

256. Rudolph Fittig: Ueber die Metatoluylsäure.

(Eingegangen am 19. November; verl. in der Sitzung von Hr. Wichelhaus.)

Die Angaben über die Eigenschaften dieser Säure weichen beträchtlich von einander ab. Ahrens*), der sie zuerst darstellte, fand ihren Schmelzpunkt bei 90—93°, Tawildarow**) bei 85°, Wurtz***) bei 90° und endlich Richter†) den der aus Wasser krystallisirten Säure bei 105—106° und den der sublimirten Säure bei 108°. Diese Abweichungen in den Angaben machen es unzweifelhaft, dass jedenfalls mehrere der genannten Chemiker die Säure nur in unreinem Zustande in Händen gehabt haben, aber welche Angabe die richtige ist, lässt sich schwer beurtheilen, da bei keiner der angewandten Darstellungsmethoden die Möglichkeit der Verunreinigung mit einer isomeren Säure absolut ausgeschlossen war.

Es lag mir daran, diese Modification der Toluylsäure in reinem Zustande näher kennen zu lernen, weil ich es für wichtig hielt, für Untersuchungen über die Stellung der Atomgruppen in den aromatischen Körpern einen Stützpunkt in den drei Toluylsäuren zu erhalten. Ich suchte deshalb nach einer Darstellungsweise, welche eine Verunreinigung mit Ortho- oder Paratoluylsäure so gut wie unmöglich machte. Als Ausgangspunkt wählte ich dazu die Weinsäure. Herr Böttlinger ist seit längerer Zeit im hiesigen Laboratorium mit dem Studium der Brenztraubensäure und deren Umwandlung in Uvitinsäure beschäftigt. Bei dieser Arbeit hatte er eine ziemliche Quantität von Uvitinsäure auf die von Finckh beschriebene Weise gewonnen. Es stand zu erwarten, dass, wenn es gelänge, dieser Säure ein Mol. Kohlensäure zu entziehen, reine Metatoluylsäure entstehen würde. Herr Böttlinger hat gefunden, dass diese Umwandlung, ähnlich wie die der Phtalsäure in Benzoësäure, stattfindet, wenn man 1 Mol. des Calciumsalzes der Uvitinsäure mit etwas mehr als 1 Mol. Kalkhydrat innig gemengt, in einem Bleibade mehrere Stunden erhitzt. Es muss dabei ziemlich stark erhitzt werden, denn bei der Schmelztemperatur des Bleis findet die Umwandlung noch nicht statt.

Aus der Masse wurde die Toluylsäure auf die gewöhnliche Weise, durch Lösen in Säure, Destillation mit den Wasserdämpfen etc. rein abgetrennt. Die so erhaltene Säure war in Wasser beträchtlich leichter löslich als die beiden andern Modificationen, krystallisirte daraus in nadelförmigen Krystallen, die genau bei 105° schmolzen. Auch ihr Calciumsalz ist beträchtlich leichter löslich, als das paratoluylsaure Salz.

*) Zeitschr. f. Chem. N. F. 5, 106.

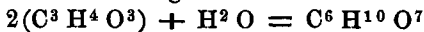
**) Zeitschr. f. Chem. N. F. 6, 419 und diese Berichte 4, 410.

***) Compt. rend. 70, 350.

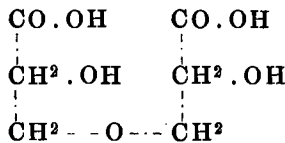
†) Diese Ber. 5, 426.

Um die Ursache der abweichenden Angaben von Ahrens aufzufinden, hat Herr W. Ramsay darauf auf meine Veranlassung dessen Versuche wiederholt. Monobromxylo, aus künstlichem constant siedendem Xylo dargestellt, wurde mit saurem, chromsaurem Kalium und Schwefelsäure oxydirt und aus dem erhaltenen Säuregemisch die Calciumsalze dargestellt. Schon aus der stark verdünnten Lösung schied sich, wie Ahrens richtig angiebt, ein Salz in prächtigen, farblosen Nadeln ab, welches, obwohl es ganz den Character einer reinen Verbindung besass, doch noch einige Male aus Wasser umkrystallisirt wurde. Die dann daraus abgeschiedene einfach gebromte Toluylsäure besass den von Ahrens beobachteten Schmelzpunkt und liess sich durch Behandeln mit Natriumamalgam leicht entbromen. Die gebildete Toluylsäure wurde nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure mit den Wasserdämpfen abdestillirt und das Destillat mit Kalkspathpulver neutralisirt. Aus der eingeengten Flüssigkeit schieden sich büschelförmig vereinigte, zoll-lange spießförmige Krystalle ab, die dem aus Wasser krystallisirten benzoësauren Calcium sehr ähnlich waren. Das Aussehen dieser Krystalle liess es uns unzweifelhaft erscheinen, dass sie eine Verbindung und keine Gemenge waren. Wir schieden die Säure daraus ab und fanden zu unserm Erstaunen die Angabe von Ahrens bestätigt. Die Säure schmolz bei 92° , allein nicht ganz so momentan, wie man es bei einer reinen Substanz gewohnt ist. Wir lösten sie deshalb noch in Alkohol, um bessere Krystalle zu erhalten. Aus dieser Lösung schieden sich aber zwei ganz verschiedenartige Krystalle, Drusen von matten Nadeln und glänzende, durchsichtige, anscheinend monokline Krystalle ab, die sich leicht mechanisch durch Auslesen von einander trennen liessen. Die ersteren waren reine Paratoluylsäure, die letzteren schmolzen genau bei 105° , also bei derselben Temperatur wie die aus Weinsäure bereitete Metatoluylsäure. Es folgt hieraus, dass unser schön krystallisirtes Calciumsalz doch noch ein Gemenge von zwei Salzen war und dass man auch bei organischen Verbindungen nicht berechtigt ist, daraus dass ein Körper in grossen schönen Krystallen erhalten wurde, den Rückschluss zu machen, dass man es mit einem chemischen Individuum, und nicht mit einem Gemenge zu thun hat. Es liegt das eigentlich auf der Hand, denn warum soll das Zusammenkrystallisiren isomorpher Verbindungen nicht ebenso gut bei organischen, wie bei unorganischen Verbindungen stattfinden? Wenn wir auf unsere Beobachtungen trotzdem einiges Gewicht legen, so geschieht das nur, weil wir glauben, dass dieser Umstand bei organischen Untersuchungen bislang zu wenig beobachtet ist. Ahrens sowohl, wie auch Wurtz und Tawildarow haben sich augenscheinlich durch das homogene Aussehen der Krystalle ihrer Salze täuschen lassen.

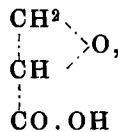
Zum Schluss möchte ich noch kurz ein weiteres Resultat der Untersuchung des Herrn Böttiger mittheilen. Finckh giebt an, dass der Niederschlag, den man mit Barytwasser in einer Lösung von Brenztraubensäure erhält, basisch-brenztraubensaures Baryum sei und diesem Salze eine Säure $C^9 H^{12} O^9 (= 3 (C^3 H^4 O^3))$ zu Grunde liege. Diese Angabe ist nicht richtig. Behandelt man den in Wasser suspendirten Niederschlag mit Kohlensäure, so geht ein Baryumsalz in Lösung und es scheidet sich kohlen-saures Baryum ab. Dasselbe lösliche Baryumsalz erhält man, wenn man den Niederschlag in sehr verdünnter Essigsäure löst und die Lösung mit Alkohol versetzt. Ihm kommt die Zusammensetzung $C^6 H^8 O^7 Ba$ zu. Diese Formel wurde durch die Analyse anderer Salze controllirt. Die erste Einwirkung des Baryhydrats auf die Brenztraubensäure besteht also darin, dass sich zwei Moloküle dieser Säure unter Aufnahme der Elemente von einem Molokül Wasser vereinigen.



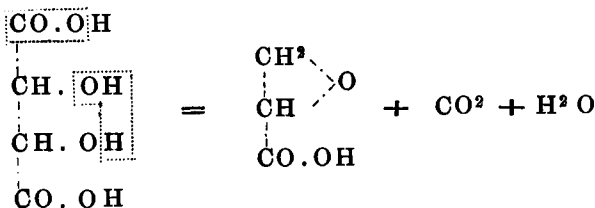
und der neuen Säure kann nicht wohl eine andere Constitutionsformel als



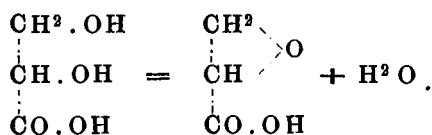
zukommen. Dadurch wird freilich die von Wichelhaus für die Brenztraubensäure angenommene Formel $CH^3.CO.CO.OH$ in Frage gestellt und die Formel



wonach sie als ein Derivat des Aethylenoxyds aufzufassen wäre, wahrscheinlicher gemacht. Die neue Säure, welche wir Hydruvinsäure nennen wollen, stände dann zu der Brenztraubensäure in derselben Beziehung, wie der Diäthylenalkohol zum Aethylenoxyd. Wir werden später ausführlich über diese Versuche berichten und wollen nur noch bemerken, dass auch die Entstehung der Brenztraubensäure aus der Weinsäure



und namentlich die aus der Glycerinsäure



die obige Constitutionsformel wahrscheinlicher als die von Wichelhaus erscheinen lässt.

Bei der Umwandlung der Brenztraubensäure in Uvitinsäure entsteht keine Spur von Trimesinsäure. Meine Vermuthung, dass das von Finckh für oxalsaures Baryum gehaltene unlösliche Salz trimesinsaures Baryum gewesen sein möchte, hat sich nicht bestätigt. Finckh's Angabe ist richtig.

Tübingen, November 1872.

257. Julius Thomsen: Ueber die Bildung und Zersetzung der Ameisensäure.

(Eingegangen am 21. November; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Hr. Berthelot hat in *Ann. chim. phys.* (4) 18, S. 24—57 die Bildungs- und Zersetzungsphänomene der Ameisensäure vom dynamischen Standpunkte einer Discussion unterworfen. Als Grundlage für die Discussion dient die von Favre und Silbermann bestimmte Verbrennungswärme der Ameisensäure, und der Werth der von Hrn. Berthelot erreichten Resultate ist demnach ganz und gar abhängig von der Genauigkeit, mit welcher jene Zahl bestimmt worden ist.

Ueber diesen wichtigen Punkt geht aber Hr. Berthelot leicht hinweg, indem er ohne Kritik die Zahl als hinlänglich genau betrachtet, ungeachtet dass fast Jeder, der über die Verbrennungswärme der fetten Säuren geschrieben hat, sich bestimmt gegen die Genauigkeit der fraglichen Zahl ausgesprochen hat. Es schreibt z. B. Nordenskjöld in *Pogg. Ann.* CIX. 189: „Sollte diese Bestimmung der Verbrennungswärme der Ameisensäure richtig sein, so würde dieselbe bei ihrer Verbrennung mit derselben Menge Sauerstoff mehr Wärme entwickeln, als irgend eine andere organische Verbindung, ja sogar mehr als Wasserstoff.“ Selbst die Urheber der fraglichen Zahl erklären diese als ungenau und als Resultat eines einzelnen misslungenen Versuches; es schreiben nämlich Favre und Silbermann in ihrer bekannten Abhandlung in *Ann. chim. phys.* (3) 34, 438: „*Cette combustion a été difficile à effectuer; aussi prévenons-nous que la chaleur de combustion obtenue doit s'écarter du nombre théorique. Cet acide n'a éprouvé dans une expérience qu'un commencement de combustion;*