

- 10) *Revue hebdomadaire*. No. 27—37.
- 11) *Bulletin de la Société chimique de Paris*. No. 3, 4, 5, 6, 7.
- 12) *Bulletin de l'Académie royale de Belgique*. No. 6, 7, 8.
- 13) *Zeitschrift für analytische Chemie*. Heft 2.
- 14) Sitzungsberichte der K. K. Academie der Wissenschaften zu Wien. Januar, Februar, März.
- 15) Verhandlungen der K. K. geolog. Reichsanstalt zu Wien. No. 10, 11.
- 16) *Archives des sciences phys. et nat.* Août, Septembre.
- 17) *Repertorium der Pharmacie*. Heft 7, 8 u. 9.
- 18) Verhandlungen der schweiz. naturforsch. Gesellschaft zu Freiburg. 1872.
- 19) *Journal of the Chemical society*. August, September, October.
- 20) *Annalen der Chemie und Pharm.* Bd. 168. 2, 3.
- 21) Jahresbericht der Technologie. 1872.
- 22) Vierteljahrsschrift für practische Pharmacie. Heft 4.
- 23) *Journal für practische Chemie*. No. 8.

Durch Kauf:

- 1) *Comptes rendus*. Tome 77. 1—12.
- 2) *Polytechnisches Journal von Dingler*. Bd. 209. 1—6.

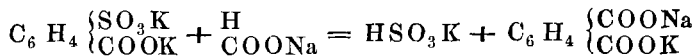
Mittheilungen.

318. Victor Meyer: Ueber die Einwirkung von ameisensaurem Natron auf Sulfobenzoessäure und auf Benzoessäure.

(Eingegangen am 19. August.)

Im 13. Hefte dieser Berichte (dieser Jahrgang Seite 876) theilt V. v. Richter die interessante Beobachtung mit, dass benzoesaures Kali mit ameisensaurem Natron geschmolzen ein Gemenge von isophtal-saurem und terephtal-saurem Salz liefert.

Diese Mittheilung musste für mich ein besonderes Interesse haben: Vor fast 4 Jahren habe ich gezeigt, dass sulfobenzoesaures Kali mit ameisensaurem Natron geschmolzen schwefligsaures und isophtal-saures Salz liefert. Diese Reaction erklärte ich durch die Gleichung:



und nahm an, dass bei derselben die Gruppe $SO_3 K$ direct durch $COONa$ ersetzt werde. Ich schloss hieraus, dass die Sulfobenzoessäure und folglich überhaupt die Reihe der Oxybenzoessäure in die Reihe der Isophtal-säure gehöre. Nach der genannten Untersuchung von V. v. Richter könnte es nun den Anschein gewinnen, als sei dieser Schluss unberechtigt gewesen; man könnte sich vorstellen, dass die von mir aufgefundene Reaction in einer andern Weise verlaufe, nämlich so, dass durch den Wasserstoff des ameisensauren Natrons zuerst die Sulfogruppe eliminirt und so Benzoessäure regenerirt werde; die so gebildete Benzoessäure könnte nach der von V. v. Richter aufgefundenen Reaction in Isophtal-säure übergehen. Die nämlichen Ge-

sichtspunkte könnten für die gleichzeitig von mir ausgeführte Synthese der Benzoessäure und Naphtoesäure geltend gemacht werden; ich zeigte gleichzeitig, dass benzolsulfosaures und naphtalinsulfosaures Kali beim Schmelzen mit ameisensaurem Natron Benzoessäure und Naphtoesäure geben, welche Reaction ich in analoger Weise deutete. Auch für diese Reaction könnte man nach V. v. Richter den analogen Verlauf annehmen; es könnte auch hier die Sulfogruppe eliminirt werden, und das nascirende Benzol und Naphtalin könnte durch Einwirkung von ameisensaurem Natron in die Carbonsäure übergehen. Dieser Schluss ist für die Sulfobenzoessäure auch von V. v. Richter gezogen und in der genannten Abhandlung begründet und für wahrscheinlich erklärt worden.

Zweck der nachstehend mitgetheilten Untersuchung ist es, den experimentellen Beweis zu liefern, dass diese von V. v. Richter für möglich oder wahrscheinlich gehaltene Auffassung meiner Reaction unzulässig ist. Ich werde beweisen, dass die bei der Einwirkung von ameisensaurem Natron auf sulfobenzoesaures Kali entstehende Isophtalsäure ihren Ursprung nicht regenerirter Benzoessäure verdankt, und dass daher die von mir gezogenen Schlüsse durch die Beobachtung von V. v. Richter nicht berührt werden.

Bevor ich auf diesen Gegenstand, den Hauptpunkt dieser Abhandlung, eingehe, seien mir einige kurze Bemerkungen gestattet. Die von V. v. Richter gegebene Interpretation der Umsetzung von sulfobenzoesaurem Kali und ameisensaurem Natron hatte für mich von vorn herein wenig Wahrscheinliches, und zwar aus folgenden Gründen:

1. Man kennt bisher zwei Modificationen der Sulfobenzoessäure, die gewöhnliche und die Parasulfobenzoessäure; die erste giebt beim Schmelzen mit Kali Oxybenzoessäure, die zweite Paraoxybenzoessäure; beide Säuren verhalten sich nun in ganz analoger Weise gegen Natriumformiat; die erstere giebt Isophtalsäure, welche, wie nachher gezeigt werden soll, absolut frei von jeder Spur Terephtalsäure ist; die zweite giebt reine Terephtalsäure, wie der Entdecker derselben, Remsen¹⁾, gefunden hat. Diese Thatsache spricht offenbar zu Gunsten der directen Ersetzung der Sulfogruppe durch Carboxyl. Denn wenn, wie V. v. Richter es für wahrscheinlich hält, zuerst Benzoessäure regenerirt würde, so wäre offenbar zu erwarten, dass beide Sulfobenzoessäuren dieselben Produkte liefern, und zwar die nämlichen, die Benzoessäure selbst giebt: ein Gemisch von Isophtalsäure und Terephtalsäure.

2. Senhofer²⁾ hat gezeigt, dass beim Schmelzen von toluol-

¹⁾ Diese Ber. V, S. 379. Nach einer gefl. Privatmittheilung des Hrn. Prof. Fittig entsteht hierbei keine Spur Isophtalsäure.

²⁾ Ann. Ch. Ph. 164. S. 134.

disulfosaurem Kali $C_6 H_3 \left\{ \begin{array}{l} CH_3 \\ SO_3 K \\ SO_3 K \end{array} \right.$ mit Ameisensäurem Natron eine der

Uvitinsäure isomere Toluoldicarbonsäure $C_6 H_3 \left\{ \begin{array}{l} CH_3 \\ COOH \\ COOH \end{array} \right.$ entsteht.

Es treten also bei der Reaction ebensoviel Carboxylgruppen ein, als Sulfogruppen eliminirt werden. Dieser Versuch spricht ebenfalls für die directe Ersetzung von $SO_3 H$ durch $COOH$; denn wenn die Sulfogruppe einfach eliminirt und durch Wasserstoff ersetzt würde, so sollte man erwarten, dass das gebildete nascirende Toluol sich mit Ameisensäurem Natron in Toluylsäure umsetze, gerade wie in meinen früheren Versuchen Benzoesäure und Naphtoesäure erhalten wurden.

Dass aus Sulfoterephtalsäure (Ascher) und aus Sulfobenzoesäure (Barth und Senhofer) mit Ameisensäurem Natron keine Tricarbonsäuren entstehen, ist für die Beurtheilung des Verlaufs der Reaction irrelevant und spricht nur dafür, dass, wie das ohnehin wahrscheinlich, die zu erwartenden Benzoltricarbonsäuren bei der Reactionstemperatur nicht beständig sind und in die beständigeren Dicarbonsäuren zerfallen.

3. Bei einer Wiederholung des von V. v. Richter beschriebenen Versuchs (Erhitzen eines Gemisches von 5 Gramm Benzoesäurem Kali und 10 Gramm Ameisensäurem Natron in der von ihm angegebenen Weise) fand ich, dass, nachdem ich die Masse unter fortwährendem Umrühren etwa ebenso lange und so stark erhitzt hatte, wie ich es von meinen Synthesen her gewohnt war, die von V. v. Richter beschriebene Reaction durchaus nicht eingetreten war. Erst als ich einen viel stärkeren Hitzegrad einwirken liess, trat dieselbe ein. Hiernach drängte sich mir die Vermuthung auf, dass die V. v. Richter'sche Reaction erst bei weit intensiverer Erhitzung eintritt als die meine, und dass sulfobenzoesaures Kali durch Ameisensäures Natron schon bei einem Grade der Erhitzung in Isophtalsäures Salz übergeführt wird, bei welchem Benzoesäures Kali von Ameisensäurem Natron noch gar nicht angegriffen wird.

Wenn diese Vermuthung richtig ist, so ist damit offenbar die Möglichkeit der Bildung von Isophtalsäure aus Sulfobenzoesäure durch vorangehende Rückbildung von Benzoesäure widerlegt, und es bleibt nur noch die von mir gegebene Interpretation der Reaction. Ich werde nachher die Richtigkeit dieser meiner Vermuthung experimentell beweisen.

Nach diesen einleitenden Bemerkungen sei es mir erlaubt, die einschlägigen Thatsachen mitzutheilen. Gegenstand derselben ist, wie schon gesagt, zu beweisen, dass die bei der Einwirkung von Ameisensäurem Natron auf Sulfobenzoesäure entstehende Isophtalsäure ihren

Ursprung nicht der Benzoesäure verdanken kann. Ich werde diesen Beweis in zwei Theilen beibringen, indem ich folgende beiden Sätze begründen werde:

I. Bei Einwirkung von ameisensaurem Natron auf sulfobenzoesaures Kali nach der von mir angewandten Methode entsteht keine Terephtalsäure.

II. Sulfobenzoesaures Kali wird durch ameisensaures Natron in schwefligsaures und isophtalsaures Salz umgewandelt bei einer Temperatur und Zeitdauer der Reaction, bei welcher benzoesaures Kali mit ameisensaurem Natron noch keine Spur einer Dicarbonsäure liefert. — Die bei meiner Reaction entstehende Isophtalsäure kann daher nicht regenerirter Benzoesäure entstammen.

I. Bei Einwirkung von ameisensaurem Natron auf sulfobenzoesaures Kali entsteht keine Spur Terephtalsäure.

In meinen Publicationen über den in dieser Ueberschrift genannten Gegenstand habe ich mitgetheilt, dass hierbei Isophtalsäure, dagegen keine Terephtalsäure oder Phtalsäure entsteht. V. v. Richter hat in seiner neulichen Abhandlung auf zwei Punkte aufmerksam gemacht, welche möglicher Weise zu einem Uebersehen gleichzeitig gebildeter Terephtalsäure führen. Es wird zunächst meine Aufgabe sein, zu beweisen, dass ich auf diese Art keine Terephtalsäure übersehen habe.

Der eine dieser Punkte ist folgender: V. v. Richter macht darauf aufmerksam, dass terephtalsaures Ammoniak sich beim Kochen mit Wasser unter Abscheidung von Terephtalsäure zersetzt. Da ich nun meine Säure durch Lösen in Ammoniak und Kochen der Lösung mit Thierkohle reinigte, so hält er es für denkbar, dass durch das Kochen sich Terephtalsäure abgeschieden, und dass diese bei der Thierkohle geblieben und somit übersehen worden sei.

Die Zersetzung der Ammoniaksalze aromatischer Säuren beim Kochen unter Verlust von Ammoniak ist eine Thatsache, auf welche ich zur Zeit, als ich jene Untersuchungen unternahm, ganz besonders Rücksicht nahm. Ich war auf dieselbe besonders aufmerksam geworden durch die schon vor Beginn dieser Untersuchung (im Winter 1869) von mir beobachtete Thatsache, dass benzoesaures Ammoniak sich beim Eindampfen unter Ammoniakabgabe langsam zersetzt. Diese Thatsache ist schon lange bekannt (vgl. Gmelin, 6, S 29), mir war sie unbekannt geblieben, und da ich sie gerade vor Beginn jener Untersuchung direct zu bestätigen Gelegenheit hatte, so habe ich derselben auch besondere Aufmerksamkeit geschenkt. Ich habe daher das Entfärben der in Ammoniak gelösten Säure immer in der Art ausgeführt, dass ich einen starken Ueberschuss von Ammoniak anwandte, möglichst kurze Zeit kochen liess und während des Kochens

mehrfach neues Ammoniak hinzugab. Ausserdem habe ich jedes Mal direct vor dem Abfiltriren der Thierkohle die Flüssigkeit mit einem neuen Ammoniakzusatz aufgeköcht. Hiernach ist ein Verlust von Terephtalsäure auf diese Art unmöglich.

Der zweite von v. Richter erwähnte Punkt, der möglicherweise zu einem Uebersehen der Terephtalsäure führen kann, ist folgender: Ich habe die in Wasser gelöste und angesäuerte Schmelze zur Gewinnung der organischen Säure mit Aether ausgeschüttelt. Da nun Terephtalsäure in Aether sehr wenig löslich ist, so könnte, wie V. v. Richter vermuthet, dieselbe in der wässrigen Flüssigkeit bleiben und sich so der Untersuchung entziehen. Hierauf habe ich Folgendes zu erwidern:

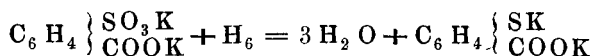
Löst man die nach meiner Methode bereitete Schmelze in Wasser, säuert an und schüttelt mit Aether aus, so gewährt die Masse folgenden Anblick: Eine wässrige Schicht, welche ganz farblos oder höchstens hellgelb, in jedem Fall aber vollkommen durchsichtig ist, darüber eine braune ätherische Lösung. Da die saure wässrige Lösung völlig durchsichtig ist, so ist die Anwesenheit von Terephtalsäure darin eigentlich *a priori* ausgeschlossen. Allein es ist noch ein Umstand zu erwähnen: An der Grenze der wässrigen und ätherischen Schicht schwimmt jedes Mal eine schwarze, zarte, sowohl in Wasser als Aether unlösliche kohlige Masse. Man könnte mir nun möglicherweise den Einwurf machen, dass in dieser etwas Terephtalsäure sei, und um diesem zu begegnen, habe ich folgenden Versuch angestellt: Es wurde eine Schmelzung von sulfobenzoesaurem Kali und ameisen-saurem Natron in der gewöhnlichen Art ausgeführt, die Masse in Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert und die reichlich ausgeschiedene Isophtalsäure durch Ausschütteln mit Aether entfernt, der Aether sorgfältig abgehoben und so eine durchsichtige wässrige Lösung erhalten, auf welcher die vorher erwähnte schwarze kohlenartige Masse schwamm. Die ganze wässrige Flüssigkeit wurde durch ein Filter gegossen, die auf dem Filter bleibende schwarze Masse mit kaltem Wasser ausgewaschen und darauf in einer Schale mit verdünnter Kalilauge gekocht, wobei sich anscheinend Nichts löste; es wurde dennoch etwas Thierkohle hinzugegeben, damit aufgeköcht, abfiltrirt und das alkalische Filtrat bis auf ein kleines Volumen eingedampft, erkalten gelassen und mit Salzsäure versetzt. Es trat auch nicht die mindeste Trübung ein. Es ist somit in der bestimmtesten Weise gezeigt, dass in der wässrigen Flüssigkeit keine Spur Terephtalsäure vorhanden ist; wenn solche gebildet wäre, so müsste dieselbe also in der ätherischen Schicht zu suchen sein.

Untersuchung des aetherischen Auszugs.

In dem genannten ätherischen Auszug sind schon vor Jahren von mir, ausser etwas Benzoensäure, zwei Säuren aufgefunden worden:

Die eine, in grosser Menge auftretende, ist als Isophtalsäure charakterisirt worden; die zweite, in viel geringerer Menge vorkommende, unterscheidet sich von der Isophtalsäure, die bekanntlich ein äusserst leicht lösliches Barytsalz liefert, durch die Schwerlöslichkeit ihres Bariumsalzes. Diese Säure habe ich selbst damals nicht näher untersucht, nur habe ich nachgewiesen, dass dieselbe schwefelhaltig ist und keine Terephtalsäure enthält. Auf meine Veranlassung übernahm Herr E. Ador die nähere Untersuchung derselben und fand, dass dieselbe Thihydrobenzoesäure sei; die Untersuchung und Analyse derselben hat er im Jahre 1871 in diesen Berichten veröffentlicht.

Die Entstehung der Thihydrobenzoesäure durch den von ameisen-saurem Natron gelieferten Wasserstoff erklärt sich durch die Gleichung:



Es bleibt mir nun übrig, den Beweis zu liefern, dass Isophtalsäure und Thihydrobenzoesäure die beiden einzigen beim Kochen mit Wasser sich nicht verflüchtigenden Säuren sind, welche in dem aetherischen Extract enthalten sind: Ungefähr 100 Gramm eines Gemenges gleicher Theile von sulfobenzoesaurem Kali und ameisen-saurem Natron wurden in mehreren Portionen verschmolzen, die Schmelze angesäuert, mit Aether ausgeschüttelt, der ätherische Auszug verdampft, die Benzoesäure durch Kochen mit Wasser entfernt und nun, wie früher beschrieben, in alkalischer Lösung durch Thierkohle entfärbt. Die erhaltene Säure wurde in siedendem Barytwasser gelöst und von einer kleinen Menge kohlen-saurem Baryt abfiltrirt; dieser wurde mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen und für sich in einigen Tropfen kalter Salzsäure gelöst; er löste sich vollkommen klar, es war ihm also kein terephtal-saures Salz beigemischt. Die wässrige Lösung der Barytsalze wurde nun eingedampft, wobei sich nach einiger Zeit Flocken ausschieden; diese wurden filtrirt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und die Waschwasser mit dem Filtrat vereinigt. Es wurde nun weiter eingedampft, wobei sich nach einiger Zeit wieder Flocken ausschieden, die mit den zuerst erhaltenen vereinigt und in gleicher Weise behandelt wurden. Das Verfahren musste noch 2 Mal wiederholt werden. Nunmehr konnte das Filtrat fast bis zur Trockene eingedampft werden, ohne dass sich etwas ausschied. Die ganz concentrirte Flüssigkeit erstarrte endlich zu Nadeln von isophtal-saurem Baryt, die in kaltem Wasser leicht und vollständig löslich waren, sich schwefelfrei erwiesen, und aus welchen reine Isophtalsäure bereitet wurde, deren Eigenschaften in jeder Beziehung mit den früher von mir angegebenen übereinstimmten. Ihr Ammoniaksalz gab mit Ba Cl_2 keine Trübung. Die auf dem Filter gesammelten Flocken mussten, wenn überhaupt Terephtalsäure vorhanden war, die ganze

Menge derselben enthalten. Denn dies ist ja die Methode, nach welcher man nach Fittig die Terephtalsäure vermittelst ihres schwerlöslichen Ba-Salzes von der Isophtalsäure trennt. Die Flocken waren aber reiner thihydrobenzoesaurer Baryt und enthielten keine Spur Terephtalsäure. Dieselben ergaben einen bedeutenden Schwefelgehalt. Sie wurden direct, ohne vorher umkrystallisirt oder irgend wie gereinigt zu sein, während etwa 6 Stunden bei 170—180° getrocknet und analysirt und ergaben folgendes Resultat:

0.1032 gr. Subst. gaben 0.0532 gr. Ba SO₄.

Ba. für C ₆ H ₄	{ SH	̄Berechnet.	Gefunden.
	{ COO ba	30.92 pCt.	30.31 pCt.

Terephtalsaurer Baryt verlangt: 45.52 pCt. Ba. Ich glaube auf diese Weise in der unzweideutigsten Weise dargethan zu haben, dass bei den von mir ausgeführten Schmelzungen von sulfobenzoesaurem Kali und ameisensaurem Natron keine Spur von Terephtalsäure entsteht.

II. Unter den Bedingungen, unter welchen sulfobenzoesaures Kali in isophtalsaures Salz übergeht, liefert benzoesaures Kali keine Spur einer Dicarbonsäure.

Um die Eingangs ausgesprochne Vermuthung, dass die von V. v. Richter beschriebene Reaction erst bei viel intensiverer Erhitzung vor sich gehe, als die meinige, zu prüfen, habe ich folgenden Versuch angestellt: Ich bereitete mir eine innige Mischung von trockenem benzoesaurem Kali und ameisensaurem Natron, in dem von V. v. Richter angegebenen Verhältnisse, desgleichen eine Mischung von sulfobenzoesaurem Kali und ameisensaurem Natron in dem von mir empfohlenen Verhältnisse. Von beiden Mischungen wurden je 10 Gramm abgewogen und diese in zwei Porzellanschalen von genau gleicher Gestalt und Grösse gebracht. Der Inhalt jeder dieser Schalen betrug 200 C. C., so dass die angewandten Mischungen nur einen kleinen Theil des Rauminhalts der Schalen betrogen. Beide Schalen wurden nun in einem Bleibade, das durch eine grosse Bunsen'sche Gasflamme erhitzt wurde, gleichzeitig unter beständigem heftigen Umrühren erhitzt. Der Versuch wurde mit aller Sorgfalt so geleitet, dass beide Mischungen sich unter genau denselben Bedingungen befanden. Während des ganzen Versuchs war die Temperatur eine derartige, dass stets ein Theil des Bleis (in der obersten Schicht) ungeschmolzen blieb. Die Schalen wurden durch eine passende Klemmvorrichtung festgehalten, so dass sie in dem flüssigen Blei nicht in die Höhe steigen konnten.

Während nun an der nach v. Richter bereiteten Mischung sich, abgesehen von einer grauen Färbung, kaum irgend welche erhebliche Veränderungen zeigten, fanden in der Mischung von sulfobenzoesaurem

Kali und ameisensaurem Natron die Erscheinungen statt, die ich als charakteristisch für die Reaction beschrieben habe. Der Versuch wurde unterbrochen, als eine Probe dieser Mischung beim Ansäuern einen intensiven Geruch nach schwefeliger Säure entwickelte. Es liess sich nun ohne die mindeste Schwierigkeit nachweisen, dass in der Sulfobenzoesäure-Mischung die Bildung der Isophtalsäure vor sich gegangen war, während in der Mischung von benzoesaurem Kali und ameisensaurem Natron sich keine Spur einer Benzoldicarbonsäure gebildet hatte. Die Untersuchung der beiden Produkte wurde in folgender Art ausgeführt:

a) Untersuchung der Sulfobenzoesäure-Mischung.

Die Schmelze wurde in Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt, der Aether abgehoben, verdunstet und der Rückstand zur Entfernung der Benzoesäure einige Zeit mit Wasser gekocht. Nunmehr wurden die Verunreinigungen und schwefelhaltigen Beimischungen durch Lösen in viel überschüssigem Ammoniak, Kochen mit Thierkohle u. s. w., wie früher angegeben, entfernt und in dieser Weise eine Säure erhalten, die in jeder Beziehung mit der früher erhaltenen Isophtalsäure übereinstimmte. Aus der wässrigen Lösung ihrer Salze wurde sie durch Salzsäure in dichten weissen Flocken gefällt, die in kaltem Wasser sehr wenig löslich waren. In heissem Wasser löste sie sich auf und schied sich beim Erkalten in weissen Flocken daraus ab. In Alkohol und Aether war sie leicht löslich. Durch einen besonderen Versuch wurde gezeigt, dass dieselbe schwefelfrei war. In hoher Temperatur schmolz sie vollständig zu einer Flüssigkeit, die beim Erkalten sogleich wieder erstarrte; sie schmolz aber noch nicht bei 290° C. Endlich wurde constatirt, dass dieselbe ohne Zersetzung flüchtig ist.

Die Identität der so erhaltenen Säure mit der Isophtalsäure ist hierdurch bewiesen.

b) Untersuchung der Mischung von benzoesaurem Kali und ameisensaurem Natron.

Die aus dem Bleibade genommene Mischung von benzoesaurem Kali und ameisensaurem Natron wurde nun in analoger Weise auf Dicarbonsäure verarbeitet; das Produkt wurde in Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert und die in reichlicher Menge niederfallende Säure (Benzoesäure) abfiltrirt. Um dem Einwurf zu begegnen, dass eine kleine Menge Isophtalsäure in dem Filtrat gelöst geblieben sei, wurde das Filtrat und die Waschwässer mit Aether ausgeschüttelt, dieser abgehoben, verdunstet und der Rückstand mit der durch Filtration gewonnenen Säure vereinigt. Die so erhaltene Säure wurde in einer offenen Schale bis zur Verflüchtigung der Benzoesäure gekocht,

der Rückstand (Wasser, in welchem eine kleine Menge einer schwarzen kohlenähnlichen Substanz schwamm) mit Kalilauge versetzt, mit Thierkohle aufgekocht und abfiltrirt; das alkalische Filtrat wurde auf ein kleines Volumen eingedampft, erkalten gelassen und mit Salzsäure angesäuert; es bildete sich in der Flüssigkeit keinerlei Trübung oder Niederschlag. Um nicht etwa sehr kleine Mengen Isophthalsäure zu übersehen, wurde die angesäuerte Flüssigkeit noch mit Aether ausgeschüttelt. Dieser hinterliess beim Verdunsten keine Spur einer festen Säure, sondern nur eine minimale Menge einer gelben klebrigen Substanz. Diese wurde mit viel Ammoniak übergossen, mit Thierkohle aufgekocht, abfiltrirt und das ammoniakalische Filtrat bis auf ein ganz kleines Volumen abgedampft. Die erkaltete Flüssigkeit wurde nun mit Salzsäure angesäuert; es entstand in der Flüssigkeit nicht die mindeste Trübung, obwohl dieselbe, nach dem Zusatz der Salzsäure, nur ein Volumen von 3 C. C. einnahm. Die Abwesenheit irgend einer aromatischen Dicarbonsäure ist durch diesen Versuch festgestellt.

Ich glaube, durch die mitgetheilten Versuche Folgendes sicher bewiesen zu haben:

I. Bei Einwirkung von ameisensaurem Natron auf sulfobenzoesaures Kali nach der von mir angegebenen Methode entsteht keine Terephtalsäure.

II. Die Sulfobenzoensäure wird durch ameisensaures Natron in Isophthalsäure übergeführt unter Bedingungen, unter welchen aus Benzoensäure keine aromatische Dicarbonsäure entsteht.

Ich glaube, dass man nicht anders kann, als hieraus den Schluss zu ziehen:

Die beim Schmelzen von sulfobenzoesaurem Kali mit ameisensaurem Natron entstehende Isophthalsäure entsteht durch direkte Ersetzung der Sulfogruppe durch Carboxyl, nicht aber aus der bei der Reaction rückgebildeten Benzoensäure.

Die von mir früher gezogenen Schlussfolgerungen werden daher durch die Untersuchungen von V. v. Richter in keiner Weise berührt.

Zürich, den 16. August 1873.

Nachschrift. Eine interessante Bestätigung zu Vorstehendem bildet die Notiz eines ausgezeichneten Fachgenossen im Tageblatte der Wiesbadener Naturforscher-Versammlung. Dieselbe lautet wörtlich: „An den Vortrag des Hrn. Prof. Meyer schloss Hr. Prof. Wislicenus die Notiz an, dass nach in seinem Laboratorium von Hrn. Dr. Conrad ausgeführten Versuchen durch Erhitzen benzoesauren Natriums bis zur Verkohlung schon allein Terephtalsäure neben Isophthalsäure entsteht. Es ist daher die Gegenwart ameisensauren

Salzes durchaus nicht erforderlich und zeigen diese Versuche in eclatantester Weise, dass die Beobachtungen v. Richter's mit der Reaction von Meyer Garnichts zu thun haben.“

319. Victor Meyer: Zur Constitution der Benzoëreihe.

(Eingegangen am 19. August.)

In der vorstehenden Abhandlung habe ich gezeigt, dass die Bildung der Isophtalsäure aus der Sulfobenzoësäure durch ameisensaures Natron auf der direkten Ersetzung der Sulfogruppe durch Carboxyl beruht.

Als ich diese Reaction vor mehreren Jahren fand, war dieselbe der einzige Uebergang, welcher die Ortho- und Metaderivate der Benzoësäure mit der Reihe der Phtalsäuren verknüpfte, während der Zusammenhang der Paraoxybenzoësäure mit der Terephtalsäure schon lange bewiesen war. Bei der Wichtigkeit, die hiernach die aus dieser Reaction gezogenen Schlüsse haben mussten, erschien es mir geeignet, diese Schlüsse nicht auf einen Versuch zu basiren, und ich stellte daher eine grosse Anzahl von Versuchen an, um noch andere Meta- oder Orthoderivate des Toluols oder der Benzoësäure in Dicarbonsäuren überzuführen. Wie bekannt, blieben dieselben ohne Erfolg (vgl. Ann. Ch. Ph. Bd. 159 S. 13 ff.), bis es endlich etwa ein Jahr nach der ersten Synthese Ador und mir gelang, auch die Brombenzoësäure durch ameisensaures Natron in Isophtalsäure überzuführen. Diese Reaction bewies also durchaus nichts Neues, aber sie wurde von uns als eine wichtige Bestätigung unserer aus dem erstgenannten Versuche gewonnenen Ansichten betrachtet.

Seit dieser Zeit ist von andern Forschern eine Reihe von Untersuchungen veröffentlicht worden, die die aus meiner ersten Synthese der Isophtalsäure gezogenen Schlüsse in einer so vollendeten Weise bestätigen, dass eine weitere Bestätigung derselben, wie ich sie durch meine späteren Versuche erstrebte, jetzt nicht mehr erforderlich ist. Es wurde der von mir behauptete Zusammenhang der Salicylreihe mit der Phtalsäure, den ich nicht direkt experimentell beweisen konnte, sondern den ich aus dem Zusammenhange von Paraoxybenzoësäure und Terephtalsäure einerseits und von Oxybenzoësäure und Isophtalsäure andererseits (also durch Ausschliessung der übrigen Möglichkeiten) geschlossen hatte, durch eine Reihe übereinstimmender Experimentaluntersuchungen direkt nachgewiesen. Die hierauf bezüglichen Thatsachen sind von V. v. Richter in seiner neulich erschienenen Abhandlung (dieser Jahrgang S. 881) mit Uebergehung einer der wichtigsten derselben besprochen worden. Ich bin daher genöthigt, diese Thatsachen hier aufzuführen.