

Für die Bibliothek sind eingegangen:

- 1) v. Gerichten, W. Ueber Selensäure und ihre Salze, Inaugural-Dissertation, vom Verf.
- 2) Jahresbericht der Lese- und Redehalle der deutschen Studenten zu Prag vom Verein.
- 3) Handwörterbuch der Chemie Lief. X. von der Verlagshandlung.
- 4) Melsens, M. *Sur les boissons alcooliques glacées portées à des températures très-basses et sur le refroidissement et la congélation des vins ordinaires ou mousseux* (Separat-Abdruck) vom Verf.

Ferner folgende Zeitschriften im Austausch:

- 1) Annalen der Landwirtschaft. No. 50, 51, 52, 53, 54, 55.
- 2) Deutsche Industriezeitung. No. 26, 27, 28.
- 3) Chemisches Centralblatt. No. 21, 22, 23, 24.
- 4) *Revue scientifique*. No. 52. 1873/4 No. 1, 2.
- 5) *Bulletin de l'Académie royale de Belgique*. No. 5.
- 6) *Revue hebdomadaire*. No. 23, 24, 25.
- 7) *Bulletin de la Société chimique de Paris*. No. 1—12.
- 8) Archiv der Pharmacie. Heft 6.
- 9) Vierteljahrsschrift für praktische Pharmacie. Bd. 22, Heft 3.
- 10) Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses in Preussen. 1873. Januar bis April.
- 11) *Revue scientifique* 1870, No. 34—52 und 1871, No. 1—17 (nachträgliche, auf Ersuchen des Bibliothekars eingegangene Sendung).
- 12) Neues Repertorium der Pharmacie. Heft 6.
- 13) *Bulletin de la Société chimique de Paris*. Tom. XX. 1.
- 14) *Moniteur scientifique*. Juillet 1873.
- 15) Verhandlungen der K. K. geolog. Reichsanstalt. No. 9.
- 16) Sitzungsberichte der phys.-math. Classe der Kgl. B. Academie d. W. 1873. 1.

Durch Kauf:

- 1) Dingler's polytechnisches Journal. 208. 5.
- 2) *Comptes rendus*. 22, 23, 24.

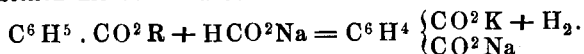
Mittheilungen.

239. V. v. Richter: Ueber die Einwirkung von ameisensaurem Natron auf Benzoësäure.

(Eingegangen am 28. Juni; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Die Synthese der Kohlenstoffverbindungen geschieht meistens in der Art, dass in den Substitutionsprodukten die substituierende Gruppe oder das Element durch Kohlenstoffreste ersetzt wird. Es sind jedoch vielfach Fälle bekannt, wo Wasserstoffatome direkt, ohne vorhergehende Substitution ersetzt werden; namentlich in letzterer Zeit sind mehrere derartige Reactionen für das Benzol entdeckt worden. Es lag daher die Möglichkeit vor einer direkten Ersetzung von Wasserstoff in den Benzolverbindungen durch die Carboxylgruppe *in statu nascendi*, beim

Schmelzen mit ameisensaurem Natron. Bekanntlich hat vermittelt dieser Reaktion V. Meyer aus zwei Substitutionsprodukten der Benzoësäure Isophthalsäure erhalten. Unter der Voraussetzung, dass hierbei die substituierende Carboxylgruppe die Stelle des Broms und des Sulfo's in der Benzoësäure einnimmt, gelangt V. Meyer zu einer neuen Gruppierung der isomeren Benzoësäurederivate. Bei der fundamentalen Bedeutung dieser Schlussfolgerungen schien es mir wichtig, um alle Zweifel in den Mechanismus dieser Reaktion zu heben, die Einwirkung von ameisensaurem Natrium auf Benzoësäure zu untersuchen. Meine Versuche haben ergeben, dass aus der Benzoësäure dieselben Produkte, und in derselben Menge erhalten werden wie aus der Brombenzoësäure, und dass daher die Schlussfolgerungen von V. Meyer nicht als zwingend gelten können. Beim Schmelzen von ameisensaurem Natron entwickelt sich Wasserstoff und die freiwerdenden Carboxylgruppen verbinden sich theilweise zu Oxalsäure, theilweise wirken sie substituierend. Bei Gegenwart von benzoësaurem Kali entstehen hierbei Dicarbonsäuren:



Ich habe diese Réaction vielfach wiederholt, theils um volle Gewissheit für dieselbe zu erhalten, theils um die vortheilhaftesten Bedingungen festzustellen. Am ergiebigsten ist die Ausbeute bei folgendem Verfahren: Das gut getrocknete Gemenge von benzoësaurem Kali mit 2 Theilen ameisensaurem Natron wird in Portionen von 10 bis 15 Gramm in einer ziemlich dickwandigen Silberschale auf direkter Gasflamme erhitzt. Die Masse bläht sich auf, ohne aber zu schmelzen; das Aufhören der Wasserstoffentwicklung, wobei die Masse fester wird, bezeichnet das Ende der Reaction. Alsdann befindet sich in der Schmelze eine bedeutende Menge von Oxalsäure. Bei stärkerem Erhitzen wird letztere zersetzt, und die Schmelze färbt sich dunkler, aber die Ausbeute an Dicarbonsäuren scheint nicht zuzunehmen. Die dunkelgraue Schmelze wird in Wasser gelöst, filtrirt und mit Salzsäure gefällt; man erreicht dadurch die vollständige Abscheidung der Terephtalsäure, während beim Schütteln der angesäuerten Lösung mit Aether letztere nicht vollständig ausgezogen wird. Die gefällte Säure wird in einer Porcellanschale mit Wasser gekocht und zur Trockniss verdampft, bis zur Verflüchtigung aller Benzoësäure. Der Rückstand besteht aus einem Gemenge von Terephtalsäure und Isophthalsäure; er beträgt 10—15 pCt. der angewandten Benzoësäure (V. Meyer erhält aus der Sulfbenzoësäure bis zu 17 pCt. Isophthalsäure— die Ausbeute aus Brombenzoësäure ist nicht angegeben). Zur vollständigen Entfärbung der Säuren genügte ein einmaliges Aufkochen der Lösung der Ammoniaksalze mit Knochenkohle. Die Trennung der so erhaltenen Säuren bot beträchtliche Schwierigkeiten dar. Beim Fällen der

concentrirten Lösung der Ammoniaksalze mit Chlorbaryum wird die Terephtalsäure nur theilweise abgeschieden; dieselbe wurde auf diese Weise leicht in reinem Zustande erhalten. Durch Lösen der Säuren in Wasser, Alkohol und Aether wurde ebenfalls keine volle Trennung erreicht, da die Terephtalsäure sich in der Lösung von Isophtalsäure löst. Ich schritt daher zu dem Verfahren von Fittig (Ann. Chem. Phar. 153, 268), welches auf der verschiedenen Löslichkeit der Baryumsalze beruht. Da sich aber auch bei diesem Verfahren in gegebenem Falle Schwierigkeiten ergaben, hielt ich es für geboten, dasselbe an dem Säuregemenge, welches aus Xylol erhalten wird, zu wiederholen. Hierbei gelang es leicht nach einigen Krystallisationen das schwerlösliche Baryumsalz der Terephtalsäure vollständig abzuscheiden, und das Isophtalsäuresalz in den charakteristischen langen Nadeln rein zu erhalten. Die aus letzterem Salze abgeschiedene Isophtalsäure krystallisirte aus Wasser sogleich in langen feinen Nadeln. Lange nicht so leicht geschah die Trennung des aus der Benzoësäure erhaltenen Säuregemenges, in welchem, wie schon angegeben, Terephtalsäure nachgewiesen war. Erst nach vielfachen Krystallisationen, unter Abscheidung des in Wasser schwieriger löslichen Antheils, gelang es mir, das leicht lösliche isophtalsäure Baryumsalz in den charakteristischen Nadeln zu erhalten. Gewöhnlich scheidet sich anfangs das Salz beim Abdampfen der Lösung in Häutchen, oder als undeutlich krystallinische Masse ab; beim Lösen desselben in kaltem Wasser hinterbleibt in geringer Menge ein amorphes Baryumsalz, in welchem Terephtalsäure nachgewiesen wurde. Dieses Verhalten liess mich die Anwesenheit von Phtalsäure vermuthen, da namentlich, nach den Untersuchungen von Carius (Ann. Chem. Pharm. 148, 59.) beim Oxydiren eines Gemenges von Benzol mit Ameisensäure, Benzoësäure und beim Oxydiren von Benzoësäure, Phtalsäure entsteht (Oudemans hat hierbei auch Terephtalsäure erhalten). Es gelang mir aber nicht die Gegenwart von Phtalsäure in dem von mir erhaltenen Gemenge von Tere- und Isophtalsäure nachzuweisen. Am besten gelingt die Reindarstellung des isophtalsäuren Baryt's, wenn man zuerst das Säuregemenge mit Wasser und dann mit Aether auskocht. Das aus der concentrirten Lösung in feinen Nadeln krystallisirte Salz hatte mehreren Analysen zufolge die Formel $C^8H^4BaO^4 + 3H^2O$. Die daraus mit Salzsäure frei gemachte Isophtalsäure schied sich aus heissem Wasser in Flocken aus, die unter dem Mikroskop aus feinen Nadeln bestanden; sie schmolz, aber noch nicht bei 290^0 . Demnach zeigte die von mir aus Benzoësäure erhaltene Isophtalsäure dieselben Eigenschaften, wie die von V. Meyer aus Brom- und aus Sulfbenzoësäure erhaltene. Um noch definitiv die von mir erhaltene Säure mit der Isophtalsäure zu identificiren, stellte ich nach Storrs und Fittig (Ibid. 153, 286) ihre Nitroverbindung dar. Dieselbe, zur Reinigung in das schwerlösliche

Baryumsalz übergeführt und daraus mit Salzsäure abgeschieden, krystallisirte aus heissem Wasser in feinen glänzenden Blättchen, die ganz an Benzoëssäure erinnern; dieselben schmolzen bei 250° (nach S. und F. bei 248—249°.) Das in Wasser sehr schwer lösliche Baryumsalz der Nitroisophtalsäure krystallisirte in feinen Nadeln, und färbte sich selbst unter Wasser schön rosaroth.

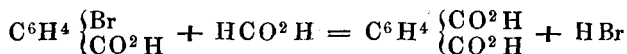
Demnach entstehen beim Schmelzen von benzoësaurem Kali mit ameisensaurem Natron Terephtalsäure und Isophtalsäure, und zwar letztere in beträchtlich grösserer Menge als erstere, mit Wasserdämpfen nicht flüchtige, Säure erhalten wurde.

Novo-Alexandria, den 1. Juli 1873.

240. V. v. Richter: Ueber die isomeren Reihen der Benzolderivate.

(Eingegangen am 28. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Die in vorhergehender Abhandlung dargelegte Ueberführung der Benzoëssäure in Isophtalsäure wirft ein neues Licht auf die Synthesen von V. Meyer. Derselbe erhielt aus der Brom- und Sulfobenzoëssäure beim Schmelzen mit ameisensaurem Natron Isophtalsäure, und nimmt an, dass hierbei die Carboxylgruppe direct das Brom und die Sulfo-Gruppe ersetzt und ihre Stelle im Benzolkern einnimmt:



Nach meinen Untersuchungen scheint es mir sich zu ergeben, dass der Prozess dieser Reaction auch folgendermassen aufgefasst werden könne: der Wasserstoff des schmelzenden ameisensauren Natron's restituirt aus beiden Verbindungen zuerst die Benzoëssäure, auf welche alsdann die Carboxylgruppe im Entstehungszustande einwirkt und sich selbst ihren Ort auswählt. Dass die Brombenzoëssäure reducirt wird, unterliegt keinem Zweifel, da beim Schmelzen derselben mit ameisensaurem Natron beträchtliche Mengen Benzoëssäure gebildet werden. Dasselbe gilt auch für die Sulfo-Gruppe: aus der Sulfobenzoëssäure erhielt V. Meyer geringe Mengen Benzoëssäure ¹⁾ und Barth und Senhofer konnten aus der Disulfobenzoëssäure nur eine Dicarbonsäure erhalten. Eine ähnliche Ersetzung der Gruppe Sulfo findet nach Kekulé und Barbaglia bei der Einwirkung von fünffach Chlorphosphor statt. Demnach wird die Brom- und Sulfobenzoëssäure beim Schmelzen mit ameisensaurem Natron in Benzoëssäure übergeführt, letztere aber giebt nach meinen Untersuchungen unter denselben Bedingungen Iso- und Terephtalsäure. Nun aber hat V. Meyer aus

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 156, 276. Ibid. 159, 228.