

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.

Es liegen drei Uebergänge von Gliedern der Salicylreihe zu Fittig's Orthotoluylsäure (Reihe der Phtalsäure) vor:

1) Die der Salicylreihe angehörige Modification der Toluolsulfosäure liefert nach Fittig und Ramsay mit Cyankalium Orthotoluylsäure. Die so erhaltene Säure ist von ihnen in unzweideutiger Art als solche charakterisirt worden. (Zeitschr. f. Ch. 1871, S. 584.)

2) Jannasch und Hübner (Zeitschr. Ch. 1871 S. 706) haben das Bromtoluol der Salicylreihe durch Behandlung mit Natrium und Jodmethyl (nach Fittig's Methode) in Orthoxylol übergeführt, welches sie durch Oxydation ebenfalls in Fittig's Orthotoluylsäure überführten. Leider haben Hübner und Jannasch es versäumt, durch Oxydation der Säure mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure oder durch Nitrirung derselben die Identität ihrer Säure mit der Orthotoluylsäure in unanfechtbarer Weise hinzustellen. Allein ich sehe auch ohnedies keinen Grund, die ganz bestimmte und keinen Zweifel ausdrückende Behauptung dieser beiden, als zuverlässige Forscher bekannten Chemiker, die von ihnen dargestellte Säure sei Orthotoluylsäure, in Zweifel zu ziehen, wie dies V. v. Richter thut.

3) Den schönen Untersuchungen von Weith¹⁾ verdanken wir die Kenntniss einer allgemeinen Methode, die NH_2 -Gruppe aromatischer Amine durch COOH zu ersetzen. Indem Weith die Amine durch Schwefelkohlenstoff in Senföle überführt und diesen mittelst Kupfer den Schwefel entzieht, gelangt er zu den Nitrilen der entsprechenden Carbonsäuren, gemäss der Gleichung:



Nach dieser sehr ausgiebigen Methode hat Weith bis jetzt das Anilin in Benzoësäure, zwei Toluidine in Toluylsäuren, das Naphtylamin in Naphtoësäure übergeführt. Die Uebergänge verlaufen vollkommen normal, denn das Naphtylamin [eine α -Verbindung] liefert reine α -Naphtoësäure, das Paratoluidin reine Paratoluylsäure. In gleicher Weise erhielt nun Weith aus dem Pseudotoluidin, welches nach den Untersuchungen von Beilstein und Kuhlberg der Salicylreihe angehört, reine Orthotoluylsäure, die, wie ausführlich nachgewiesen wurde, bei der Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure total verbrannt wird²⁾. Der Zusammenhang der Salicylreihe mit der Orthotoluylsäure, resp. Phtalsäure wird hierdurch aufs unzweideutigste bewiesen.

¹⁾ Diese Berichte VI, S. 213, 418, 967.

²⁾ Die Weith'sche Reaction ist von ganz besonderer Wichtigkeit für die vorliegende Frage, denn da alle drei Toluidine bekannt sind, so wird es keine Schwierigkeit haben, auch das dritte derselben in die entsprechende Säure überzuführen. Ohne Zweifel wird hierbei Isotoluylsäure (und Isophtalsäure) entstehen, da die beiden andern Toluidine Ortho- und Paratoluylsäure geliefert haben. Wie mir mein College Weith mittheilt, beabsichtigt er diesen Versuch demnächst auszuführen.

Somit sind meine früher ausgesprochenen Ansichten durch die neueren Arbeiten aufs vollkommenste bestätigt worden, und diese Ansichten müssten heut sogar als festgestellt betrachtet werden, selbst wenn die von mir ausgeführten Versuche gar nicht vorlägen. Eine besondere Bestätigung für den zuerst aus der Umwandlung der Sulfobenzoëssäure in Isophtalsäure geschlossenen Zusammenhang von Oxybenzoëssäure und Isophtalsäure, wie Ador und ich dieselbe seiner Zeit durch Umwandlung der Brombenzoëssäure in Isophtalsäure gaben, erscheint daher heute durchaus nicht mehr erforderlich. Aus diesem Grunde habe ich es auch nicht für nöthig gehalten, die in der vorigen Abhandlung beschriebenen vergleichenden Versuche, welche die Verschiedenheit des Mechanismus der Reaction der Sulfobenzoëssäure einerseits, und der Benzoëssäure andererseits beweisen, auch auf die Brombenzoëssäure auszudehnen, oder die Abwesenheit der Terephtalsäure in dem Reactionsprodukt von Brombenzoëssäure und ameisen-saurem Natron nochmals durch eine erneute Untersuchung zu beweisen. Dass Ador und ich reine, von Isomeren freie Isophtalsäure erhielten, haben wir damals dargethan und zwar namentlich durch Darstellung und Analyse des reinen Bariumsalzes und Bereitung des sehr charakteristischen Isophtalsäure-Methyläthers. Ich kann dem noch hinzufügen, dass die so bereitete Isophtalsäure sich sehr leicht und vollständig in kaltem Aether löste, was bekanntlich bei Gemengen von Iso- und Terephtalsäure nicht der Fall ist.

Dass die aus der Brombenzoëssäure entstehende Isophtalsäure durch directe Ersetzung des Broms durch Carboxyl, nicht aber aus regenerirter Benzoëssäure entsteht, scheint mir, ausser aus dem Angeführten, noch daraus zu folgen, dass die Chlorsalylsäure und Chlorbenzoëssäure nach meinen früheren Versuchen ¹⁾ beim Schmelzen mit ameisen-saurem Natron sehr grosse Mengen von Benzoëssäure regeneriren und dabei keine oder höchstens minimale Spuren mit Wasserdämpfen nicht flüchtiger Säure erzeugen. Wäre also bei der unter den gleichen Bedingungen ausgeführten Reaction der Brombenzoëssäure die regenerirte Benzoëssäure die Muttersubstanz der Isophtalsäure, so hätten offenbar die Chlorbenzoëssäuren, welche doch noch mehr Benzoëssäure regeneriren, um so leichter in Isophtalsäure übergehen müssen, was mit den Thatsachen im grellsten Widerspruche ist.

Ich will übrigens nicht bezweifeln, dass es möglich ist, aus Brombenzoëssäure und ameisen-saurem Natron kleine Mengen von Terephtalsäure zu erhalten; denn da bei der Einwirkung von ameisen-saurem Natron auf deren Kalisalz nicht unbeträchtliche Mengen von benzoë-saurem Salze regenerirt werden und dieses, wie V. v. Richter gefunden hat, beim starken Erhitzen mit ameisen-saurem Natron neben

¹⁾ Annalen d. Ch. u. Ph. 159, S. 17.

isophtalsaurem auch terephtalsaures Salz liefert, so wäre die Bildung einer kleinen Menge Terephtalsäure bei starker Erhitzung wohl erklärlich.

Es wird wohl kein Chemiker ernstlich behaupten, dass die Constitution irgend welcher chemischen Verbindung mit absoluter Sicherheit festgestellt sei. Sehen wir uns aber im Gebiete der feineren Isomerie um, so werden wir kaum Verbindungen antreffen, deren Zusammenhang durch eine grössere Anzahl übereinstimmender That-sachen bewiesen ist, als der zwischen den drei Reihen der substituirtten Benzoësäuren und den drei Toluylsäuren oder Phtalsäuren, während der Zusammenhang dieser Körper mit den Dioxybenzolen, namentlich Hydrochinon und Brenzkatechin, noch nicht mit so grosser Sicherheit festgestellt ist.

Alle Chemiker betrachten heut die Isomerie der Propylalkohole als eine vollkommen festgestellte und aufgeklärte, obwohl manche Thatsachen (vergl. Butlerow und Ossokin, Linnemann) mit der üblichen Auffassung nicht im Einklang stehen. Man geht aber nicht zu weit, wenn man behauptet, dass die Isomerie der beiden Propylalkohole nicht sicherer erklärt ist, als der Zusammenhang der Salicylsäure mit der Phtalsäure, der Oxybenzoësäure mit der Isophtalsäure und der Paraoxybenzoësäure mit der Terephtalsäure festgestellt ist.

Zürich, den 16. August 1873.

320. E. Klimenko: Eine Notiz.

(Eingegangen am 25. August.)

In einem Aufsatz, der von mir im Journal der Russischen Chemischen Gesellschaft ¹⁾ und in Form eines kurzen Ueberblickes in diesen Berichten ²⁾ veröffentlicht wurde, theilte ich mit, dass bei der Zersetzung des bichlorpropionsauren Aethers und Amids durch Kalk ein Salz, wie nach den Analysen zu urtheilen ist, von der Formel des carbacetoxylsauren Kalkes erhalten wird. Ob in der That die genannte Säure oder eine andere bei dieser Reaction entsteht, konnte ich aus Mangel an Produkt nicht entscheiden. Doch war ich der Hoffnung, um diese Frage zu beantworten, in kurzer Zeit meine Untersuchungen in dieser Richtung fortsetzen zu können. Leider wurde durch Krankheit und verschiedene Beschäftigungen mein Wunsch, Rechenschaft über diesen Gegenstand zu geben, auf eine unbestimmte Zeit vereitelt.

¹⁾ Journ. d. R. Ch. Gesellsch. B. IV, S. 248.

²⁾ Diese Ber. V, 477.