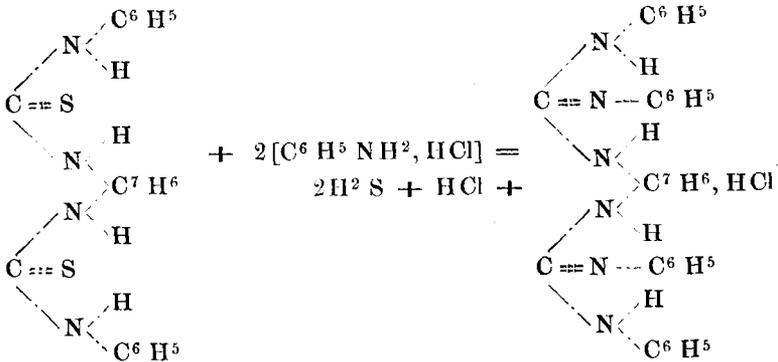


2) Wirkt nun das salzsaure Anilin auf ein zweites Molekül des Harnstoffs ein und bildet das Guanidin.



Auf diese Weise ist es möglich, sich diese Umsetzung zu veranschaulichen, thatsächlich sind jedoch diese zwei Phasen des Processes nicht nachzuweisen, beziehungsweise ihr Bindeglied, das salzsaure Anilin.

Zürich, Laboratorium des Hrn. Prof. E. Kopp.

188. Victor Meyer und W. Michler: Ueber Dicarbonsäuren aus Benzoldisulfosäure.

(Eingegangen am 10. Mai; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In einer 1869 unter Fittig's Leitung ausgeführten Arbeit zeigte Garrick¹⁾, dass aus Benzoldisulfosäure durch die Cyankaliumreaction Terephtalsäure entstehe. Vor kurzem wiederholten Barth und Senhofer²⁾ diese Arbeit, fanden aber an Stelle der Terephtalsäure

¹⁾ Zeitschr. f. Ch. 1869, S. 549.

²⁾ Liebig's Ann. 174, p. 238.

Isophthalsäure, welche sie durch sorgfältige Beobachtung aller Eigenschaften und Derivate unzweideutig charakterisirten. Hierdurch veranlasst, überzeugte sich Fittig nochmals von der Richtigkeit der Garrick'schen Angabe und erklärte in einer Erwiderung¹⁾ die obige Beobachtung von Barth und Senhofer aufs aller Bestimmteste für „durchaus unrichtig“. Die Benzoldisulfosäure lieferte ihm reine Terephtalsäure ohne eine nachweisbare Spur Isophthalsäure.

Selten dürften abweichende Angaben verschiedener Forscher über denselben Gegenstand mit grösserer Bestimmtheit einander gegenübergestellt worden sein. Unter diesen Umständen ist es wohl gestattet, dass Unbeheiligte ihre über den Gegenstand gewonnenen Erfahrungen mittheilen.

Der Eine von uns hat früher öfter nach dem Garrick'schen Verfahren Terephtalsäure dargestellt und so eine Säure erhalten, welche die wesentlichen Eigenschaften der Terephtalsäure zeigte (in Aether so gut wie unlöslich war und sublimirte ohne zu schmelzen). Als wir nun neulich einer grösseren Menge Terephtalsäure bedurften, beabsichtigten wir, dieselbe aus Benzoldisulfosäure mittelst des Nitrils zu bereiten. Wir erhielten eine beträchtliche Menge festen Nitrils und daraus eine Säure, die, nachdem sie zur Entfernung möglicherweise vorhandener Benzoësäure längere Zeit mit destillirtem Wasser gekocht war, in Ammoniak gelöst und mit Salzsäure gefällt wurde. Sie bildete einen flockigen Niederschlag, welcher beim Schütteln mit Aether von diesem fast vollständig gelöst wurde, eine Beobachtung, die uns natürlich auffallen musste. Wir unterwarfen nun die Säure einer näheren Untersuchung, und zwar behandelten wir sie genau nach der Methode, die Fittig für die Trennung von Isophthalsäure und Terephtalsäure²⁾ beschrieben hat. Wir erhielten so ohne Schwierigkeiten neben einer geringeren Quantität Terephtalsäure eine beträchtliche Menge von Isophthalsäure. Diese letztere haben wir durch folgende Beobachtungen als solche charakterisirt: sie löst sich ohne Rückstand in siedendem Wasser und krystallisirt beim Erkalten daraus in haarfeinen, lebhaft seideglänzenden zerbrechlichen Nadeln, die genau die wohl bekannte Krystallform der Isophthalsäure zeigen. In Alkohol und Aether ist sie leicht löslich. Sie schmilzt erst weit über 295⁰ zu einer vollkommen durchsichtigen Flüssigkeit, die beim Erkalten sogleich erstarrt; sie sublimirt leicht. Die Säure löst sich leicht in Methylalkohol, die mit Salzsäure gesättigte Lösung scheidet auf Wasserzusatz den äusserst charakterischen Methyläther ab, welcher aus Alkohol in zolllangen, genau bei 64⁰ schmelzenden Nadeln krystallisirt. Das Bariumsalz der Säure löst sich leicht in Wasser.

¹⁾ Liebig's Ann. 174, 122.

²⁾ Liebig's Ann. 153, p. 269.

Diese Eigenschaften sind so total zusammenfallend mit denen der Isophtalsäure, dagegen in jeder Hinsicht so von denen der Terephtalsäure abweichend, dass eine Verwechslung undenkbar ist. Die neben dieser Säure entstandene Terephtalsäure ward in gleich unzweifelhafter Art charakterisirt, sie bildete ein weisses, staubiges, auch unter dem Mikroskop amorph erscheinendes Pulver, dass in Alkohol, Aether und Wasser so gut wie unlöslich war; sie sublimirte in hoher Temperatur, ohne die geringste Spuren von Schmelzung zu zeigen. Ihr Silbersalz, ein weisser, unlöslicher Niederschlag, ward mit Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohr auf 100 bis 110° erwärmt und die Reactionsmasse mit Aether extrahirt. Die von Jodsilber abfiltrirte Lösung hinterliess beim Verdunsten eine Krystallmasse, die, nachdem sie mit stark verdünnter Natronlauge von etwas Jod befreit war, aus Aether (in welchem sie nicht sehr leicht löslich) in lebhaft glänzenden, compacten Krystallen anschoss. Der Schmelzpunkt dieses Methyläthers lag bei 139—140° C.

All' dies lässt über die Identität mit der Terephtalsäure keinen Zweifel. Es steht hiernach fest, dass aus „Benzoldisulfosäure“ sowohl Terephtalsäure als Isophtalsäure entstehen kann, nur kennt man die Bedingungen für die Bildung der einen oder andern Säure noch nicht. Diese festzustellen, haben wir nicht unternommen, da wir den Versuchen Barth's, welcher in dieser Richtung beschäftigt ist, nicht vorzugreifen berechtigt sind. Doch dürfte eine Vermuthung über die Ursache der Erscheinung zu äussern erlaubt sein. Bedenkt man, dass aus Naphtalin und aus Phenol u. s. w. bei Einwirkung der Schwefelsäure je nach der Temperatur verschiedene, aber isomere Monosulfosäuren entstehen, so erscheint es möglich, dass auch aus der Benzolsulfosäure je nach der Zeitdauer oder Intensität der Erhitzung mit Schwefelsäure sich zwei verschiedene Disulfosäuren bilden. Wenn nun Garrick und Fittig die Para-, Barth dagegen die Meta-, und wir endlich ein Gemisch beider Benzoldisulfosäuren erhalten haben, so würde die Verschiedenheit der Resultate verständlich. Da indessen auf das Resultat des Versuches auch die Bedingungen, unter welchen die Destillation ausgeführt wird, die Natur des zur Anwendung kommenden Salzes u. s. w. von Einfluss sein können, so halten wir es nicht für überflüssig, über die Ausführung unserer Versuche einiges Nähere mitzuthemen. Die Benzoldisulfosäure haben wir durch längeres, starkes Erhitzen von Benzolsulfosäure mit schwach rauchender Schwefelsäure im Sandbade bereitet. Zur Umwandlung in Cyanür wurde das nach Abstumpfung mit Kalkmilch und möglichstes Entfernen des Gipses erhaltene rohe Kalksalz getrocknet, mit dem gleichen Gewicht entwässerten Blutlaugensalzes innig gemischt und das Gemenge in Portionen von 20 Gr. aus gläsernen Retorten destillirt.

Zürich, den 7. Mai 1875.