

das Barytsalz zeigte die Zusammensetzung $(C_{12}H_9 \cdot COO)_2 Ba$ und enthielt kein Krystallwasser.

Erhitzt man die Säure mit gelöschtem Kalk, so zerfällt sie fast ganz glatt in Diphenyl und Kohlensäure. Sie ist demnach eine Diphenylcarbonsäure. — Oxydirt man sie in Eisessig mit Chromsäure, so erhält man beim Zusatz von Wasser einen schweren pulverförmigen Niederschlag, der die Eigenschaften der Terephtalsäure zeigt. Er erwies sich fast unlöslich in Aether, sublimirte bei höherer Temperatur ohne vorherige Schmelzung und bildete ein in Wasser schwer lösliches Barytsalz. Die Analyse gab ebenfalls für Terephtalsäure sprechende Zahlen, nur wurde der Kohlenstoffgehalt etwas zu hoch gefunden, was noch auf eine Beimengung von Diphenylcarbonsäure hinwies.

Mit der von Ostermayer und Fittig vor Kurzem aus dem Phenanthrenchinon erhaltenen Diphenylcarbonsäure ist obige Säure nicht identisch, sondern isomer, da die erstere nach der Angabe von Fittig¹⁾ bei 110—111° schmilzt und mit Kalkhydrat erhitzt als Hauptprodukt Diphenylenketon liefert.

Vermuthlich wird sie dagegen aus der Diphenylsulfosäure zu erhalten sein, da es wohl anzunehmen ist, dass die Sulfogruppe beim Eintritt in das Diphenyl die Parastellung einnehmen wird, wie es bei dem Brom der Fall ist, von dem ich früher²⁾ bewiesen habe, dass es sich bei dem Monobromdiphenyl in der Parastellung befindet. Ich habe Versuche über Synthese der Diphenylcarbonsäure aus Diphenyl nicht ausgeführt, weil über dieselbe nach der Angabe von Fittig in dem Tübinger Laboratorium gearbeitet wird. Zur Unterscheidung von der isomeren Säure aus Phenanthren wird man die von mir erhaltene Diphenylcarbonsäure zweckmäßig als Paradiphenylcarbonsäure oder Paraphenylbenzoësäure bezeichnen.

Königsberg, den 25. März 1873.

128. W. Weith: Zur Synthese der aromatischen Säuren.

(Eingegangen am 31. März.)

In einer vor Kurzem³⁾ erschienenen Abhandlung theilte ich mit, dass bei der Einwirkung von Kupferpulver auf Phenylsenföl sich durch Entschweflung Cyanphenyl bildet, welches dann sofort in das isomere Benzonitril übergeht. Seitdem habe ich gefunden, dass die Senfölkupferreaktion von allgemeinerer Anwendbarkeit ist, insofern sich auch die isomeren Tolylsenföle leicht in die zugehörigen Nitrile überführen lassen.

¹⁾ Diese Berichte 167.

²⁾ Diese Berichte 682.

³⁾ W. Weith, Diese Ber. VI, S. 210.

Ueberführung von Pseudotoluidin in Orthotoluylsäure. Zu den Versuchen diente ein Pseudotoluidin, das von Hrn. Bindshaedler in Basel dargestellt worden war. Aus demselben wurde, nach üblicher Weise, das von Girard ¹⁾ beschriebene Pseudotolylsenföhl, vom constanten Siedepunkt 227^o, gewonnen.

Beim Erhitzen des Senföls mit Kupferstaub trat die Reaction schon unterhalb 200^o ein, sie war charakterisirt durch den auftretenden Cyanürgeruch und die Schwärzung des Kupfers. Nach einstündigem Erhitzen, im Oelbade unter Rückfluss wurde abdestillirt — das noch einmal über Kupfer rectificirte Destillat war schwefelfrei, überdies war der Geruch nach Cyanür in den des Benzonnitrils umgeschlagen. Die farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit kochte constant bei 203 — 204^o (corr.). (Uebrigens entsteht auch bei dieser Reaction, wie bei der Entschweflung des Phenylsenföls, in merklicher Quantität ein hochsiedender, in feinen Nadeln krystallisirender Körper.)—

Das so erhaltene Orthotoluonitril wurde mit alkoholischem Kaliumhydrat verseift. Die vollständige Zersetzung gelingt nur schwierig, nach 3 — 4stündigem Erhitzen auf 130^o war neben Ammoniak und Kaliumsalz ein Körper entstanden, der sich beim Verdampfen des Alkohols als braunes, krystallinisch erstarrendes Oel ausschied, und der bei näherer Untersuchung sich als Amid der Orthotoluylsäure erwies. —

Leicht und vollständig verläuft dagegen die Zersetzung des Nitrils, wenn es mit concentrirter Salzsäure einige Stunden auf etwa 200^o erhitzt wird; die Reaktionsröhren enthalten nachher neben Salmiak die in langen breiten Spiessen krystallisirte Orthotoluylsäure.

Die Säure wurde durch Umkrystallisiren aus Wasser und Destillation mit Wasserdampf gereinigt. Bei letzterer Operation schied sich ein Theil der Säure im Kühler ab und zwar in Form feiner weisser Nadeln, die genau bei 102^o schmolzen, ein anderer Theil, der im Wasser gelöst war, wurde durch Eindampfen mit Kaliumcarbonat und Ausfällen mit Salzsäure gewonnen. Auch diese Fraction besass den Schmelzpunkt 102^o. Durch Sublimation trat keine Veränderung desselben ein. Die Verbrennung ergab 70.17 pCt. C und 5.99 pCt. H. Toluylsäure C₈ H₈ O₂ verlangt 70.58 C und 5.88 H. Das durch Neutralisiren mit Doppelspathpulver dargestellte Calciumorthotoluylat krystallisirte, wie bereits Fittig und Bieber ²⁾ angeben, in feinen, dendritisch gruppirt leicht löslichen Nadeln und war nach der Formel Ca (C₈ H₇ O₂)₂ + 2 H₂ O zusammengesetzt (gef. 11.56 pCt. Ca und 10.28 pCt. H₂ O ber. 11.56 pCt. Ca und 10.40 pCt. H₂ O).

¹⁾ O. Meister, Correspondenz aus Zürich. März 1873.

²⁾ Fittig und Bieber, Ann. Chem. Pharm. 156, S. 243.

Da sowohl das Calciumsalz der Ortho- als auch das der Meta- toluylsäure mit 2 Mol. H_2O krystallisirt, überdies die Schmelzpunkte beider Säuren sehr nahe liegen (102° und 105°), wurde zur Charakterisirung der vorliegenden Toluylsäure die Nitroverbindung dargestellt. Aus heissem Wasser umkrystallisirt bildete sie feine weisse Nadeln, die genau den von Fittig und Bieber ¹⁾ für Nitroorthotoluylsäure angegebenen Schmelzpunkt (145°) besaßen.

Um die Identität mit Orthotoluylsäure zweifellos zu machen, habe ich schliesslich die erhaltene Toluylsäure der Oxydation durch Kaliumbichromat und Schwefelsäure unterworfen. Metatoluylsäure lässt sich bekanntlich zu Isophthalsäure oxydiren (Ahrens), während Orthotoluylsäure, wie alle 1.2 Benzolderivate, von Chromsäure vollständig verbrannt wird (Fittig). Zur Begegnung des Einwandes, dass durch die Reinigungsoperationen etwa beigemengte Isomere verloren gegangen seien, diente zu dem Oxydationsversuch rohe, direct aus dem Kaliumsalz gefällte Säure. 1 Gramm derselben wurde mit 12 Gramm $K_2Cr_2O_7$ und 18 Gramm conc. H_2SO_4 verdünnt durch 3 Volumen Wasser, unter Rückfluss erhitzt. Schon beim ersten Aufkochen fand lebhaft, durch Kalkwasser constatirte Kohlensäureentwicklung statt. Nach 7 Stunden wurde die Operation unterbrochen, filtrirt, auf das Filter Ammoniak gebracht und die ammoniakalische Flüssigkeit mit Salzsäure übersättigt — sie blieb vollkommen klar. Zur Prüfung auf etwa in der Oxydationsmischung gelöste Säure wurde dieselbe mit Aether extrahirt, der beim Verdunsten bleibende Rückstand mit Ammoniak behandelt und die alkalische Flüssigkeit durch Salzsäure übersättigt. Es entstand eine höchst unbedeutende Trübung. — Die Toluylsäure war somit in kurzer Zeit vollständig verbrannt worden.

Diese Versuche beweisen, dass die aus dem Pseudotoluidin entstehende Säure wirklich Ortho- (1.2) Toluylsäure ist; sie können als eine neue Stütze betrachtet werden für die Richtigkeit der Anschauungen von Victor Meyer ²⁾ und Fittig ³⁾, die das Pseudotoluidin in die Klasse der Ortho- (1—2) Verbindungen eingereicht haben.

Orthotoluylamid $C_6H_4 \begin{matrix} C \\ \diagup \\ O \\ \diagdown \\ N \\ \diagup \\ H_2 \end{matrix} CH_3$ (gef. 10.17 pCt. ber. 10.37 pCt. N). Die vorhin erwähnte, bei der Einwirkung von alkoholischem Kaliumhydrat auf Orthotoluonitril entstehende, dunkel gefärbte Krystallmasse wurde durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser gereinigt. Derart wurden feine, sehr lange, seidenglänzende Nadeln erhalten, die in kaltem Wasser wenig, in heissem sehr leicht löslich waren. — Das Orthotoluylamid ist dem Benzamid äusserst ähnlich. Wie dieses löst es sich sehr leicht in Weingeist, ebenso in warmem

¹⁾ Fittig und Bieber, Ann. Chem. Pharm. 156, S. 245.

²⁾ V. Meyer. Ann. Chem. Pharm. 156, S. 265 und 159, S. 22.

³⁾ R. Fittig. Zeitsch. f. Chem. N. F. VII, 179 und VII, 586.

Aether und krystallisirt daraus in weissen atlasglänzenden Nadelbüscheln. Der Schmelzpunkt wurde zu 138° gefunden. Von concentrirter Salzsäure wird das Amid sehr leicht aufgenommen; die salzsaure Lösung auf $180\text{--}200^{\circ}$ erhitzt liefert quantitativ genau auf 1 Mol. Salmiak 1 Mol. Orthotoluylsäure. Der Schmelzpunkt der aus dem Amid erhaltenen, wie üblich gereinigten Säure lag bei 102° . Die daraus dargestellte in feinen weissen Nadeln krystallisirende Nitrosäure schmolz bei $144\text{--}145^{\circ}$. —

Paratoluylsäure aus festem Toluidin. Krystallisirtes Toluidin wurde durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff in Sulfocarb-toluid übergeführt, das durch Erhitzen mit mässig verdünnter Schwefelsäure in Toluidin und Tolylsenfö (Schmelzpunkt 270°) gespalten wurde. Die Einwirkung des Kupfers auf Paratolylsenfö verläuft wie in den früher geschilderten Fällen; bei etwa 190° stellen sich Cyanürgeruch und Schwärzung des Kupfers ein. Die Ausbeute an Nitril bleibt indessen sehr hinter der aus Phenyl- und Pseudotolylsenfö zurück. Da mir nur 3—4 Grm. Paratolylsenfö zur Verfügung standen ¹⁾ konnte das Paratoluonitril in diesem Falle nicht isolirt werden; es wurde vielmehr das Toluidin enthaltende Produkt der Entschweflung direct verseift. Die wie gewöhnlich isolirte und gereinigte Paratoluylsäure (gef. 70.20 pCt. C und 6.01 pCt. H. $C_8H_8O_2$ verlangt 69.59 pCt. C und 5.88 pCt. H) schmolz genau bei 177° . Das daraus durch Behandeln mit Doppelspathpulver dargestellte Calciumsalz krystallisirte in breiten, benzoessäureähnlichen Nadeln. Auch die Zusammensetzung entsprach dem Calciumparatoluylat $Ca(C_8H_7O_2)_2 + 3H_2O$ (gef. 14.6 pCt. H_2O und 13.01 pCt. Ca (im entwässerten Salze) ber. 14.8 pCt. H_2O und 12.90 pCt. Ca).

Zur Entschweflung aromatischer Sulfobarnstoffe. Gelegentlich der Untersuchung über Bildung von Triphenylguanidin haben Merz und ich ²⁾ nachgewiesen, dass das Sulfocarbanilid unter dem Einfluss der Wärme zunächst in Phenylsenfö und Anilin zerfällt. Es war deshalb zu erwarten, dass bei raschem Erhitzen von Sulfocarbanilid mit Kupferpulver wenigstens ein Theil des gebildeten Phenylsenfö durch directe Entschweflung in Phenylcyanür resp. Benzonitril übergehe. Der Versuch bestätigte diese Voraussetzung. Bei der Destillation von Sulfocarbanilid mit Kupfer trat sehr deutlich der charakteristische Cyanürgeruch auf. Das Destillat wurde erst im Wasserdampf, dann zur Entfernung von Anilin mit verdünnter Salzsäure destillirt. Es gingen farblose Oeltropfen von Nitrobenzolgeruch über, die bei der Verseifung Benzoessäure von 120° Schmelz-

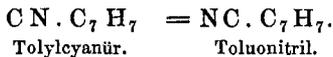
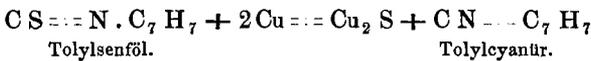
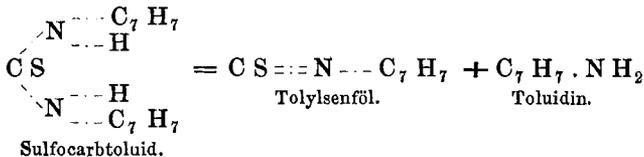
¹⁾ Eine grössere Menge Tolylsenfö ging durch Anwendung von käuflichem untauglichem Kupferpulver verloren, das zwar von rein rother Farbe war, sich aber bei späterer Prüfung als zum grossen Theil aus Kupferoxydul bestehend erwies. —

²⁾ V. Merz und W. Weith. Zeitschr. f. Chem. N. F. V. 585.

punkt lieferten — sich also als Benzonitril erwiesen. Die Menge desselben war indessen so gering, dass aus 15 Grm. Sulfo-carbanilid nur so viel Benzoesäure gewonnen wurde, dass eben Schmelzpunkt und Eisenreaktion constatirt werden konnten. —

Weit bessere Ausbeute an Nitril lieferte unter denselben Bedingungen der Paratolylsulfoharnstoff, was in vollständigem Einklang mit der von Merz und mir gemachten Beobachtung steht, nach welcher Sulfo-carbtoluid beim Erhitzen mit Kupfer viel weniger trisubstituirtes Guanidin liefert als die Phenylverbindung¹⁾. — Die durch rasche Destillation von Paratolylsulfocarbamid mit Kupferpulver entstandene Masse enthielt neben unverändertem Schwefelharnstoff, Toluidin und Paratoluo-nitril. Zur Entfernung des ersteren wurde mit Wasserdampf destillirt, dann das Destillat zur Befreiung von Toluidin mit Salzsäure behandelt. Das hierauf im Wasserdampf übergetriebene Nitril bildete ein farbloses, sehr rasch zu feinen weissen Nadeln erstarrendes Oel. Sein Geruch erinnert mehr an Bittermandelöl, während Orthotoluo-nitril den des Nitrobenzols besitzt. Der Schmelzpunkt des Paratoluo-nitrils wurde zu circa 30° gefunden (genauere Bestimmung vorbehalten). Durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 200° entstand neben Salmiak Paratoluylsäure, die sich in langen breiten Nadeln im Reaktionsrohr abschied. Die so erhaltene Säure lieferte, direct mit Kalkspathpulver neutralisirt, völlig reines Calciumsalz, das durch seine charakterische Krystallform und die Analyse erkannt wurde. Gef. 14.55 pCt. H₂ O und 10.86 pCt. Ca. Calciumparatoluylat Ca (C₈ H₇ O₂)₂ + 3 H₂ O verlangt 14.83 pCt. H₂ O und 10.99 pCt. Ca. Aus dem Calciumsalz gefällte Paratoluylsäure besass den Schmelzpunkt 176°. Durch Destillation mit Wasserdampf und Sublimation trat keine wesentliche Erhöhung desselben ein.

Die Einwirkung des Kupfers auf Sulfo-carbparatoluid erfolgt also, bei raschem Erhitzen, zum Theil nach den Gleichungen:



Zürich, 26. März 1873.

¹⁾ Merz und Weith, Zeitschr. f. Chem., N. F., V, 588.