

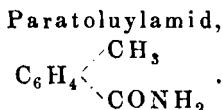
### 165. Heinrich Fischli: Zur Kenntniss der Paratoluylsäure und Terephtalsäure.

(Eingegangen am 5. April.)

Im Verlaufe einer Untersuchung, welche bezweckt, von den Halogenderivaten der Paratoluylsäure aus zu den noch unbekanntem substituirten Terephtalsäuren zu gelangen, wurde ich gewahr, dass die Chemie der Paratoluylsäure noch zahlreiche Lücken bot. Diese habe ich theilweise ausgefüllt; ich erlaube mir, zunächst über die dies betreffenden Versuche zu berichten, um alsdann einige Versuche über die Monobromterepehtalsäure mitzutheilen.

Von der Paratoluylsäure kennt man bis jetzt genauer: die Salze, das Chlorid, den Aethyläther, das Nitril und einige Nitro-, Brom- und Bromnitrosstitutionsprodukte. Das Amid ist zwar mehrfach dargestellt, aber offenbar noch nicht rein erhalten worden; über Sulfotoluylsäuren, durch Oxydation von Cymolsulhydraten erhalten, liegen mehrfache, theilweise nicht übereinstimmende Mittheilungen vor; aus der Paratoluylsäure selbst hatte man bisher noch keine Sulfosäure erhalten.

Ueber die Eigenschaften der Toluylsäure habe ich dem Bekannten wenig hinzuzufügen. Den Schmelzpunkt, welcher zu 176 und 178° angegeben ist, fand ich für die destillirte Säure bei 180°. Den Siedepunkt, der meines Wissens noch nicht bestimmt worden, fand ich bei 274—275° (corrig.) Das Material gewann ich aus Camphercymol.



Cahours<sup>1)</sup> erhielt durch Einwirkung von Toluylchlorid auf kohlen-saures Ammoniak das Amid der Toluylsäure. Spica<sup>2)</sup> erhielt dasselbe aus den Rückständen der Einwirkung von Rhodankalium auf Paratoluylsäure, er giebt den Schmelzpunkt desselben zu 135—136° an, während Cahours nichts über seine Eigenschaften mittheilt.

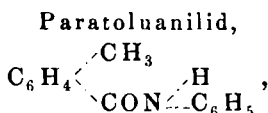
Ich stelle mir dasselbe wie Cahours dar und erhielt es nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser in farblosen, bei 151° (unrein schmilzt es schon bei 132°) schmelzenden Nadelchen oder Blättchen. Diese sind in heissem Wasser, in Alkohol und Aether sehr leicht, in kaltem Wasser schwieriger löslich. Es bildet eine Silberverbindung, welche sich jedoch beim Umkrystallisiren zum Theil zersetzt.

<sup>1)</sup> Liebig's Annalen 108, 317.

<sup>2)</sup> Diese Berichte IX, 82.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

	Berechnet	Gefunden
N	10.37 pCt.	9.89 pCt.

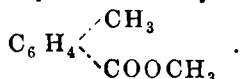


erhielt ich durch Einwirkung von Toluylchlorid auf mit viel Aether verdünntes Anilin. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist bildete es sehr schöne, weisse Blättchen. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung liegt bei 139°.

Eine Elementaranalyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	79.62 pCt.	79.50 pCt.
H	6.16 -	6.50 -

Paratoluylsäuremethylether,

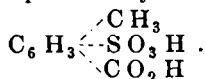


Entsteht aus Toluylchlorid und Methylalkohol. Nach dem Abdestilliren des Methylalkohols geht bei 214—218° ein Oel über, welches durch Waschen mit Wasser gereinigt, in Aether aufgenommen und mit Chlorcalcium getrocknet wurde. Das nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibende, gelbe Oel erstarrte, in eine Kältemischung gestellt, sehr bald zu schönen Krystallen. Charakteristisch für diese Substanz ist ihr ausserordentlich angenehmer, intensiver Geruch. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 32°, der Siedepunkt bei 217°; (der schon von Noad dargestellte Aethyläther ist eine Flüssigkeit, welche bei 225° kocht).

Eine Dampfdichtebestimmung, nach der Quecksilberverdrängungsmethode von V. Meyer im Amylbenzoeatdampfe ausgeführt, ergab:

	Berechnet	Gefunden
Dampfdichte	5.18	5.09.

Sulfoparatoluylsäure,



Leitet man die Dämpfe von Schwefelsäureanhydrid über fein zerriebene Toluylsäure, so werden dieselben rasch absorbirt, die Masse erwärmt sich und bildet zuletzt einen dickflüssigen Brei. In diesem Zeitpunkt giesst man die Reaktionsmasse vorsichtig in Wasser, in dem sie sich zu einer schön grün fluorescirenden Flüssigkeit löst. Durch Ueberführen in ihr in heissem Wasser lösliches Bleisalz

wurde die Sulfosäure von der Schwefelsäure getrennt. Durch Behandeln des Bleisulfotoluylates mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen der vom Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeit erhielt ich die freie Säure in weissen Nadelchen. Sie ist sehr leicht löslich in Wasser, von Alkohol wird sie etwas schwieriger und von Aether nicht aufgenommen. Sie zersetzt sich bei 185–190° ohne Schmelzung. Auffallend ist, dass sie nicht im geringsten zerfliesslich, ja kaum hygroscopisch ist. Lässt man ihre wässrige Lösung an der Luft freiwillig verdunsten, so hinterbleiben gut ausgebildete Prismen.

Die Analyse der freien Säure ergab:

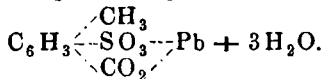
	Berechnet für	
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \\ \text{SO}_3\text{H} \end{array}$	Gefunden
S	14.86	14.58.

Die Säure und ihre Derivate sind durch Schönheit und Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet.

Ob die Säure mit einer der bereits bekannten identisch ist, erscheint zweifelhaft. Flesch, Bechler und Fittica bereiteten solche durch Oxydation von Cymolmercaptanen. Aber Fittica beschreibt seine Säure als in Wasser nicht löslich (ein auffallendes Verhalten bei einer Sulfosäure), und die im Wasser leicht lösliche Säure von Bechler zersetzt sich, wie dieser angiebt, schon bei 100°; beides erhebliche Abweichungen von einander und von meinen Beobachtungen. Die Theorie lässt die Existenz von nur 2 Sulfoparatoluylsäuren zu. Uebrigens ergibt sich aus Fittica's Beschreibung, dass dieser zu wenig Säure besass, um sie zu charakterisiren.

Die im Folgenden beschriebenen Salze wurden durch Sättigen der Sulfosäure mit Carbonaten erhalten.

#### Sulfoparatoluylsaures Blei,

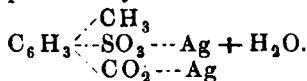


Bildet schöne, weisse, concentrisch gruppirte Nadeln, die in heissem Wasser leicht löslich sind.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
$\text{H}_2\text{O}$	11.37 pCt.	11.35 pCt.
Pb	49.16 -	49.05 -

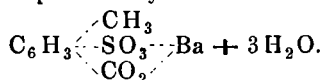
#### Sulfoparatoluylsaures Silber,



Es stellt schöne, weisse Prismen dar, seine Löslichkeit ist wie die des Bleisalzes. Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
Ag	50.02 pCt.	49.69 49.85 pCt.
H <sub>2</sub> O	4.01 -	3.56 pCt.

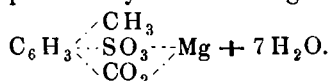
## Sulfoparatoluylsaures Barium,



Es ist dies ein sehr lösliches Salz, welches leicht verwittert. Wasser und Bariumbestimmung lieferten:

	Berechnet	Gefunden
H <sub>2</sub> O	13.33 pCt.	13.80 pCt.
Ba	39.03 -	38.69 - .

## Sulfoparatoluylsaures Magnesium,

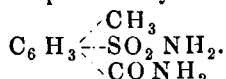


Entsteht beim Kochen von Magnesia usta mit Sulfotoluylsäure und bildet prachtvolle, in Wasser leicht lösliche Nadeln.

Bei der Analyse wurde gefunden:

	Berechnet	Gefunden
H <sub>2</sub> O	34.61 pCt.	34.64 pCt.
Mg	10.08 -	9.89 - .

## Sulfoparatoluylamid,



Fein zerriebene, trockene Sulfotoluylsäure wurde mit Fünffachchlorphosphor auf 160° erhitzt. Nach dem Abdestilliren des Phosphoroxchlorids hinterblieben gelbbraune Krystalle, welche ich direct zur Umwandlung in das Amid verwandte.

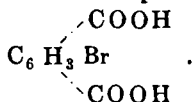
Zur Darstellung wurden dieselben mit concentrirtem, wässrigen Ammoniak zusammengebracht, wobei lebhafte Reaction eintrat. Durch Umkrystallisiren aus Wasser, in dem es ganz erheblich löslich ist, und Entfärben mit Thierkohle konnte das Amid in prachtvollen, atlasglänzenden, langen Nadeln erhalten werden. Der Schmelzpunkt liegt bei 228°. Die bei 160° getrocknete Substanz ergab bei der Stickstoffbestimmung:

	Berechnet	Gefunden
N	13.09	13.38.

Die über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrocknete Substanz hält noch eine auf  $\frac{1}{2}$  Mol. stimmende Menge Wasser zurück, welche bei 160° entweicht.

	Berechnet	Gefunden
H <sub>2</sub> O	4.06	4.05.

## Monobromterephthalsäure,



Halogensubstitutionsprodukte der Terephtalsäure sind bisher, so vielfach diese Säure auch sonst untersucht ist, noch nicht erhalten worden. Eine Chlorterephtalsäure könnte vielleicht bei der Behandlung von Oxytereptalsäure mit Chlorphosphor entstehen. Zur Gewinnung einer gebromten Terephtalsäure hat schon Landolph <sup>1)</sup> vergeblich Bromcymol und Bromtoluylsäure mittelst Chromsäure zu oxydiren versucht; es gelang ihm nicht eine zweibasische Säure zu erhalten. Ich habe zur Bereitung der Bromtereptalsäure mit Erfolg die Oxydation der Bromtoluylsäure in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat angewandt.

Zur Darstellung wurde nach Brückner <sup>2)</sup> aus Toluylsäure und Brom bereitete Bromparatoluylsäure nach der von Weith <sup>3)</sup> für die Umwandlung der Orthotoluylsäure in Phtalsäure gegebenen Vorschrift mit Chamäleon oxydirt. Nach dem Entfärben und Ansäuern der Flüssigkeit schied sich die Bromtereptalsäure als weisser, krystallinischer Niederschlag aus.

Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhält man sie vollständig rein. Sie ist fast unlöslich in kaltem Wasser, sowie in Aether, leicht dagegen in heissem Wasser und in Alkohol. Aus siedendem Wasser, sowie aus Alkohol erhält man sie in blendend weissen, aber nur mikrokrySTALLINISCHEN NÄDELCHEN. Durch Umkrystallisiren aus überhitztem Wasser oder Salzsäure (im zugeschmolzenen Rohr bei 200°) kann man sie indessen in grösseren, gut ausgebildeten Krystallen erhalten. Der Schmelzpunkt der auf die eine oder andere Weise krystallisirten Säure liegt bei 304—305°. Bezüglich der Löslichkeitsverhältnisse ist auffallend, dass die Säure leichter löslich ist, als die in allen Lösungsmitteln so zu sagen unlösliche Terephtalsäure, während doch in der Regel umgekehrt gebromte aromatische Säuren schwerer löslich sind, als die Muttersubstanzen. Auch schmelzen die Säure und ihre Derivate leichter als die Terephtalsäure und ihre entsprechenden Abkömmlinge. Eine Brombestimmung der bei 160° getrockneten Säure ergab:

	Berechnet	Gefunden
Br	32.65 pCt.	32.60 pCt.

Wird die Säure nur bei 120° getrocknet, so hält sie noch eine auf 1 Molekül stimmende Wassermenge zurück; die Analyse der so getrockneten Säure ergab

	Berechnet	Gefunden
Br	30.41 pCt.	30.69 30.18 pCt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte V, 268.

<sup>2)</sup> Ebend. IX, 407.

<sup>3)</sup> Ebend. VII, 1057.

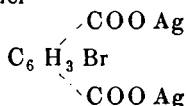
## Salze der Bromterephthalsäure.

Die Salze der Bromterephthalsäure sind nicht besonders charakteristisch. Das Kalisalz ist sehr leicht löslich und bildet seidenglänzende Nadeln. Das Kupfersalz ist ein hellblauer, krystallinischer Niederschlag. Blei- und Silbersalz bilden weisse, unlösliche Flocken.

Das Silbersalz, bei 160° getrocknet, ergab bei der Analyse:

	Berechnet	Gefunden
Ag	47.05 pCt.	47.02 pCt.,

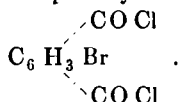
entspricht also der Formel



Auch das Silbersalz hält, wie die freie Säure, hartnäckig Wasser zurück, wird es beim Trocknen nur auf 120° erhitzt, so stimmt die zurückgehaltene Wassermenge auf ein Molekül.

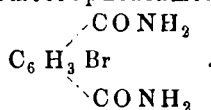
	Berechnet	Gefunden
Ag	45.29 pCt.	45.49 pCt.

## Bromterephthalylchlorid,



Phosphorpentachlorid bildet bei der Einwirkung auf Bromterephthalsäure mit Leichtigkeit das Chlorid. Es ist dies ein farbloses und ohne Zersetzung bei 304.5—305.5° (corrig.) siedendes Oel, (Terephthalylchlorid schmilzt bei 78°) das sich mit Wasser nur langsam zersetzt. Bringt man dasselbe mit concentrirtem, wässrigen Ammoniak zusammen, so entsteht unter lebhafter Reaction

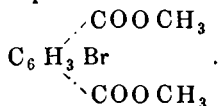
## Bromterephthalamid,



Dasselbe bildet, aus heissem Wasser umkrystallisirt, schöne, farblose Nadelchen, welche bei 270° schmelzen und in kaltem Wasser, Alkohol und Aether unlöslich sind. Die Stickstoffbestimmung ergab:

	Berechnet	Gefunden
N	11.52 pCt.	11.87 pCt.

## Bromterephthalsäuremethyläther,



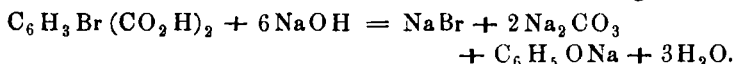
Wurde erhalten durch Einwirkung von Bromterephthalylchlorid auf Methylalkohol. Er bildet weisse, concentrisch gruppirte Nadelchen.

Der Schmelzpunkt liegt bei 42° (Methylterephthalat schmilzt bei 140°), der Siedepunkt oberhalb 300°. Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
Br	29.30	29.33.

#### Einwirkung von schmelzendem Natron auf Bromterephthalsäure.

Wird Bromterephthalsäure mit überschüssigem Natron andauernd geschmolzen, so fällt beim Ansäuern nichts aus. In der Flüssigkeit sind nur reichliche Mengen von Phenol enthalten, welches durch seinen Geruch erkannt und in Form von Tribromphenol isolirt wurde. Offenbar verläuft die Reaction nach der Gleichung:



Um die Abspaltung von Kohlensäure zu vermeiden, verfuhr ich bei weiteren Versuchen folgendermassen. In eben geschmolzenes Natronhydrat trug ich Bromterephthalsäure ein, rührte gut um und liess sogleich erkalten. Beim Ansäuern der in Wasser gelösten, braunrothen Schmelze schied sich nunmehr ein reichlicher Niederschlag aus, welcher aus

#### Oxyterephthalsäure

bestand. Die Säure war bromfrei, in kaltem Wasser schwer löslich und gab mit Eisenchlorid die prächtig rothviolette Färbung, welche Burkhardt<sup>1)</sup> an der Oxyterephthalsäure beobachtet hat. Zur Reinigung wurde die Säure aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, wodurch sie als weisses, krystallinisches Pulver erhalten wurde, das bei 330° noch nicht schmolz. Zur weiteren Identificirung wurde das Silbersalz derselben dargestellt und der Analyse unterworfen

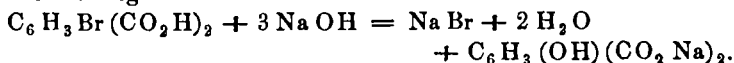
	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{CO}_2\text{Ag})_2$	
Ag	54.55	54.85.

Ferner wurde ein Theil der Säure auf gewöhnliche Weise in den Methyläther übergeführt; er wurde in farblosen, glänzenden Blättchen erhalten, welche, wie Burkhardt's Oxyterephthalsäuremethyläther, bei 91° schmolzen. Endlich wurde noch etwas von der Säure mittelst rauchender Salpetersäure und Pyroschwefelsäure in Binitrooxyterephthalsäure umgewandelt, deren Schmelzpunkt ebenfalls richtig zu 178—180° gefunden wurde, und deren sonstige so charakteristische Eigenschaften mit den von Burkhardt<sup>2)</sup> angegebenen genau übereinstimmen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 144.

<sup>2)</sup> Ebendasselbst X, 1273.

Die Bromterephthalsäure geht also bei gemässigtem Schmelzen mit Aetznatron, wie zu erwarten war, in Oxyterephthalsäure über, nach der Gleichung



Die Reaction verläuft glatt und die Ausbeute an Oxyterephthalsäure ist eine befriedigende. — Weitere Versuche über die Bromterephthalsäure sollen demnächst im hiesigen Laboratorium angestellt werden.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

### 166. H. Gutknecht: Zur Diagnose der Fettalkohole.

(Eingegangen am 5. April.)

Vor mehreren Jahren haben V. Meyer und Locher<sup>1)</sup> gezeigt, dass sich die Fettalkohole leicht als primäre, secundäre oder tertiäre charakterisiren lassen, wenn man dieselben mittelst Jodwasserstoff in Jodüre verwandelt, diese mit dem doppelten Gewicht Silbernitrit, dem man noch sein gleiches Volumen Sand zusetzt, destillirt, das erhaltene Rohdestillat mit starker Kalilauge und Kaliumnitrit schüttelt, und dann mit verdünnter Schwefelsäure ansäuert. Die erhaltene Flüssigkeit wird auf Zusatz von Kali roth, wenn ein primärer Alkohol vorlag; bei Anwendung eines secundären ist die Flüssigkeit im Anfang blan, entfärbt sich aber beim Erkalten und lässt, mit Chloroform geschüttelt, dies als prächtig blaue Schicht zu Boden sinken, während die überstehende Flüssigkeit, gleichviel ob sauer oder alkalisch, farblos bleibt. Die tertiären Alkohole resp. Jodüre geben unter gleichen Umständen keinerlei Farbenreaction. Die Reaction erfordert nur sehr geringe Mengen der Jodüre. Für die Methyl-, Aethyl-, Propyl- und Butylreihe erwies sie sich als mit grosser Schärfe durchführbar. Später hat V. Meyer darauf aufmerksam gemacht<sup>2)</sup>, dass leider ihre Anwendbarkeit in den höheren Reihen eine beschränkte ist. Er fand, dass secundäres Hexyljodür sich nicht mehr in ein Pseudonitrol überführen lässt. Es schien daher wichtig, die Grenze für die Anwendbarkeit der Reaction festzustellen, und ich habe zu diesem Zwecke einige Jodüre untersucht. Zunächst wurden

Versuche in der secundären Reihe angestellt. Wie erwähnt, geben secundäres Jodpropyl und secundäres Jodbutyl die Blaufärbung sehr schön, während secundäres Hexyljodür

<sup>1)</sup> Diese Berichte VII, 1510.

<sup>2)</sup> Liebig's Annalen 180, p. 143.