

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.

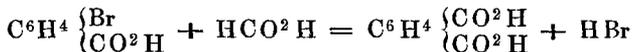
Demnach entstehen beim Schmelzen von benzoësaurem Kali mit ameisensaurem Natron Terephtalsäure und Isophtalsäure, und zwar letztere in beträchtlich grösserer Menge als erstere, mit Wasserdämpfen nicht flüchtige, Säure erhalten wurde.

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.

beiden Säuren nur Isophtalsäure und keine Isomeren derselben erhalten. Um mich davon zu überzeugen wiederholte ich den Versuch. Reine Brombenzoësäure, bei 154° C. schmelzend, wurde als Kaliumsalz mit ameisensaurem Natron ganz so wie die Benzoësäure geschmolzen; die Masse ist hier etwas leichter schmelzbar. Die dunkelbraune Schmelze wurde in Wasser gelöst, mit Salzsäure gefällt und die Säure mit Wasser gekocht; es hatte sich viel Benzoësäure restituiert. Der Säurerückstand, dessen Menge ungefähr der Ausbeute aus Benzoësäure gleich kam, wurde zur Entfärbung in Sodalösung gelöst und mit Thierkohle gekocht, wozu eine längere Behandlung nöthig war. Die so erhaltene Säure verhielt sich ganz wie das Säuregemenge von Iso- und Terephtalsäure aus Benzoësäure, nur bot deren Trennung noch grössere Schwierigkeit dar. Das Baryumsalz schied sich stets in unkrystallinischen Häutchen ab: es gelang mir nicht den isophtalsäuren Baryt in Nadeln zu erhalten, Ich zweifle nicht, dass V. Meyer aus der Brombenzoësäure reine Isophtalsäure erhalten hat, glaube aber, dass bei ganz gleichem Verfahren aus der Benzoësäure ebenfalls nur Isophtalsäure erhalten werden kann. Ich kann hier auf zwei Umstände hinweisen, welche möglicherweise die Auffindung der Terephtalsäure behindern: schüttelt man die angesäuerte Schmelze mit Aether, so wird hierbei die Terephtalsäure theilweise nicht ausgezogen; es bedarf dazu einer wiederholten Behandlung. Wichtiger aber ist folgender Umstand. Das terephtalsäure Ammoniaksalz zersetzt sich beim Kochen in wässriger Lösung. Kocht man andauernd die Lösung der Ammoniaksalze eines Gemenges von Terephtalsäure mit Isophtalsäure, wie es durch Oxydation des Xylols erhalten wird, so entweicht Ammoniak, die Lösung wird sauer, und beim Abkühlen scheidet sich Terephtalsäure in krystallinischen Flocken aus. Da nun zur Entfärbung der Schmelze aus Brombenzoësäure es eines andauernden Kochens bedarf, so kann, wenn dazu das Ammoniaksalz genommen wird, zumal bei Gegenwart von Thierkohle, alle Terephtalsäure gefällt und der weiteren Auffindung entzogen werden.

Die Reaction beim Schmelzen mit ameisensaurem Natron hängt, wie es mir scheint, nicht nur von der Natur der die Benzoësäure substituierenden Gruppe ab, sondern auch von der grössern oder geringern Schmelzbarkeit des Salzgemenges und der Reactionstemperatur. Carius hat beim Oxydiren der Benzoësäure Phtalsäure erhalten (siehe oben) wahrscheinlich durch Einwirkung der sich hierbei bildenden Ameisensäure. Das leicht schmelzbare sulfobenzoësäure Kali kann reine Isophtalsäure geben, während die schwer schmelzbaren Kaliumsalze der Brombenzoësäure und der Benzoësäure mit ameisensaurem Natron neben Isophtalsäure auch Terephtalsäure geben (mit dem Natriumsalz findet keine Reaction statt). Ich habe die Schmelzung gewöhnlich in Silberschalen ausgeführt, aber auch in Porcellanschalen dasselbe Re-

sultat erhalten. Alle Beobachtungen sprechen also dafür, dass der Verlauf der Reaction mit ameisensaurem Natron in dem von mir oben angegebenen Sinne gedeutet werden kann. Freilich wird durch dieselben die Möglichkeit einer directen Ersetzung von Brom und Sulfo in der Benzoëssäure durch die Carboxylgruppe nicht widerlegt. Da aber hierbei Benzoëssäure regenerirt wird, und letztere nach meinen Beobachtungen, unter denselben Bedingungen eine Carboxylgruppe aufnimmt, die Ausbeute zudem in beiden Fällen gering und gleich ist, — so kann die Richtigkeit dieser letztern Deutung, welche zu so wichtigen Schlussfolgerungen führt, nur dann als feststehend betrachtet werden, wenn es gelingt, die isomeren substituirtten Benzoëssäuren durch dieselbe Reaction in die entsprechenden Dicarbonsäuren überzuführen. Dieses ist aber trotz verschiedener Versuche nicht gelungen; es existirt nur eine kurze Anzeige von J. Remsen (diese Berichte V, 379), dass er aus der Parasulfobenzoëssäure reine Terephtalsäure erhalten. Es scheint mir daher, dass die beiden Uebergänge von V. Meyer, da deren Prozess noch eine andere Deutung zulässt, nicht als unzweifelhafte Beweise für die neue Klassificirung der isomeren Benzolderivate gelten können.

Aber ausser diesen beiden Uebergängen existiren noch zwei andere, welche scheinbar zu demselben Resultate führen. Jamasch und Hübner ¹⁾ haben aus Metabromtoluol Xylol und daraus ein Gemenge von Paratoluylsäure mit einer isomeren Säure erhalten, welche bei 104° — 105° C. schmolz, und die sie als Orthotoluylsäure betrachten. Damals wurde der Schmelzpunkt der Isotoluylsäure nach Ahrens, Wurtz und Tawildarow zu 85° — 93° C. angenommen. Ich habe aber gezeigt ²⁾, dass derselbe bei gegen 105° — 106° C. liegt, was darauf von R. Fittig ³⁾ bestätigt wurde. Der Schmelzpunkt der Orthotoluylsäure ist aber von Fittig und andern stets zu 102° C. und nicht höher gefunden worden. Demnach spricht der Schmelzpunkt der von J. und H. gefundenen Säure eher dafür, dass es die Metatoluylsäure war. In den übrigen Eigenschaften aber, namentlich den Kalisalzen, sind beide Säuren sehr ähnlich, und geben die übrigen Angaben von J. und H. keine Entscheidung. Der zweite Uebergang von Ramsay und Fittig ⁴⁾, welche aus der rohen Metatoluolsulfosäure ein Gemenge von Para- und Orthotoluylsäure erhielten, bietet keinen Zweifel dar. Aber diese Forscher selbst bestreiten nicht die Möglichkeit der Anwesenheit der Isotoluylsäure in ihrem Gemenge; wir wissen nicht, wie sich ein Gemenge von Ortho- und Isotoluylsäure verhält. Diesem Uebergange nun steht mein Uebergang vom Bromnitrotoluol zur Iso-

¹⁾ Zeitschrift für Chemie III, 709.

²⁾ Diese Berichte V, 422.

³⁾ Ibid. V, 954.

⁴⁾ Zeit. f. Chem. VII, 584.

toluylsäure gegenüber (l. c.). Für die Reinheit derselben spricht, dass der damals unwahrscheinliche, den Angaben dreier Forscher widersprechende Schmelzpunkt der Isotoluylsäure von Fittig bestätigt worden ist. Ich erwähne hierzu noch, dass ich beim Oxydiren derselben augenscheinlich die äquivalente Menge von Isophtalsäure erhielt.

Wenn nun schon die directen Uebergänge von den Derivaten der Benzoësäure und des Toluol Zweifel und Widersprüche darbieten, so wird durch die Hinzuziehung der Uebergänge vom Benzol die neue Classification V. Meyer's noch mehr in Frage gestellt. Aus den Untersuchungen von Barth (Ann. Chem. Pharm. 159, 230), Griess (diese Berichte V, 209), V. Meyer und Wurster (Ibid. V, 634), Salkowski (Ibid. V. 722) geht übereinstimmend hervor, dass wenn die Oxybenzoësäure (1,3) ist, das Nitranilin, das bei 150° schmelzende Bromnitrobenzol, überhaupt die Reihe des Hydrochinon's nicht (1,2) sein kann. Dieses ist schon von mir durch fünf übereinstimmende Uebergänge nachgewiesen worden (Ibid. IV, 553). Nun war aber ein Hauptbeweisgrund für die neue Classification eben der Umstand, dass dadurch die Salicylsäurereihe mit der Hydrochinonreihe verknüpft wurde. Es leiteten sich daraus mehrere Gesetzmässigkeiten ab, so die von der Anziehung der electronegativen Gruppen durch die Amidogruppe im Anilin und Toluidin, — ferner die von der Anhydridbildung der Salicylsäure und des Hydrochinon's (V. Meyer Zeit. f. Chem. VII, 191). Je unzweifelhafter diese Gesetzmässigkeiten damals für die Richtigkeit der neuen Classification sprechen sollten, um so sicherer müssten sie jetzt dagegen zeugen. Gegen die veränderte Chinonstellung spricht unter vielen Anderem die Existenz des Phenanthrachinon's, sei nun das Chinon als Anhydrid oder als Doppelketon aufzufassen. Zieht man noch analoge Verhältnisse aus der Fettreihe hinzu, so muss es unter anderm doch auffallen, dass während in der Propionsäure, der Buttersäure, der Isobuttersäure u. s. w. das Brom sich in die Nähe der Carboxylgruppe stellt, die Benzoësäure sich anders verhalten sollte.

Aus allen diesen Widersprüchen ergibt sich, dass die Constitution der Benzolderivate noch lange nicht mit solcher Sicherheit festgestellt ist, wie es von Vielen angenommen wird. Die zahlreich nachgewiesenen Umlagerungen sollen bei allen Schlussfolgerungen in dieser so verwickelten Frage zur grössten Vorsicht mahnen. Ich glaube, dass eine nähere Berücksichtigung meiner so lange übersehenen, jetzt theilweise bestätigten Untersuchungen angezeigt wäre.

Novo-Alexandria, den 1. Juli 1873.