

Oxydation durch Chromsäure schliesslich alle in Säuren oder überhaupt in solche Körper übergeführt, welche in alkalischen Flüssigkeiten löslich sind und hierdurch sich von Anthrachinon trennen lassen. Es gilt dieses ebenso für Phenanthren und Chrysen u. s. w., wie für Paraffine und sog. Brandharze u. s. w.

Auf Grund dieser Ermittlungen habe ich zur Anthracenbestimmung nachstehendes Verfahren entworfen und in dem Laboratorium der Alizarinfabrik mit bestem Erfolge in Anwendung gebracht.

Man löse etwa 1 Grm. des zu untersuchenden Anthracens in 45 C. C. Eisessig bei Siedhitze in einem Kochfläschchen, filtrire, wenn nöthig, kochend durch ein kleines Filter und trage nach und nach in kleinen Portionen eine Lösung von 10 Grm. Chromsäure in 5 C. C. Wasser und 5 C. C. Essigsäure ein, so aber, dass die Flüssigkeit nicht aufhört, schwach zu kochen. Man fährt so fort, bis dauernd eine deutlich gelbgrüne Farbe eintritt, oder bis auch nach längerem Kochen ein auf eine blanke Silbermünze gebrachter Tropfen nach einigen Minuten einen röthlichen Flecken (von chromsaurem Silber) erzeugt. Man lässt dann erkalten, verdünnt allmählig mit 150 C. C. Wasser, filtrirt nach einigen Stunden, wäscht das Chinon auf dem Filter zuerst mit Wasser, dann mit heisser, sehr verdünnter Kalilauge, dann nochmals mit Wasser aus, trocknet bei 100° C. und wägt. Nach dem Wägen entfernt man schnell das Chinon vom Filter, wägt Letzteres zurück und erfährt so das Nettogewicht des erhaltenen Anthrachinons, zu welchem noch 0.010 Grm. addirt werden müssen, weil nach meinen Versuchen, wenn man mit 50 C. C. Eisessig und 150 C. C. Wasser, wie oben vorgeschrieben, gearbeitet hat, genau diese 10 Milligr. Chinon in dem Filtrate gelöst bleiben.

Häufig enthält die käufliche Chromsäure Blei. Wäre dies der Fall, so müsste das Anthrachinon nach dem Auswaschen mit Wasser und Alkali noch mit einer heissen Lösung von essigsauerm Ammon behandelt werden.

Eingehendere Mittheilungen über das Verfahren werden in Bände in der Zeitschrift für analytische Chemie folgen.

Höchst a./M., den 12. November 1873.

370. V. v. Richter: Ueber die Reaction mit ameisensaurem Natron.

Zur Erwiderung.

(Eingegangen am 24. November.)

Obgleich allen Erwiderungen abgeneigt, halte ich es im Interesse der Sache für geboten, den im letzten Hefte dieser Berichte erschienenen, diese Reaction betreffenden animirten und beredten Auseinander-

setzungen von V. Meyer Folgendes entgegenzustellen. In meiner letzten Abhandlung (diese Ber. VI, 877) habe ich gezeigt, dass beim Schmelzen von ameisensaurem Natron mit benzoësaurem Kali ein Gemenge von Terephtalsäure und Isophtalsäure erhalten wird, und ferner, dass aus der Brombenzoësäure unter denselben Bedingungen dieselben Produkte entstehen. Erstere Angabe ist von V. Meyer geprüft und, wie es scheint, bestätigt gefunden worden; die Brombenzoësäure betreffend giebt derselbe jetzt zu, „dass die Bildung einer kleinen Menge von Terephtalsäure bei starker Erhitzung wohl erklärlich wäre“ (Ibid. p. 1158). Da nun früher V. Meyer bestimmt angegeben (Ibid. IV, p. 264), dass aus der Brombenzoësäure keine Terephtalsäure entstehe, so habe ich in meiner Abhandlung einige Umstände angegeben, durch welche möglicherweise die Nichtauffindung der letzteren bedingt wurde. Nach den neueren Angaben von V. Meyer, die Sulfobenzoësäure betreffend, scheint es, dass es nicht diese Umstände gewesen, sondern andere Bedingungen der Reaction. Hr. V. Meyer zeigt nun des Ausführlichen, dass beim Schmelzen von sulfobenzoësaurem Kali mit ameisensaurem Natron keine Terephtalsäure, sondern nur Isophtalsäure entstehe, und dass bei derselben Temperatur die Reaction mit Benzoësäure nicht eintrete. Ich habe in meiner Abhandlung nur darauf hingewiesen, dass das Eintreten der Reaction und die Natur der entstehenden Dicarbonsäuren wesentlich von der Temperatur und der Schmelzbarkeit der Salze bedingt wären. Die Benzoësäure giebt in wässriger Lösung durch Einwirkung von nascirendem Carboxyl nach Carius Phtalsäure; die schwer schmelzbaren Salze der Benzoësäure und der Brombenzoësäure geben Iso- und Terephtalsäure. Die Sulfobenzoësäure betreffend habe ich gesagt: „deren leicht schmelzbares Kaliumsalz kann reine Isophtalsäure geben.“ Also betrafen meine Einwendungen nur die Brombenzoësäure, gegründet auf factische Ergebnisse.

Ich halte an diesen Umständen fest und halte es für sehr gut möglich und durchaus nicht durch die Angaben von V. Meyer widerlegt, dass bei der niedrigen Temperatur, bei welcher aus der Sulfobenzoësäure die Benzoësäure regenerirt wird, sie sich also in einem labilen Gleichgewicht befindet, die Einwirkung der nascirenden Carboxylgruppe in der von mir angenommenen Weise stattfinden kann; oder aber, wenn auch eine momentane Ersetzung der Sulfogruppe stattfindet, so kann doch eine der Temperatur und den Bedingungen entsprechende Umlagerung der Carboxyle stattfinden, wie es so vielfach, z. B. an den isomeren Brombenzolsulfosäuren (Ibid. V, 423), wahrgenommen ist. Erst wenn alle drei Sulfobenzoësäuren vergleichend untersucht worden sind, werden die Schlussfolgerungen sicher sein.

Hr. V. Meyer vergleicht sehr richtig die Frage nach der Isomerie der Benzolderivate mit der anderer Isomeriefälle, wie z. B. mit der Isomerie der Propylalkohole, für welche ebenfalls vielfach anormale

Uebergänge stattfinden. Alle unsere Constitutionsformeln sind eben nur solche, welche die Mehrzahl der bekannten Reactionen und Umsetzungen eines gegebenen Körpers ausdrücken. Wenn nun, z. B. für den Propylalkohol, für die Crotonsäure, gerade die anormalen Reactionen zufällig zuerst und in grösserer Anzahl gefunden wären, so würden wir offenbar eine unrichtige Constitution derselben annehmen. In einer solchen Lage scheint mir die Isomerie der Benzolderivate zu sein. Die Zahl der bekannten sichern Uebergänge ist noch sehr gering, und nur stückweise und nicht vergleichend, wie bei den Propylalkoholen und den Crotonsäuren, untersucht — was bei so verwickelten Verhältnissen unbedingt nöthig ist. Freilich spricht jetzt die Mehrzahl der Uebergänge für den Zusammenhang der Oxybenzoësäurereihe mit der Isophthalsäure und der Salicylsäurereihe mit der Orthophthalsäure. Solcher Uebergänge giebt es drei, ohne aber dass die Unmöglichkeit einer Umlagerung bei denselben bewiesen wäre: es sind dies der Uebergang der Sulfobenzoësäure von V. Meyer und die zwei Uebergänge von Fittig und Ramsay und von Weith für die Salicylsäurereihe. Diesen drei Uebergängen steht nur der von mir gefundene, jetzt zweifellose Uebergang entgegen, welcher die Salicylsäurereihe mit der Isophthalsäure verbindet (Berichte V, 425). Da ich beide Bromnitrotoluole vergleichend untersucht und übereinstimmende Resultate erhalten, kann ich mir eine Umlagerung hierbei in keiner Weise zurechtstellen. Den betreffenden Einwendungen von Wroblewsky (Ann. Ch. Ph. 168, S. 151) kann ich keine ernstliche Bedeutung zusprechen.

Hr. V. Meyer sieht keinen Grund dazu, dass ich den Uebergang von Jannasch und Hübner in Frage stelle. Ich bezweifle aber auch nicht die stets sehr genauen factischen Angaben von Hübner, wohl aber den Schluss, dass die bei 104° — 105° schmelzende von ihnen erhaltene Säure Orthotoluylsäure sei, einen Schluss, welchen sie auf Grund des von mehreren Forschern unrichtig angegebenen Schmelzpunktes der Isotoluylsäure (zu 92° C.) nothwendig ziehen mussten. Da nun die Orthotoluylsäure bei 102° schmilzt, die Isotoluylsäure aber, wie ich gezeigt, bei 105° , so muss eine unbefangene Prüfung gerade auf Grund der Genauigkeit der Angaben von Hübner den Schluss ziehen, dass die von J. und H. erhaltene Säure Isotoluylsäure gewesen, zumal da andere entscheidende Angaben nicht vorliegen.

Wenn V. Meyer der Ansicht ist, dass alle Angaben von Auctoritäten unbedingt anzunehmen sind, so müsste er auch den Uebergang von Würtz anerkennen, welcher ebenfalls „bestimmt“ angegeben, dass aus dem Metabromtoluol Isotoluylsäure entstehe. Obgleich nun jetzt Würtz die Frage unentschieden lässt, scheint es mir doch wahrscheinlicher, dass die von ihm erhaltene, bei 92° schmelzende Säure Isotoluylsäure gewesen, — da wir eine derartige Herabdrückung des Schmelzpunktes

durch Paratoluylsäure wohl für die Isotoluylsäure, nicht aber für die Orthotoluylsäure kennen.

Jedenfalls können aber bis jetzt die beiden Uebergänge von Würtz und Jannasch und Hübner weder für noch gegen die Frage entscheiden. Sollten aber die, einige Wahrscheinlichkeit für sich habenden, oben ausgeführten Muthmassungen sich bestätigen, so ständen drei Uebergänge in einer Richtung gegen drei Uebergänge in anderer Richtung. Alsdann würden die übrigen Verhältnisse der Benzolderivate und sonstige Analogien, welche, wie ich früher theilweise ausgeführt, durchaus für die schon von Kekulé angenommene Zusammengehörigkeit des Chinons, der Oxybenzoësäure und der Phtalsäure sprechen, den Ausschlag geben.

Somit glaube ich wieder gezeigt zu haben, dass die Isomerieverhältnisse der Benzolderivate noch lange nicht mit solcher Sicherheit festgestellt sind, wie es in dieser so wichtigen, viele weiteren Verallgemeinerungen in der Constitutionstheorie in sich schliessenden Frage durchaus nöthig ist. Keinesfalls kann ich mich aber der Ansicht von V. Meyer, dass weitere Untersuchungen hierin „durchaus nicht mehr erforderlich wären“, anschliessen. Es scheint aber aus dieser Frage eine Parteisache gemacht zu werden, und wie hemmend solches ist, zeigt die Geschichte der Chemie. Wenn von einer Seite nur alles einer Frage Günstige hervorgehoben wird, so halte ich es für nöthig, dass von anderer Seite auch die entgegenstehenden Bedenken dargestellt werden.

Wie aber auch die Entscheidung ausfallen möge, so halte ich dafür, dass, wenn auch die Uebergänge von V. Meyer sich als zufällig nicht normale erweisen sollten, dieses den Werth der schönen Arbeiten dieses so gewandten Forschers nicht im Geringsten beeinträchtigen wird.

Novo-Alexandria, im November 1873.

371. A. Emmerling: Eine neue Synthese des Glycocolls.

(Eingegangen am 24. Novbr.; vorgetr. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Die Jodwasserstoffsäure kann bei ihrer Einwirkung auf organische Verbindungen eine doppelte Wirkung äussern: sie kann dieselben reduciren oder in der Art der Säuren unter Mitwirkung von Wasser spalten. Beide Wirkungen können auch gleichzeitig verlaufen, und es kann dabei die Reduction an einem anderen Kohlenstoffatom vor sich gehen, als die Spaltung durch Wasser. Die folgende einfache Synthese des Glycocolls giebt uns ein Beispiel für diese Wirkungsweise des Jodwasserstoffs.