

Tabelle II.
(Berechnet durch graphische Interpolation.)

pCt. SO ₄ H ₂	Siede- punkt						
5	101 ^o	45	118.5 ^o	70	170 ^o	86	238.5 ^o
10	102	50	124	72	174.5 ^o	88	251.5
15	103.5 ^o	53	128.5	74	180.5	90	262.5
20	105	56	133	76	189	91	268
25	106.5	* 60	141.5	78	199	92	274.5
30	108	* 62.5	147	80	207	93	281.5
35	110	65	153.5	82	218.5	94	288.5
40	114	67.5	161	84	227	95	295

den Bestimmungen vermuthen lassen; die letzteren sind in der Tabelle I mit einem Stern bezeichnet. Oben ist dann noch Marignac's Bestimmung mit aufgenommen worden, welche in meine Curve, wie man sieht, vollkommen hineinpasst.

Aus der Curve (oder vielmehr einem bedeutend grösser angelegten Exemplar derselben) sind dann durch graphische Interpolation die Zahlen der Tabelle II berechnet worden. Auch hier sind jene Ziffern, welche in der Nähe der oben erwähnten, verworfenen Beobachtungen stehen, mit Sternen bezeichnet, obwohl sie wahrscheinlicher sind, als jene Beobachtungen selbst.

Zürich, technisch-chemisches Laboratorium des Polytechnikums.

88. Oscar Jacobsen: Oxytoluylsäuren und Oxyphthalsäuren.

I. Mittheilung.

[Mittheilung aus dem chem. Univ.-Laborat. zu Rostock.]

(Eingegangen am 22. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Aus jedem der kürzlich von mir beschriebenen vier Xylenole wird durch anhaltendes Schmelzen mit Kaliumhydroxyd je eine Oxytoluylsäure und eine Oxyphthalsäure erhalten.

Ich bin mit der Untersuchung dieser Säuren beschäftigt und hoffe, durch Hinzunahme anderweitiger Reactionen die vollständige Reihe der möglichen Isomeren darstellen und ihre Constitution bestimmen zu können, um damit für die Ortsbestimmung in anderen Benzolderivaten mit mehr als zwei verschiedenartigen Seitenketten eine weitere, leicht zu verwertende Grundlage zu schaffen.

Meine heutige Mittheilung bezieht sich auf diejenigen Oxyssäuren, welche auf dem angegebenen Wege aus dem flüssigen (1, 3, 4) Meta-xylol erhalten werden.

Wird dieses Xylol mit der drei- bis vierfachen Menge Kaliumhydroxyd geschmolzen und längere Zeit unter Umrühren auf einer

Temperatur erhalten, welche nicht viel über die zur Darstellung des Xylenols erforderliche hinauszugehen braucht, so giebt sich die Oxydation des letzteren dadurch zu erkennen, dass die Menge des anfangs als dickflüssige Masse an die Oberfläche tretenden Xylenolkaliums sich allmählig verringert.

Die nach zwei bis drei Stunden fast homogen gewordene Schmelze wurde nach dem Erkalten in Wasser gelöst, mit Salzsäure übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Aus der ätherischen Flüssigkeit wurden dann durch Schütteln mit Sodalösung die Säuren aufgenommen und aus der abgehobenen Aetherschicht der unverändert gebliebene Theil des Xylenols wiedergewonnen.

Aus der alkalischen Lösung der Säuren fällte überschüssige Salzsäure die letzteren in flockig krystallinischem Zustande. Das Ganze wurde im Dampfstrom destillirt. Es verflüchtigte sich mit den Wasserdämpfen eine Säure, die zum Theil schon beim Erkalten des Destillats herauskrystallisirte. Mit Eisenchlorid gab das Destillat eine zu Anfang der Destillation sehr intensive violette Färbung. Erst als diese Färbung nicht mehr eintrat, wurde die Destillation unterbrochen, das gesammte, schwach alkalisch gemachte Destillat auf ein kleines Volumen verdampft und dann mit Salzsäure übersättigt, wodurch in reichlicher Menge eine krystallinische Säure gefällt wurde.

Der Schmelzpunkt der getrockneten, noch nicht weiter gereinigten Säure lag bei $146-148^{\circ}$.

Aus heissem Wasser umkrystallisirt bildete die Säure sehr lange, flache, biegsame Nadeln, die nunmehr bei 149° schmolzen.

Die später aus ihrem mehrfach umkrystallisirten Bariumsalz wieder abgeschiedene Säure zeigte ebenfalls diesen Schmelzpunkt von 149° (corrigirt 151°).

Bei der Analyse gaben 0.2492 Gr. der geschmolzenen Säure 0.5776 Gr. CO_2 und 0.1286 Gr. H_2O , entsprechend 63.21 pCt. Kohlenstoff und 5.73 pCt. Wasserstoff, während die Formel der Oxytoluylsäuren 63.13 pCt. und 5.26 pCt. verlangt.

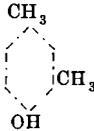
In Alkohol und Aether ist diese Oxytoluylsäure sehr leicht löslich. Wasser löst sie in der Kälte nur wenig, in der Hitze sehr viel reichlicher. Aus der heissen Lösung in Petroleumäther wird die Säure beim Erkalten in langen, feinen Nadeln fast bis auf die letzte Spur ausgeschieden. Mit Eisenoxydsalzen giebt die wässrige Lösung der Säure oder ihrer Salze eine intensiv blauviolette Färbung.

Das Bariumsalz, $(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3)_2\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$, ist in Wasser leicht löslich. Es krystallisirt in grossen, meist baumförmig verzweigten Gruppen dicht verwachsener, silberglänzender Blättchen.

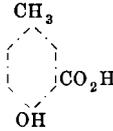
Das normale Kupfersalz, dessen Lösung durch Zersetzung des Bariumsalzes mit Kupfersulfat erhalten wurde, zersetzt sich sehr leicht. Aus der anfangs grasgrünen, in mässiger Wärme eingeeengten Lösung

krystallisirt zunächst freie Säure, dann, bei weiterem Verdunsten im Vacuum, ein basisches Salz, welches kleine, runde Gruppen dunkelgrüner Nadeln bildet, sich in Wasser nur sehr schwer wieder löst und beim Kochen damit in ein noch basischeres grüngelbes Salz übergeht. Das Kupfersalz verhält sich also ähnlich, wie das der Salicylsäure.

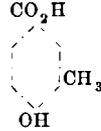
Da diese Oxytoluylsäure sich von dem flüssigen (1, 3, 4) Metaxylol ableitet, kommen für ihre Constitution nur zwei Formeln in Betracht:



Flüssiges Metaxylol.



Oxytoluylsäuren.



Dass meine bei 149⁰ schmelzende Säure nicht etwa ein Gemenge von beiden Isomeren sei, wurde erwiesen durch die vollständige Constanz ihres Schmelzpunkts nach fractionirter Krystallisation der Säure selbst oder ihres Bariums Salzes, ferner dadurch, dass, wenn durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im zugeschmolzenen Glasrohr ein kleiner oder grosser Theil der Säure zerstört wurde, der unangegriffene Theil in jeder Beziehung mit der ursprünglichen Säure übereinstimmte.

Durch solches Erhitzen mit gewöhnlicher concentrirter Salzsäure wird die Säure bei 160—165⁰ noch nicht angegriffen; bei 165—170⁰ wird sie sehr langsam, bei 180—185⁰ schnell und glatt in Kohlensäure und ein Kresol gespalten.

Dieses Kresol wurde getrennt, seine ätherische Lösung mit Soda-lösung geschüttelt und durch Chlorcalcium getrocknet, worauf nach dem Abdestilliren des Aeters das Kresol vollständig zwischen 199 und 202⁰ überging. (Quecksilberfaden ganz im Dampf.)

Es erstarrte in der Kälte vollständig zu einer schneeweissen, langfasrig krystallinischen Masse, oder, bei langsamem Erkalten des noch Spuren von Aether enthaltenden Destillats, zu grossen, harten rhombischen Tafeln. Sein Schmelzpunkt lag bei 35⁰.

Durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd wurde das Kresol leicht oxydirt. Die dabei entstandene Oxybenzoësäure krystallisirte aus heissem Wasser in kleinen, sternförmig vereinten Prismen, welche Krystallwasser enthielten und bei 100⁰ verwitterten. Die wasserfreie Säure schmolz bei 210⁰ unter theilweiser Spaltung in Phenol und Kohlensäure. Die wässrige Lösung der Säure gab mit Eisenchlorid einen braunen Niederschlag, der sich in überschüssigem Eisenchlorid mit braunrother Farbe löste.

Die Säure war also Paraoxybenzoësäure, das Kresol somit, wie schon aus seinen Eigenschaften geschlossen werden musste, Parakresol, und die bei 149° schmelzende Oxytoluylsäure selber diejenige, deren Constitution durch die erste der oben gegebenen Formeln ausgedrückt wird.

Diese Oxytoluylsäure ist danach zweifellos identisch mit derjenigen, welche Engelhardt und Latschinoff¹⁾ durch die Kolbe'sche Reaction aus ihrem α -Kresol (Parakresol) darstellten, und für welche sie den Schmelzpunkt zu 147—150° angaben. Dieselbe Säure ist bereits von den genannten Chemikern²⁾ durch Schmelzen von rohem xyloisulfonsaurem Kalium mit Kaliumhydroxyd gewonnen worden, und in der Voraussetzung, dass sie hier aus einem Metaxylenol entstanden sei, hat schon Fittica³⁾ für diese Oxytoluylsäure diejenige Constitution für wahrscheinlich erklärt, welche nunmehr bewiesen ist

Ich muss an dieser Stelle auf eine auffallende Umsetzung hinweisen, welche bei jener Beweisführung hätte irreleiten können. Wenn nämlich das Calciumsalz der hier beschriebenen Oxytoluylsäure mit überschüssigem Kalk destillirt wird, so entsteht nicht Parasondern Orthokresol. Ich habe zwar dieses Orthokresol nicht weiter gereinigt, sondern es nur als eine noch gelbliche, bei 0° erstarrende und schon gegen 15° wieder flüssig werdende Masse erhalten, aber beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd gab es keine Spur von Paraoxybenzoësäure, sondern ausschliesslich Salicylsäure, welche durch Destillation mit Wasserdämpfen leicht gereinigt und an ihrem Schmelzpunkt (154° nach einmaligem Umkrystallisiren), an der Violettfärbung mit Eisenchlorid, endlich durch Vergleichung der Strontiumsalze, mit voller Sicherheit erkannt werden konnte.

Die beim Schmelzen des flüssigen Metaxylenols mit Kaliumhydroxyd neben der Oxytoluylsäure entstehende Oxyisophtalsäure wird, nachdem die erstere mit Wasserdämpfen vollständig abdestillirt ist, beim Erkalten des Destillationsrückstandes als kaum krystallinisches, meistens noch stark gefärbtes Pulver ausgeschieden. Die vollständige Reinigung gelingt auf folgendem Wege. Die rohe Säure wird in alkoholischer Lösung mit Thierkohle möglichst entfärbt, dann, nach Zusatz von Wasser und reinem, kohlen-sauren Barium, zur Trockne verdampft. Die aus dem Rückstand erhaltene Lösung des oxyisophtalsauereren Bariums liefert dieses Salze als eine ziemlich leicht lösliche, zunächst nur undeutlich krystallinische Masse. Man setzt dasselbe in das sehr gut krystallisirende Natriumsalz um, reinigt

1) Zeitschr. f. Chem. 1869, S. 622.

2) Ebendasselbst 1869, S. 712.

3) Diese Berichte VII, 928.

dieses vollends durch Umkrystallisiren und fällt seine Lösung durch Salzsäure.

Sehr zweckmässig kann man auch die Unlöslichkeit der Oxyisophtalsäure in mit Salzsäure gesättigtem Alkohol zu ihrer völligen Reinigung benutzen, indem man in die concentrirte alkoholische Lösung der noch unreinen Säure Salzsäuregas einleitet und die dadurch ausgeschiedene reine Säure abfiltrirt.

Die so erhaltene Oxyisophtalsäure bildet, aus ihrer verdünnten, heissen, wässrigen Lösung langsam abgesetzt, ziemlich lange, farblose Nadeln. Im einfachsten Falle werden diese nadelförmigen Krystalle unterm Mikroskop als sehr spitzwinklige rhombische Blättchen erkannt. Meistens aber, und namentlich wenn die Säure noch nicht durchaus rein ist, sind diese Nadeln zu zweigartigen Gruppen vereinigt, oder sie treten zu zweien unter einem Winkel von etwa 60° gekreuzt auf, oder je zwei Nadeln lagern sich parallel ihrer Längsachse zusammen und bilden Zwillinge, die ich nur mit denselben Worten beschreiben könnte, welche H. Ost auf seine aus Salicylsäure erhaltene „Ortho-Phenoldicarbonsäure“ anwendet. Die Krystalle enthalten kein Krystallwasser.

Aus warmem, verdünntem Weingeist kann die Oxyisophtalsäure in derberen kleinen prismatischen Krystallen erhalten werden.

In kaltem Wasser ist sie äusserst schwer löslich; bei 100° löste sich meine Säure in 155—160 Theilen Wasser. Alkohol löst sie sehr leicht, Aether weniger reichlich, Chloroform gar nicht.

Die kalte wässrige Lösung wird trotz ihrer grossen Verdünnung durch Eisenchlorid intensiv kirschroth (durchaus nicht violett) gefärbt. Diese Färbung verschwindet nicht bei anhaltendem Kochen; sie entsteht auch in einer mit Salzsäure stark angesäuerten Lösung.

In concentrirten Lösungen oxyisophtalsaurer Salze verursacht Eisenchlorid eine rothbraune Fällung, die sich in reichlicher zugesetztem Wasser mit jener kirschrothen Farbe auflöst.

Beim Erhitzen der ganz reinen Säure auf 200° erleidet diese keinerlei Veränderung; gegen 220° erst konnte spurweise Sublimation wahrgenommen werden. Die sublimirte Säure bildet deutliche, stark glänzende Krystallblättchen. Der Schmelzpunkt der Säure liegt bei $283\text{—}285^{\circ}$ (corrigirt). Bei etwa 295° tritt unter Bräunung deutliche Zersetzung ein.

0.1986 Gr. der Säure gaben bei der Verbrennung 0,3825 Gr. CO_2 und 0.0662 Gr. H_2O , entsprechend 52.52 pCt. Kohlenstoff und 3.70 pCt. Wasserstoff. (Die Formel der Oxyphthalsäuren verlangt 52.74 und 3.29 pCt.)

Das Natriumsalz krystallisirt beim Erkalten seiner concentrirten heissen Lösung sehr leicht und schön in langen, flachen Nadeln. Bei einer nicht weit über 0° liegenden Temperatur erstarrt

die warm gesättigte Lösung fast vollständig zu einer langstrahlig krystallinischen Masse. Das Salz enthält Krystallwasser, welches es an trockner Luft bei gewöhnlicher Temperatur langsam und nur zum Theil, in gelinder Wärme aber, oder im Vacuum über Schwefelsäure unter Zerfallen der Krystalle allmählig vollständig verliert. Das ganz entwässerte Salz löst sich in kaltem Wasser nur langsam wieder auf.

Das Bariumsalz bildet im ganz reinen Zustande deutliche kleine Nadeln. So lange es nicht vollständig gereinigt ist, scheidet es sich beim Erkalten seiner concentrirten Lösung in dichten, warzenförmigen Gruppen aus, die erst bei starker Vergrößerung als aus kleinen Nadeln bestehend erkannt werden und ihrerseits meistens zu baumförmig verästelten Figuren an einander gereiht sind.

Das Cadmiumsalz ist in der Kälte einigermaassen schwer löslich, so dass es, wenn concentrirte heisse Lösungen von Cadmiumsulfat und dem Natriumsalz zusammengebracht werden, sich beim Erkalten ausscheidet. Es bildet zu Büscheln vereinigte, kurze, spießige Nadeln.

Auf ähnliche Weise lässt sich das Kobalt- und das freilich leichter lösliche Kupfersalz herstellen.

Das Kobaltsalz bildet hell rosenrothe, lange, flache Nadeln, welche sich beim Entwässern dunkelblau färben.

Das Kupfersalz scheidet sich in undeutlich krystallinischen rundlichen Gruppen aus.

Das Silbersalz bildet einen voluminösen, schwer abzufiltrirenden Niederschlag.

Das saure Silbersalz wird aus der mit überschüssigem salpetersaurem Silber versetzten, heiss gesättigten Lösung der Säure beim Erkalten in kleinen, wasserfreien Nadeln abgeschieden.

Durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die Lösung der Oxyisophtalsäure in den betreffenden Alkoholen habe ich den Dimethyl- und den Diäthyläther dargestellt.

Wenn die Lösungen einigermaassen concentrirt sind, scheidet sich dabei zunächst ein grosser Theil der Säure als krystallinisches Pulver wieder ab. Nach einiger Zeit wurde die Lösung des entstandenen Aethers von dieser unveränderten Säure abgegossen, durch Erhitzen von dem grössten Theil der Salzsäure befreit und allmählig mit kleinen Mengen Wasser versetzt. Bei dieser Verdünnung nimmt die Löslichkeit der Aether viel rascher ab, als die der Säure selbst, so dass die ersteren sich als sofort krystallinische Massen abscheiden. Sie wurden dann durch Destillation mit Wasserdämpfen vollends gereinigt.

Der Dimethyläther krystallisirt namentlich aus etwas verdünntem Methylalkohol ausgezeichnet schön in grossen, flachen Nadeln, die bei 96° schmelzen.

Der Diäthyläther krystallisirt beim Erkalten seiner mässig warmen wässrigen Lösung in locker verfilzten Nadeln. Der Schmelzpunkt liegt bei 52° .

Das Amid, $C_6H_3 \cdot OH \cdot (CONH_2)_2$, entsteht aus den Aethern schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn man sie mit alkoholischem Ammoniak übergiesst. Um die Reaction zu vollenden, erhitzte ich einige Zeit auf 100° , verdunstete die Flüssigkeit und löste den Rückstand in viel heissem Alkohol. Beim Erkalten schied sich das Amid in mikroskopischen rhombischen Blättchen aus, die denen der Harnsäure ähnlich sind. Es ist in heissem Alkohol schwer löslich, in kaltem und in Wasser fast unlöslich.

Es schmilzt unverändert bei 250° .

0.1478 Gr. des Amids gaben 19.0 Cc. Stickstoff (bei 8° und 770 Mm.), entsprechend 15.72 pCt. Stickstoff. Die Formel des Amids verlangt 15.55 pCt.

Die Constitution der hier beschriebenen Oxyisophtalsäure ergibt sich aus derjenigen des flüssigen Metaxylenols, d. h. ihre Seitenketten befinden sich in der Stellung 1, 3, 4.

Durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure lässt sich eine successive Abspaltung der beiden Carboxylgruppen nicht bewirken, sondern es tritt ihre Abspaltung (gegen 180°) gleichzeitig ein. Das entstehende Phenol findet sich nach der Reaction nur zum Theil unverändert vor; ein anderer Theil desselben bildet mit der noch nicht zersetzten Säure einen dem Aurin ähnlichen Farbstoff, der aus Alkohol in Nadeln mit schön grünem Metallreflex krystallisirt und mit Alkalien eine prachtvoll rothe Färbung giebt.

Die Säure ist zweifellos identisch mit der von Ost¹⁾ aus Salicylsäure und Kohlensäure erhaltenen „Orthophenoldicarbonsäure“. Die abweichende Angabe, dass letztere mit Eisenchlorid eine röthlich-violette Färbung gebe, kanu wohl auf eine spurweise Verunreinigung der Ost'schen Säure zurückgeführt werden.

Identisch mit der hier beschriebenen Säure ist ferner die α -Oxyisophtalsäure, welche Tiemann und Reimer²⁾, während ich mit diesen Untersuchungen bereits beschäftigt war, durch Oxydation ihrer Para-Aldehydosalicylsäure und ihrer Ortho-Aldehydoparaxybenzoësäure erhielten und damit für sie die Stellung 1, 3, 4 feststellten. Vergleichenden Beobachtungen entnahmen diese Chemiker ebenfalls die Identität ihrer Säure mit der von Ost dargestellten.

So wie durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd aus dem flüssigen Metaxylenol die bei 149° schmelzende Oxytoluylsäure und die α -Oxyisophtalsäure entsteht, so bildet sich auf gleiche Weise aus dem Para-

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. N. F. 14, 103.

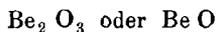
²⁾ Diese Berichte X, 1571.

xylenol eine bei 174° schmelzende Oxytoluylsäure und die bereits von Burkhardt beschriebene Oxyterephthalsäure, aus dem 1, 2, 4 Orthoxylenol eine bei 198° schmelzende Oxytoluylsäure und eine Oxyphthalsäure, die mit der von Baeyer dargestellten nicht identisch ist. Auf diese Säuren wird sich meine nächste Mittheilung beziehen.

89. L. F. Nilson und Otto Pettersson: Ueber die spezifische Wärme des Berylliums.

(Eingegangen am 25. Februar; vorgelesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das Beryllium steht unter den Elementen ziemlich einzeln da. Obgleich es sowohl mit dem Aluminium als mit den Elementen der Magnesiumgruppe vielerlei Aehnlichkeiten zeigt, ist die Analogie nirgendswo so entscheidend, dass man es unbedingt der einen oder anderen Reihe zuzählen kann. Auch durch die Untersuchung der Berylliumverbindungen lässt es sich nicht entscheiden, ob das Berylliumoxyd



zu schreiben ist. Der ersteren Ansicht huldigte bekanntlich Berzelius und die wichtigen Gründe, die er dafür anführte ¹⁾, sind niemals widerlegt worden. Dennoch hat man sich allgemein in neuerer Zeit für die letztere Ansicht erklärt, nachdem Audejeu ²⁾ nachgewiesen, dass die Formeln vieler Berylliumverbindungen danach einfacher geschrieben werden können. Natürlich haben die Forscher immer danach gesucht, eine Isomorphie mit dem Beryllium und irgend einem anderen Element aufzufinden und man hat eine solche einerseits in der Krystallform der krystallisirten Thonerde und Beryllerde, andererseits in einem Zusammenkrystallisiren von Berylliumsulfat mit Magnesiumsulfat u. s. w. zu finden geglaubt. Debray ³⁾ hat aber bemerkt, dass das Berylliumoxyd ebenso gut in seiner Krystallform mit dem Zinkoxyd als mit der Thonerde übereinstimmt und das angebliche ⁴⁾ Zusammenkrystallisiren von Berylliumsulfat mit den Sulfaten der Metalle der Magnesiumreihe findet in Wirklichkeit nicht ⁵⁾ statt. Man kann deshalb die endgültige Entscheidung über die Formel der Berylliumverbindungen und über die wahre Grösse des Atomgewichts desselben nur von einer Bestimmung der spezifischen Wärme des Metalles erwarten und eine solche wäre wahrscheinlich längst schon unternommen worden, wenn nicht die Darstellung des metallischen

¹⁾ Lehrbuch der Chem. 5. Aufl. III, Bd, S. 1226.

²⁾ Ann. d. Phys. u. Chem. LVI, 3.

³⁾ Ann. de chim. et de phys. XLIV, 37.

⁴⁾ Klatzo, Journ. f. prakt. Chem. CVI, 235.

⁵⁾ Marignac, Arch. d. scienc. phys. et natur. XLVI, 193.