

407. Ira Remsen: Bildung der Paratoluylsäure aus Paratoluolsulfosäure.

(Eingegangen am 1. November; verlesen in d. Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Ich habe früher gezeigt, dass beim Schmelzen eines Gemisches von parasulfobenzoësaurem Kali und ameisensaurem Natron Terephtalsäure entsteht. Dabei entstand keine Spur der isomeren Phtalsäuren, wenigstens habe ich mit der grössten Sorgfalt umsonst danach gesucht. Diese Umwandlung, die allerdings sehr nahe lag, war doch von Interesse insofern sie ohne molekulare Umlagerung vor sich ging. Vorher war die Meyer'sche Reaction nur auf Körper der Metareihe mit Erfolg angewandt worden, und es blieb die Frage, ob bei dieser Reaction wirklich eine directe Substitution der vorhandenen Gruppen durch Carboxyl stattfände. Die erwähnte Bildung der Terephtalsäure zeigte mit ziemlicher Gewissheit, dass in einem Falle eine directe Substitution der Sulfogruppe wirklich stattfindet. Es schien mir aber immerhin von Wichtigkeit, diese Reaction noch weiter zu führen, um, wo möglich, die Anzahl der Fälle zu vergrössern, in denen bei Anwendung derselben keine molekulare Umlagerung eintritt. Von einem solchen Falle möchte ich jetzt sprechen, von der Umwandlung der Paratoluolsulfosäure in Paratoluylsäure.

Reines paratoluolsulfosaures Kali wurde mit der gleichen Menge ameisensauren Natrons gemischt, und die Masse dann unter beständigem Umrühren zum Schmelzen erhitzt. Es zeigen sich alle die Erscheinungen, die von Meyer erwähnt werden, und von mir nachher auch beobachtet worden sind. Höchst unangenehm riechende Dämpfe werden entwickelt, und die Masse wurde immer dunkler und dunkler, bis sie beinahe schwarz war. Gegen Ende der Operation entwickelten sich brennbare Dämpfe, welche am oberen Theile des Tiegels brannten. Das Ganze wurde nun abgekühlt und dann mit Wasser behandelt. Mit Ausnahme eines kleinen, schwarzen Rücktandes löste sich das Gemisch ganz auf unter Bildung einer klaren Lösung. Diese wurde mit Schwefelsäure behandelt, bis sie eine saure Reaction zeigte, die Lösung wurde nun mit Aether geschüttelt, bis letzterer keine feste Substanz mehr auszog. Beim Abdestilliren des Aether blieb ein beinahe farbloser, fester Rückstand in dem Kolben zurück, welcher die Eigenschaften einer Säure besass. Er war in kochendem Wasser verhältnissmässig leicht löslich, und aus der wässrigen Lösung setzte er sich beim Abkühlen in mikroskopischen Nadeln ab. Diese sublimirten leicht, und wurden durch Sublimation in schönen, flachen Nadeln erhalten. Die reine Substanz schmolz momentan bei 176° . Sie wurde in das Bariumsalz verwandelt, und daraus wieder gefällt. Der Schmelzpunkt wurde wieder ganz genau bei 176° gefunden.

Obwohl die erwähnten Eigenschaften die Substanz als Paratoluylsäure charakterisiren, wurde die Identität durch folgenden Versuch strenger bewiesen. Die Säure wurde mit dem gewöhnlichen Oxydationsgemisch (saures chromsaures Kali, Schwefelsäure und Wasser) behandelt. Nach kurzem Kochen schied sich ein unlösliches Pulver ab, welches abfiltrirt, gewaschen und getrocknet, alle Eigenschaften der Terephtalsäure zeigte. Es war in heissem sowohl, wie in kaltem Wasser unlöslich und schmolz nicht, sondern sublimirte vor der Flamme in einer Capillarröhre.

Durch verschiedene Uebergänge ist die Constitution der Paratoluolsulfosäure bestimmt und wir wissen eben so sicher, wie wir irgend etwas von der Isomerie der Benzolkörper wissen, dass Paratoluolsulfosäure zu derselben Reihe gehört, wie die Terephtalsäure. Wir wissen auch ferner mit derselben Sicherheit, dass Paratoluylsäure und Terephtalsäure zu derselben Reihe gehören. Es folgt also mit der ganzen Sicherheit, die uns bis jetzt möglich ist, dass in der besprochenen Umwandlung eine directe Substitution der Sulfogruppe durch Carboxyl stattgefunden hat. Die Paratoluylsäure war das einzige Produkt der Reaction, und konnte ich durchaus keine Spur einer anderen Säure entdecken, obgleich ich alle Sorgfalt anwandte, um fehlerhafte Beobachtungen in dieser Hinsicht auszuschliessen.

Die Resultate dieses Versuches sind geeignet, die Meyer'sche Reaction zu bestätigen, aber es versteht sich von selbst, dass der Beweis für die allgemeine Gültigkeit noch lange nicht gegeben ist. Es sind gerade zwei Gründe, sie nicht zu schnell als unfehlbar anzusehen: 1) die Thatsache, dass die Reaction eine hohe Temperatur erfordert; und 2) dass die Ausbeute unter den besten Bedingungen eine schlechte ist.

Was den ersten Grund betrifft, so glaube ich, dass die Reaction mit ameisensaurem Kali eine ebenso hohe Temperatur erfordert, wie die mit Kalihydrat, und da es jetzt bewiesen ist, dass letztere, in Folge der hohen Temperatur, wie es scheint, in einigen Fällen nicht normal verläuft, so muss man die Resultate der ersteren mit besonderer Vorsicht betrachten. Dass eine schlechte Ausbeute erlangt wird, ist vielleicht durch die hohe Temperatur bedingt; was auch die Ursache sein mag, bei glatt verlaufenden Reactionen müsste man bessere Resultate erwarten.

William's College, Vereinigte Staaten, 18. October 1875.