

Der erhaltene Salmiak war ganz frei von Salzen organischer Basen; er war nicht zerfliesslich und gab mit Chloroform und alkoholischen Kali durchaus keinen Carbylamingeruch.

Das Platinsalz ergab:

	Berechnet.	Gefunden.
Pt	44.22	44.07.

Die Flüssigkeit hierauf mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und destillirt, gab ein wässriges Destillat, in welchem weder Essigsäure, Ameisensäure, noch überhaupt eine flüchtige Säure nachgewiesen werden konnte. Ebenso wenig konnte ein Alkohol-, Aceton- oder Aldehyd-artiger Körper aufgefunden werden.

In der rückständigen Flüssigkeit, die während des Abdestillirens ganz dunkel geworden war, hatte sich eine zur weiteren Untersuchung untaugliche schwarzbraune Masse abgeschieden.

Das einzig fassbare Produkt war demnach Ammoniak; es lässt sich daraus allein natürlich bis jetzt noch kein Schluss auf die Constitution der Methazonsäure ziehen, deren Aufklärung weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben muss.

Zürich, Laboratorium des Hrn. V. Meyer.

38. G. A. Burkhardt: Ueber Oxyterephthalsäure.

(Eingegangen am 29. Januar, verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Während die Hydroxylsubstitutionsprodukte der Benzoësäure seit langer Zeit genau erforscht sind; hatte sich die Untersuchung bis vor Kurzem mit den Oxyderivaten der Phtalsäuren noch so gut wie gar nicht beschäftigt. Gräbe ¹⁾ und Faust ²⁾ hatten vergeblich versucht, eine Oxyphthalsäure darzustellen, und nur eine kurze Notiz von Warren de la Rue und Hugo Müller ³⁾ berichtete von der Existenz, nicht aber von den Derivaten und chemischen Reactionen der Oxyterephthalsäure. Die letztgenannte Säure einer näheren Untersuchung zu unterwerfen, rieth mir daher Hr. V. Meyer und wenn ich schon jetzt über die gewonnenen Resultate berichte, obwohl ich die Arbeit noch weiter zu führen gedenke, so geschieht dies, da von anderen Forschern gegenwärtig über Oxyphthalsäuren ebenfalls gearbeitet wird; ich beziehe mich hier auf die schöne Untersuchung von Ost über Synthese mehrbasischer Säuren aus Salicylsäure ⁴⁾, sowie auf die von Reimer und Tiemann ⁵⁾ in Aussicht gestellten Versuche.

¹⁾ Liebig's Ann. 142, 327.

²⁾ Zeitschr. f. Chemie 1869, 107.

³⁾ Liebig's Ann. 121, 96.

⁴⁾ Journal f. pr. Chem. N. F., 14, (1876) 93.

⁵⁾ Diese Berichte IX, 1278.

Zur Darstellung der Oxyterephthalsäure folgte ich den von den Entdeckern angegebenen Weg, den ich nur in einem Punkte unwesentlich abänderte.

Nitroterephthalsäure

erhielt ich durch allmähliges Eintragen von 2 Theilen fein gepulverter Terephthalsäure in ein verdünntes Gemisch von 15 Theilen entrötheter rauchender Salpetersäure und 22.5 Theilen krystallisirter Pyroschwefelsäure, darauf folgendes Erwärmen der Mischung bis zur vollständigen Lösung und Eingiessen in Wasser. Der grösste Theil der Nitrosäure scheidet sich ab, der Rest wird aus der Mutterlauge durch weiteres Eindampfen gewonnen. Die Säure wurde wiederholt aus heissem Wasser unkrystallisirt. Sie schmilzt nach meinen Beobachtungen nicht ¹⁾ wie bisher angegeben bei 259° sondern bei 270° C. Das Silberpalz derselben ergab mir:

	Berechnet.	Gefunden.
Ag	50.82	56.52.

Amidoterephthalsäure

aus der Nitrosäure mit Zinn und Salzsäure bereitet, wird, wie die Entdecker angeben, aus der sauren Lösung durch Wasserzusatz gefällt.

Sie ist nicht schmelzbar, zersetzt sich vielmehr in hoher Temperatur ohne sich vorher zu verflüssigen.

Oxyterephthalsäure

habe ich aus der Amidosäure nicht durch Einleiten von salpetriger Säure (de la Rue und Müller), sondern bequemer mittelst Kaliumnitrit bereitet. Krystallisirte Amidoterephthalsäure wurde in Natronlauge gelöst, die verdünnte Flüssigkeit mit Schwefelsäure angesäuert und die erforderliche Menge Kaliumnitrit in wässriger Lösung zugefügt. Beim Kochen verwandelt sich der zeisiggelbe Niederschlag der Amidosäure unter Stickstoffentwicklung in weisse pulverige Oxyterephthalsäure. Harzbildung oder Bräunung findet hierbei nicht statt, nur erscheint die getrocknete Säure nicht rein weiss, sondern gelblich. Sie ist ohne weiteres stickstofffrei. Oxyterephthalsäure bildet ein Pulver, das in kaltem Wasser schwer und auch in heissem Wasser nicht reichlich löslich ist. Alkohol und Holzgeist lösen es leicht, Aether etwas schwieriger. In höherer Temperatur sublimirt es unter theilweiser Zersetzung, ohne dass zuvor Schmelzung eintritt. Mit Eisenchlorid giebt die Säure in wässriger Lösung eine sehr intensive violettrothe Färbung, die der entsprechenden der Salicylsäure ähnlich ist ²⁾.

¹⁾ Fittig's Lehrb. d. org. Chem. 1874, S. 409.

²⁾ Unter Bedingungen, deren Feststellung mir trotz vieler Versuche nicht gelungen ist, erhielt ich einige Male eine Säure von genau den Eigenschaften und

Oxyterephthalsaures Silber. $C_6H_3.OH.(COO Ag)_2$ ist ein weisser Niederschlag, der aus der Lösung des Ammonsalzes gefällt wird. In Wasser unlöslich.

	Berechnet.	Gefunden.
Ag	54.55	54.46.

Oxyterephthalsaures Barium. $C_6H_3.OH.(COO)_2Ba$ aus der Säure durch Kochen mit Wasser und reinem Bariumcarbonat erhalten, krystallisirt aus seiner wässerigen Lösung in weissen Blättchen. In Wasser ist es ziemlich leicht löslich. Das entwässerte Salz ergab:

	Berechnet.	Gefunden.
Ba	43.21	42.82.

Das Salz krystallisirt mit verschiedenen Mengen Wasser. Ein im Exsiccator einige Zeit getrocknetes Präparat enthielt 2 Mol. H_2O .

	Berechnet.	Gefunden.
H_2O	10.19	10.42.

Ein lufttrockenes, zuvor zwischen Fliesspapier gepresstes Präparat erwies sich als nach der Formel:

$C_6H_3OH(CO_2)_2Ba + 3\frac{1}{2}H_2O$ zusammengesetzt.

	Berechnet		Gefunden
	für $3\frac{1}{2}H_2O$	für $4H_2O$	
H_2O	16.57	18.50	17.36.

Oxyterephthalsäuredimethyläther C_6H_3 $\left\{ \begin{array}{l} COOCH_3 \\ COOCH_3 \\ OH \end{array} \right.$

wird durch Lösen der Säure in Methylalkohol und Einleiten von Salzsäuregas in der Wärme erhalten. Nach längerem Stehen scheidet sich ein Theil krystallisirt ab, vollständiger wird er durch Wasser aus der Lösung gefällt. Er krystallisirt aus Methylalkohol in prachtvollen seidenglänzenden Nadeln und schmilzt bei $94^{\circ}C$. In wässerigen Alkalien löst er sich leicht, auch von heissem Wasser wird er aufgenommen, sehr leicht von Alkohol und Aether. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine, der aus der freien Säure und Fe_2Cl_6 entstehenden ähnliche, nur schwächere Färbung.

Weniger rein wird der Aether durch Erwärmen des trockenen mit Sand vermischten Silbersalzes mit Jodmethyl im Wasserbade am Rückflusskühler erhalten. Dem Reactionsprodukt wurde er mittelst

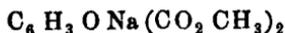
der Zusammensetzung der Oxyterephthalsäure beim Schmelzen von parphenolsulfosaurem Kalium mit Kalihydrat. Die Analyse der so stets nur in kleiner Menge erhaltenen Säure ergab:

	Berechnet.	Gefunden.
C	52.74	52.58
H	3.30	3.65.

Oftmals ist es mir nicht gelungen, diese Säure zu erhalten.

V. Meyer.

Aether entzogen. Da derselbe noch ein Phenolhydroxyl enthält, ist er noch der Salzbildung fähig. Schüttelt man seine ätherische Lösung mit wässriger, mässig verdünnter Natronlauge, so erstarrt die letztere sogleich zu einem dicken weissen Brei, der wohl das Salz

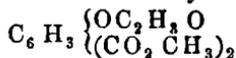


darstellt. Auch ist der Aether in Ammoniak löslich; die Lösung giebt mit den schweren Metallsalzen Niederschläge. Die Analyse des Aethers ergab die folgenden Zahlen:

	Berechnet	Gefunden.
C	57.14	56.98
H	4.76	4.63

Um den Trimethyläther der Oxyterephthalsäure: $C_6 H_3 (O CH_3) (CO_2 CH_3)_2$ zu erhalten, erhitze ich den Dimethyläther in holzgeistiger Lösung mit 1 Aeq. NaOH und überschüssigem Jodmethyl auf 220—240° C. Diese hohe Temperatur war erforderlich, da bei schwächerem Erhitzen keine Reaction eintrat. Es resultirte ein angenehm ätherartigriechendes Oel, welches ich, da ich nur wenig davon erhielt, nicht näher untersucht habe.

Acetoxyterephthalsäure-Dimethyläther



wird durch Erhitzen des Dimethyläthers mit überschüssigem Chloracetyl auf 100° C. im geschlossenen Rohr erhalten. Er wird mit Wasser aus der Lösung gefällt, ausgewaschen und schliesslich aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält ihn dann in weissen, blumenkohlähnlichen Drusen, die aus feinen Nadelchen bestehen. Sein Schmelzpunkt liegt bei 76° C. In Natroulauge ist er unlöslich. Die Analyse desselben bestätigte die obige Formel:

	Berechnet.	Gefunden.
C	57.14	57.36
H	4.76	4.73.

(Derselbe ist mit dem zuvor beschriebenen Methyläther metamer.)

Zersetzungen der Oxyterephthalsäure.

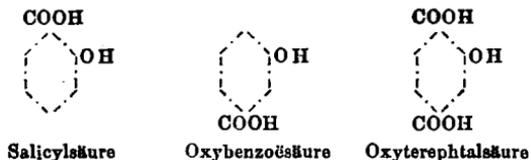
a. Einwirkung der Hitze.

Wie leicht voraus zu sehen, spaltet sich die Säure bei der trocknen Destillation mit Sand in Kohlensäure und Phenol. Das letztere wurde zur sicheren Identificirung in viel Wasser gelöst und mit Bromwasser gefällt; der erhaltene Niederschlag, durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, besass den Schmelzpunkt 95° C. und die sonstigen charakteristischen Eigenschaften des Tribromphenols.

Von grösserem Interesse erschien es mir, das

b. Verhalten der Oxyterephthalsäure gegen Salzsäure.

zu prüfen. Zu dieser Untersuchung gab die folgende Betrachtung Veranlassung. Bekanntlich geben die Salicylsäure und die Oxybenzoësäure mit sehr ungleicher Leichtigkeit Kohlensäure ab, um in Phenol überzugehen. So fand Graebe ¹⁾, dass die Salicylsäure beim Erhitzen mit Salzsäure sehr leicht in Phenol und Kohlensäure zerfällt, während die Oxybenzoësäure durch dies Reagens nicht oder nur äusserst wenig verändert wird. Drückt man nun, unter Zugrundelegung von Kekulé's Benzoltheorie, die Constitution der in Rede stehenden Säuren durch die Schemata aus:



so sieht man ohne Weiteres, dass die Oxyterephthalsäure ein Carboxylsubstitutionsprodukt sowohl der Salicylsäure als der Oxybenzoësäure ist, und man wird erwarten, dass das eine Carboxyl dieselbe leichte Abspaltung wie das der Salicylsäure, das andere dagegen das zähe Festhalten des Carboxyls der Oxybenzoësäure zeigen werde, mit anderen Worten, dass beim Erhitzen mit Salzsäure das der Salicylsäure entsprechende Carboxyl entfernt und die Oxyterephthalsäure in Oxybenzoësäure übergehen werde. Diese Vermuthung hat sich vollständig bestätigt. Oxyterephthalsäure wurde mit wässriger Salzsäure ca. 2 Tage auf 220° erhitzt. Beim Oeffnen des Versuchsrohrs entwich reichlich Kohlensäure, Phenolgeruch zeigte sich indessen nicht. Die Röhre enthielt eine röthliche Krystallmasse die, nach dem Entfernen der Salzsäure durch Abdampfen, durch Umkrystalliren unter Zusatz von Thierkohle gereinigt wurde. So erhielt ich eine reichliche Menge reiner Oxybenzoësäure, welche in weissen, in heissem Wasser leicht löslichen Krystallen anschoss, einen süssen Geschmack besass und bei 199° schmolz. Die Säure gab mit Eisenchlorid keine Färbung. Ihr Silbersalz (aus dem Ammonlaksalz durch Fällung erhalten) ergab:

	Berechnet für oxybenzoësaures Silber.	Gefunden.
Ag	44.08	44.29.

(Das Silbersalz wurde als Ag Cl bestimmt.)

Um die Säure ganz sicher mit der Oxybenzoësäure zu identificiren, stellte ich den bekanntlich sehr charakteristischen Aethyläther derselben dar ²⁾ (durch Einleiten von Salzsäure in die alkoholische Lösung

¹⁾ Liebig's Ann. 139, 143.

²⁾ Barth, Liebig's Ann. 148, 37.

der Säure) und erhielt denselben in farblosen Krystallen, die nach dem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 67° C. zeigten.

Die Oxyterephthalsäure (carboxylirte Oxybenzoësäure und carboxylirte Salicylsäure) hat also von den beiden Monoxybenzoësäuren, von denen sie sich ableiten lässt, gewisse Merkmale behalten. Der Salicylsäure gleicht sie durch die Eisenchloridreaction und den leichten Verlust von 1 Mol. CO_2 , während sich Oxybenzoësäure sogar leicht in Substanz aus ihr darstellen lässt.

Weitere Untersuchungen über die Oxyterephthalsäure behalte ich mir vor. Ich habe bereits eine prachtvoll krystallisirende Nitrosäure aus derselben dargestellt, durch deren Vermittelung ich zur Amidooxy- und Dioxyterephthalsäure zu gelangen hoffe.

Zürich, Laboratorium des Professor V. Meyer.

39. Richard Meyer: Ueber das Verhalten des Cuminols gegen Kalihydrat.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Pinner.)

Die zahlreichen Untersuchungen der letzten Jahre über Cymole verschiedenen Ursprungs lassen kaum einen Zweifel, dass die verschiedenen Kohlenwasserstoffe $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$, welche man mit diesem Namen belegt hat, unter einander identisch sind, die frühere Annahme eines α - und eines β -Cymols kann heut als aufgegeben betrachtet werden. Die oft beobachtete Bildung von Paratoluylsäure und Terephthalsäure durch Oxydation des Cymols und die Synthese desselben aus normalem Propylbromür, Bromtoluol und Natrium ¹⁾ ²⁾ bewiesen ferner, dass dem Cymol die Constitution eines Paranormalpropyltoluols — $(1.4) \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{C}_3\text{H}_7$ — zukomme. Nur eine Thatsache liess sich mit dieser Auffassung nicht in Einklang bringen: die Bildung des Cymols als Spaltungsprodukt des Cuminols bei Einwirkung von alkoholischem Kali ³⁾.

Die Verschiedenheit des synthetischen Normalpropylbenzols von dem Cumol nöthigte dazu, das letztere als Isopropylbenzol zu betrachten, und da Cumol aus Cuminsäure, diese aber aus Cuminol entsteht, so musste auch in diesen Verbindungen die Anwesenheit der Isopropylgruppe gefolgert werden. Dann aber konnte das aus Cuminol erhaltene Cymol nur Isopropyltoluol sein und die völlige Identität seiner Eigenschaften mit dem synthetischen Normalpropyl-

¹⁾ Fittig, König und Schäffer, Liebig's Ann. 149, 324.

²⁾ Fittica, Liebig's Ann. 172, 303. — Diese Berichte VI, 988.

³⁾ Kraut, Liebig's Ann. 92, 66.