

dass sich das Oel in gewöhnlichen monomolekularen Aldehyd und in festen trimolekularen Sulfaldehyd zerlegt, berechnet sich das Gasvolumgewicht zu 61.2, eine Zahl, die vollständig mit der oben gefundenen übereinstimmt.

84. E. Ador und Victor Meyer: Ueberführung der Brombenzoesäure in Isophtalsäure.

(Vorgetragen von Hrn. V. Meyer.)

Nachdem der Eine von uns vor ungefähr einem Jahre durch Ueberführung der Sulfbenzoesäure in Isophtalsäure für die der Oxybenzoesäure entsprechenden Substitutionsproducte der Benzoesäure (s. g. „Ortho-Reihe“), die 1,3 Stellung nachgewiesen und sich somit für die Salicylreihe die benachbarte Stellung der Seitenketten ergeben hatte, schien es wichtig, diese Ansichten nicht nur auf einen Versuch basirt hinzustellen, da die in der aromatischen Reihe mehrfach beobachteten Umlagerungen der Seitenketten bei der Beurtheilung der Stellungen die äusserste Vorsicht nothwendig erscheinen lassen. Obwohl man es nun an Versuchen nicht fehlen liess, entweder durch Ueberführung eines Gliedes der Salicylreihe in Phtalsäure oder noch eines anderen Gliedes der Oxybenzoesäure in Isophtalsäure, jene Auffassungen zu bestätigen, so blieben doch alle in dieser Richtung angestellten Experimente ohne Resultat. Aus der grossen Anzahl der zu diesem Zwecke unternommenen Versuche wollen wir hier nur erwähnen, dass es nicht gelang, nach der interessanten, von Hofmann zur Umwandlung der aromatischen Monamine in kohlenstoffreichere Säuren angewandten Methode die NH_2 -Gruppe in der Amidobenzoesäure und ihrem Aether durch COOH zu ersetzen; dass die Chlorsalicylsäure weder durch Behandlung ihres Methyläthers mit Kohlensäure und Natrium, noch durch Zusammenschmelzen ihres Kaliumsalzes mit Cyankalium (in letzterem Falle trat völlige Verkohlung ein) in eine Dicarbonsäure übergeführt werden konnte. Auch der Brombenzoesäure-Methyläther*), welcher nach der Methode

*) Aetherarten der Brombenzoesäure waren bisher nicht bekannt. Der erwähnte Methyläther, durch Einwirkung von Jodmethyl auf das Silbersalz erhalten, bildet, aus Alkohol krystallisirt, prächtige, harte, durchsichtige Tafeln, die bei 31° — 32° schmelzen.

Bei der Verbrennung gaben: 0,1957 Grm. Substanz 0,8210 Grm. CO_2 und 0,0618 Grm. H_2O .

	Berechnet:	Gefunden:
C . . .	44,65	44,71
H . . .	8,25	8,47.

Die Indifferenz des Aethers gegen Natrium rührt jedenfalls davon her, dass in Folge einer beginnenden Einwirkung des Natriums auf die COOCH_3 -Gruppe, das Metall sich sofort mit einer dünnen Schicht bedeckt, welche dasselbe unwirksam macht. Ein directer Versuch mit Benzoesäureäther bestätigt diese Ansicht. Bringt man Benzoesäureäther in trockenem Benzol mit Natrium zusammen, so umkleidet sich das Metall alsbald mit einer Schicht, welche seine weitere Wirkung aufhebt.

von Fittig in trockenem Aether mit Jodmethyl und Natrium behandelt wurde, blieb bei dieser Behandlung unangegriffen, desgleichen beim Erhitzen mit Jodmethyl und Silberstaub, wobei nur das Jodmethyl zersetzt wurde. Endlich stellten wir das von Wroblewsky entdeckte Bromtoluol, welches bei der Oxydation die gewöhnliche Monobrombenzoëssäure liefert, nach der vom Entdecker angegebenen Methode aus gebromtem Toluïdin*) (durch Zersetzung des schwefelsauren Diazobromtoluols mit absolutem Alkohol) dar und unterwarfen dasselbe, behufs Ueberführung in Isoxytol der Fittig'schen Reaction; nach vielstündigem Stehen der Mischung war indessen das ganze Jodmethyl zersetzt, während das Bromtoluol unverändert geblieben war.**)

Durch diese und noch mannigfache andere negative Resultate gelangten wir zu der Erkenntniss, dass das ameisensäure Natron gegenwärtig das einzige Mittel ist, um von einem Substitutionsproducte der Benzoëssäure zu der entsprechenden Dicarbonsäure zu gelangen. Trotz des negativen Resultates, das die Einwirkung dieses Reagens auf Chlorsalzsäure ergeben hatte***), untersuchten wir das Verhalten desselben gegen Brombenzoëssäure und es gelang uns, das Brom derselben durch den Ameisensäurerest zu ersetzen. Die so gewonnene Säure erwies sich als Isophtalsäure; hierdurch ist die Richtigkeit der von dem Einen von uns†) vorgeschlageneu Bezeichnung „1,3-Reihe“ für die sonst als „Ortho-Reihe“ bezeichnete Gruppe der Benzoëderivate von Neuem bewiesen.

Reine Monobrombenzoëssäure wurde in das Kaliumsalz übergeführt und dies mit dem gleichen Gewicht ameisensauren Natrons geschmolzen. Zur Vollendung der Reaction ist starkes Erhitzen nothwendig, weshalb man zweckmässig nicht zu grosse Mengen zu einer Operation verwendet. Die dunkelbraune Schmelze wird in Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert und mit Aether geschüttelt. Die beim Abdestilliren des Aethers zurückbleibende Säure wird durch Lösen in Ammoniak, Kochen mit Thierkohle und abermaliges Fällen gereinigt und, nachdem sie durch anhaltendes Kochen mit Wasser von regenerirter Benzoëssäure befreit ist, in das Bariumsalz übergeführt. Die aus diesem Salze abgeschiedene Säure ist reine Isophtalsäure. Sie schmilzt erst oberhalb 300°, lässt sich ohne wesentliche Zersetzung sublimiren und löst sich in heissem Wasser, aus dem sie sich beim Erkalten in weissen Flocken abscheidet. Unter dem Mikroskope erscheint sie in Form feiner weisser Nadeln.

*) Das zu den Versuchen verwandte Toluïdin war aus schön krystallisirtem Nitrotoluol dargestellt, welches wir der Güte des Hrn. Dr. Martius verdanken.

**) Das 1,3 Bromtoluol verhält sich in dieser Beziehung wie Brommesitylen, welches nach Fittig ebenfalls nicht methylirt werden kann.

***) V. Meyer, diese Berichte III. S. 363.

†) Ann. Chem. Pharm. Bd. 156, S. 297.

0,2012 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung 0,4266 Grm. CO_2 und 0,0688 Grm. H_2O .

	Berechnet:	Gefunden:
C . .	57,83	57,80
H . .	3,62	3,77.

Das in Wasser leicht lösliche Bariumsalz krystallisirt aus sehr concentrirter Lösung in feinen Nadeln, die 3 Molecüle Krystallwasser enthalten.

0,2934 Grm. verloren bei 160° 0,0447 Grm. H_2O und gaben 0,1908 Grm. BaSO_4 .

	Berechnet:	Gefunden:
Ba . .	45,52 pCt.	45,1 pCt.
H_2O . .	15,21 „	15,24 „

Das Silbersalz ist ein in Wasser unlöslicher Niederschlag.

Die Identität der Säure mit der Isophtalsäure ist somit erwiesen.

Terephtalsäure oder Phtalsäure entstehen bei der Reaction nicht. —

Das Gelingen dieses Versuches erscheint einigermaassen auffällig, wenn man sich erinnert, dass das Kaliumsalz der Chlorsalylsäure beim Schmelzen mit ameisensaurem Natron nur Benzoësäure lieferte. *) Auch die der Chlorsalylsäure isomere 1,3 Chlorbenzoësäure liefert bei gleicher Behandlung grosse Mengen von Benzoësäure, aus welcher sich jedoch eine geringe Menge einer sehr hoch schmelzenden Säure isoliren liess, die jedenfalls Isophtalsäure war. Es scheint demnach wesentlich von der Natur des im Benzolkern befindlichen Halogens abzuhängen, ob das ameisensaure Natron nur als Wasserstoffquelle resubstituierend, oder Kohlenstoff zuführend, wirkt. Auch bei der oben beschriebenen Synthese werden beträchtliche Mengen von Benzoësäure regenerirt, ein Beweis, dass auch hier ein Theil des ameisensauren Natrons sich unter Abgabe von Wasserstoff spaltet, welcher letzterer die Brombenzoësäure in Benzoësäure umwandelt.

Zum Schluss noch einige Bemerkungen über die synthetisch erhaltene Isophtalsäure. Wie schon wiederholt hervorgehoben, gleicht die aus Sulfo- oder Brombenzoësäure dargestellte Isophtalsäure in allen Stücken der Isophtalsäure aus Isoxylole, mit Ausnahme der der letzteren zukommenden Eigenschaft, aus Wasser in langen Nadeln zu krystallisiren. Die aus Benzoësäure gewonnene Säure konnte immer nur in Flocken erhalten werden, die erst unter dem Mikroskope nadel-förmig erschienen, und die durch noch so oft wiederholtes Umkrystallisiren ihre Gestalt nicht änderten. Um nun jeden Zweifel an der Identität zu verscheuchen, wurde eine Quantität der Isophtalsäure — dargestellt aus Sulfobenzoësäure und ameisensaurem Natron — in den Me-

*) V. Meyer, l. c.

thyläther übergeführt. Der Isophtalsäure-Methyläther ist von Hrn. Baeyer kürzlich mit Hülfe der aus Mellithsäure gewonnenen Isophtalsäure dargestellt und wurde uns freundlichst zum Vergleiche zur Disposition gestellt.

Der Methyläther, den wir durch Einwirkung von Jodmethyl auf das Silbersalz gewonnen, erwies sich, nachdem er durch Abpressen und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt war, mit dem des Hrn. Baeyer absolut identisch; er bildete weisse feine, lange Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 64–65° C. lag; der uns von Hrn. Baeyer übergebene Aether zeigte, an demselben Thermometer, den Schmelzpunkt 63–65° C., und war, abgesehen von einer geringen gelblichen Färbung, welche dem letzteren anhaftete, von dem unsrigen in keiner Hinsicht zu unterscheiden. — Auch die aus Brombenzoesäure gewonnene Isophtalsäure wurde in den Methyläther übergeführt, welcher sich mit den genannten im Schmelzpunkt und sonstigen Eigenschaften völlig identisch erwies.

85. A. W. Hofmann: Ueber Biuret und verwandte Verbindungen.

(Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium LXXV; vorgetragen vom Verfasser.)

Die Darstellung der substituirtcn Biurete, über welche ich in einem vorhergehenden Aufsätze*) berichtet habe, ist Veranlassung gewesen, auch mit dem normalen Biuret einige Versuche auszuführen. Diese Versuche sind allerdings zunächst nur zu meiner eigenen Belehrung unternommen worden; einige der beobachteten Thatsachen scheinen gleichwohl der Mittheilung nicht unwerth.

Das Biuret ist 1847 in dem Magnus'schen Laboratorium von Hrn. Wiedemann**) entdeckt worden. Es ist bisher nur selten Gegenstand der Bearbeitung gewesen; unter denen, die sich mit demselben beschäftigt haben, sind Hr. Finckh und später Hr. Baeyer zu nennen.

Die Darstellung des Biurets wurde nach dem Verfahren ausgeführt, welches Hr. Wiedemann angegeben hat, nämlich durch Schmelzen des Harnstoffs bei einer Temperatur von 150–160°. Ich war erstaunt über die Leichtigkeit, mit welcher sich der Körper aus dem Harnstoff bildet und über die reiche Ausbeute an demselben. Für einen Versuch im Kleinen ist es in der That nur nöthig den Harnstoff einige Augenblicke auf die Temperatur zu bringen, bei welcher er sich unter Ammoniakentwicklung zersetzt, das Schmelzproduct in

*) Hofmann, diese Berichte Jahrg. IV, S. 246.

**) Wiedemann, Pogg. Ann. LXXIV, 1867.