hervorgehoben hat, die Stellung 1,4 haben müssen, weil das Para-Bromtoluol, welches Para-Brombenzoëssäure giebt, nach den Methoden von Fittig und von Kekulé in Terephthalsäure übergeführt werden kann, so bleibt für die Meta-(Salicyl) Reihe nur die Stellung 1,2 übrig, welche auch durch die Existenz der oben erwähnten anhydridartigen Verbindungen wahrscheinlich ist. Wir haben daher für die Derivate der Benzoëssäure die folgenden Stellungen anzunehmen:

Meta-Reihe	Ortho-Reihe	Para-Reihe
1,2	1,3	1,4

Da man nun bei den Phenol-Derivaten diejenigen Verbindungen, welche in Hydrochinon übergeführt werden können und also die Stellung 1,2 haben, als Ortho-Verbindungen bezeichnet, so ist die Bedeutung der Bezeichnungen „Ortho“ und „Meta“ in der Phenol- und in der Benzoëreihe eine verschiedene und ich glaube, dass dieser Uebelstand in einiger Zeit eine Regelung der Nomenklatur nothwendig machen wird.

Bei allen Schlüssen, die wir aus Reactionen, wie die oben beschriebene, ziehen, mahnt freilich die von Kekulé\*\*) beobachtete Thatsache, dass die Phenolsulfosäure mit Leichtigkeit aus der Meta-Stellung in die Para-Stellung übergeht, zu grosser Vorsicht und ich werde daher auch die so eben aufgestellte Reihe nicht für völlig bewiesen halten, bevor ich nicht auch ein Glied der Meta-Reihe in die gewöhnliche Phtalsäure werde übergeführt haben. Ich hoffe, hierüber in Kurzem weitere Mittheilung machen zu können.

#### 34. Victor Meyer: Zur Constitution des Camphers.

(Vorgetragen vom Verf.)

Schon seit langer Zeit, bevor noch die theoretischen Anschauungen einigermaßen klare Vorstellungen über die chemische Natur der complicirteren organischen Stoffe ermöglichten, ist der Campher, wie überhaupt die von der Natur in reichlicherer Menge gebotenen Pflanzen- und Thierstoffe, Gegenstand chemischer Untersuchungen gewesen. Wir sind durch zahlreiche, selbst noch vom vorigen Jahrhundert datirende Arbeiten im Besitz einer grossen Zahl von Thatsachen, welche,

\*) Ann. Chem. Pharm. 149, S. 27.

\*\*) Diese Berichte, II, S. 381.