

dieser complicirten Oxydation, neutrale Verbindungen (sub 2 ist die aus der alkalischen Lösung mit Aether ausgeschiedene neutrale Verbindung) und aller Wahrscheinlichkeit nach die Aether aromatischen Säuren, im obigen Falle Benzylphenylacetat.

Ich kann es am Schlusse dieser Arbeit nicht unterlassen, dem Hrn. Prof. Dr. Radziszewsky für seine Unterstützung und Anregung herzlichst zu danken.

Universitätslaboratorium zu Lemberg, im Juli 1874.

301. W. Weith: Oxydation der Orthotoluylsäure zu Phtalsäure.

(Eingegangen am 20. Juli.)

Bisher kannte man bekanntlich keinen directen Uebergang von der Salicylsäurereihe zu der der Phtalsäure. Während z. B. die Oxydation durch Kaliumbichromat und Schwefelsäure vorzüglich geeignet ist zur Umwandlung der Meta- und Paraverbindungen des Toluols in die correspondirenden Carboxylderivate des Benzols, versagt diese Reaction, worauf schon Fittig¹⁾ aufmerksam machte, wenn es sich um Orthoverbindungen handelt. So lassen sich Para- und Metatoluylsäure leicht zu Terephtalsäure resp. Isophtalsäure oxydiren, Orthotoluylsäure dagegen, anstatt Phtalsäure zu liefern, wird unter genau gleichen Bedingungen vollständig zerstört. Fittig und Bieber²⁾ zeigten, dass letztere Thatsache darauf zurückzuführen ist, dass die Phtalsäure selbst durch Chromsäure sehr leicht weiter oxydirt wird.

Bei einer früheren Gelegenheit konnte ich die Angabe von Fittig und Bieber vollständig bestätigen, insofern auch Orthotoluylsäure, die aus Orthotolylsenföhl dargestellt war, von der üblichen Oxydationsmischung leicht und vollständig verbrannt wurde.

Von meinen früheren Versuchen her noch im Besitze von Orthotoluylsäure, die sich gegenwärtig aus dem käuflich erhältlichen Pseudotoluidin durch Ueberführung desselben in Senföhl, Entschwefeln des letzteren durch Kupfer und Verseifen des gebildeten Orthotoluonitrils leicht in grösseren Mengen darstellen lässt, habe ich neuerdings wieder Oxydationsversuche unter veränderten Bedingungen angestellt. Bisher waren es immer saure Lösungen, in welchen man die Orthoverbindungen der Oxydation unterwarf. Da nach dem Berthollet'schen Princip ein günstigeres Resultat zu erwarten war, wenn das Entweichen der sich bildenden Kohlensäure verhindert würde, schien es mir geeignet, die Oxydation in alkalischer Lösung zu versuchen. In der That führte die Anwendung eines aus Kaliumpermanganat und

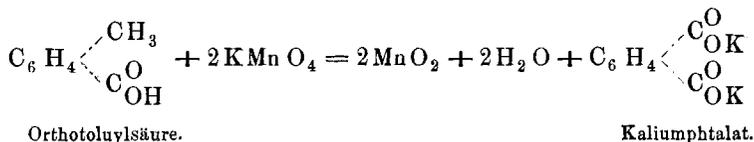
¹⁾ Zeitschrift f. Chemie 1871, S. 179.

²⁾ Ann. Chem. u. Pharm. Band 156, S. 242.

Natriumhydrat bestehenden Oxydationsgemisches zu dem gewünschten Ziele.

Fittig und Bieber¹⁾ haben zwar bereits gezeigt, dass Kaliumpermanganat die Phtalsäure rasch und energisch oxydirt und ich kann diese Angabe völlig bestätigen, insofern es sich um wässrige oder gar durch Schwefelsäure angesäuerte Lösungen von Phtalsäure handelt; solche Flüssigkeiten entfärben beim Kochen das Kaliumpermanganat rasch und vollständig. In alkalischer Lösung dagegen zeigt die Phtalsäure eine weit grössere Beständigkeit dem Oxydationsmittel gegenüber. Eine mit nur wenig Tropfen Chamaeleon versetzte Lösung von Phtalsäure in Soda kann längere Zeit gekocht werden, ohne dass die Permanganatfärbung verschwindet.

Die zu ersten Versuchen dienende, völlig reine Orthotoluylsäure (Schmp. 102°) war aus Orthotolylsenöl dargestellt. Sie wurde in überschüssiger Natronlauge gelöst und dann mit etwas mehr Kaliumpermanganat versetzt, als der Gleichung:



entspricht. Schon nach kurzem Erhitzen auf dem Wasserbade hatten sich reichlich braune Flocken von Mangansuperoxydhydrat abgeschieden. Nach etwa 10 Stunden wurde das Erhitzen sistirt, die von Manganat noch grüne Lösung durch einige Tropfen Alkohol entfärbt, filtrirt und die Säure durch Salzsäure frei gemacht. Die farblose Flüssigkeit blieb beim Ausäuern völlig klar. Durch Ausschütteln mit Aether konnte derselben direct reine Phtalsäure entzogen werden. Dieselbe war leicht zu characterisiren. Sie bildete völlig farblose, dicke Prismen, die bei genau 182° zu schmelzen begannen, bei erhöhter Temperatur fand lebhaft Gas- (Wasserdampf-)Entwicklung statt und bei ca. 195° war die ganze Masse flüssig. Durch Sublimation der Säure wurde Phtalsäureanhydrid erhalten, die in den charakteristischen farblosen, zolllangen Nadeln krystallisirte und bei genau 129° schmolz. Das Anhydrid löste sich nicht in kalter, leicht in heisser Sodalösung, die aus letzterer abgeschiedene Säure begann wieder bei genau 182° zu schmelzen. Das Bariumsalz, durch Fällen ammoniakalischer Säurelösung mit Chlorbarium, Lösen in viel siedendem Wasser und Eindampfen dargestellt, wurde in Form

¹⁾ Ann. Chem. u. Pharm. Band 156, S. 244.

krystallinischer Häute erhalten. Es hatte die von Th. Hermann¹⁾ beschriebenen Eigenschaften und enthielt, bei 170° getrocknet, wie schon Hermann hervorhob, weniger Barium als dem neutralen Salz entspricht. Dasselbe verlangt 45.51 pCt. Ba, während 41.2 pCt. gefunden wurden. (Hermann legt dem Salz die complicirte Formel $\text{Ba}_5 \text{H}_2 (\text{C}_8 \text{H}_4 \text{O}_4)_6$ bei, welche 40.99 pCt. Ba verlangt.)

Das Calciumsalz, durch Neutralisiren der Säure mit Doppelspathpulver gewonnen, hatte, bei 160° getrocknet, die richtige Zusammensetzung $\text{C}_8 \text{H}_4 \text{Ca O}_4$. Gefunden 16.39 pCt. Ca, berechnet 16.60 pCt. Es krystallisirte in mässig leicht löslichen, glänzenden Prismen. Bleiacetat fällt aus der Lösung der freien Phtalsäure einen weissen krystallinischen Niederschlag.

Was die Ausbeute an Phtalsäure anbetrifft, so ist dieselbe eine sehr gute, ich erhielt durchschnittlich 85—90 pCt. vom Gewicht der angewandten Orthotoluylsäure. Um zu bestimmen, ob noch bei kleinen Mengen, wie sie Fittig und Ramsay bei der Oxydation der Metatoluylsäure²⁾ anwandten, noch ein sicheres Resultat erzielt werden kann, wurden in einem Versuche nur 0.200 Grm. Orthotoluylsäure oxydirt³⁾. Es wurden daraus 0.171 Grm. völlig reiner Phtalsäure erhalten, entsprechend 85.5 Proc. Von der Reinheit der bis zu constantem Gewichte getrockneten Säure überzeugte ich mich durch Bestimmung des Schmelzpunktes (182°) verschiedener Fractionen und Darstellung des Anhydrids (Schmp. 129°).

Bei einem weiteren Oxydationsversuch benutzte ich eine Säure, die nicht durch Entschwefeln des Senföls, sondern durch blosses Erhitzen des Isocyanürs und Verseifen des Nitrils dargestellt worden war. Das Isocyanür wurde nach Hofmann's Methode (mittelst Chloroform und Kali) aus einem Pseudotoluidin gewonnen, welches früher von Paris bezogen als „*Toluidine pure liquide*“ bezeichnet war. Schon das unvollständige Schmelzen (bei 102°) der erhaltenen Säure zeigte, dass nicht völlig reine Orthotoluylsäure vorlag. Es war von vornherein wahrscheinlich, dass neben derselben Paratoluylsäure, aus im Ausgangsmaterial enthaltenem Paratoluidin stammend, vorhanden war. In der That gab die alkalische Lösung der oxydirten Säure mit Salzsäure einen merklichen weissen Niederschlag einer Säure, die

¹⁾ Ann. Chem. u. Pharm. Bd. 151, S. 78.

²⁾ Fittig u. Ramsay, Ann. Chem. u. Pharm. Bd. 168, S. 249.

³⁾ Zu diesem Versuche wurden auf 0.2 Grm. Orthotoluylsäure angewandt: 15 CC. vierzehnprocentiger Natronlauge und 50 CC. Chamaeleon (ber. 44 CC.), von denen 32 CC. = 10 CC. Normaloxalsäure waren. Die Flüssigkeit wurde 10 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt, überschüssiges Manganat durch Alkohol entfernt und die Phtalsäure, wie oben angegeben, isolirt.

weder in Wasser, noch in Aether sich löste. Sie sublimirte bei hoher Temperatur, ohne zu schmelzen. Ihre ammoniakalische Lösung gab mit Chlorbarium einen aus feinen Nadeln bestehenden Niederschlag. Durch dieses Verhalten und ihre Bildung ist diese Säure wohl hinlänglich als Terephtalsäure characterisirt¹⁾. Aus dem Filtrat von der Terephtalsäure konnte leicht mit Aether eine ansehnliche Menge von Phtalsäure ausgeschüttelt werden, die als solche durch Schmelzpunkt, Darstellung und Schmelzpunkt des Anhydrids erkannt wurde.

Es ist von Interesse, das Verhalten auch anderer Orthoverbindungen gegen alkalische Kaliumpermanganatlösung zu prüfen. Ich beabsichtige, derartige Versuche in nächster Zeit anzustellen.

Zürich, 18. Juli 1874.

302. E. Wroblewski: Ueber die Structur der Benzolderivate.

(Eingegangen am 15. Juli; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Wenn man die Resultate der Substitution des Wasserstoffes im Benzol durch verschiedene Gruppen zusammenstellt, so kann man nicht umhin einige Regelmässigkeiten zu erkennen. Nehmen wir irgend eine zweifach substituirte Verbindung des Benzols, z. B. eine Meta-, Ortho- oder Para-Verbindung, so erhält man bei der Substitution des dritten Wasserstoffatoms stets ein Derivat, in dem die ersetzenden Elemente, oder Gruppen, gleiche Lage haben. Wir nehmen das Toluol als Beispiel, für welches mehr positive Thatsachen in dieser Beziehung vorhanden sind. — Die Paraderivate geben bei der Substitution immer 1:3:4 oder 1:2:4 was dasselbe ist. Die Meta-derivate: Die gewöhnliche Chlorbenzoësäure (153°) wie Beilstein und Kuhlberg bewiesen haben, giebt bei weiterem Einführen von Chlor eine Dichlorsäure, die vollständig identisch ist mit der durch Oxydation des gechlorten Parachlortoluol erhaltenen. — Die Structur derselben ist 1:3:4. — Die Orthoderivate: Beilstein und Kuhlberg zeigten, dass man beim Nitriren des Orthonitrotoluoles ein Dinotrotoluol erhält, das identisch mit demjenigen ist, welches sich beim Nitriren des Paranitrotoluols bildet, man erhält also eine Verbindung von der Structur 1:2:4.

Dasselbe findet man beim Xylol, Isoxylol und Paraxylol (Fittig, Zeitschr. f. Ch. 4, 577), die beim Einführen einer Methylgruppe ein und dasselbe Cumol geben.

¹⁾ Wie oben erwähnt, entstand durch Oxydation der aus Orthotolylsenföhl dargestellten Orthotolylsäure keine Spur von Terephtalsäure, da die alkalische Oxydationsflüssigkeit beim Ansäuern völlig klar blieb.