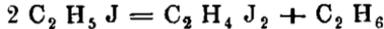


schon durch den Geruch als Essigsäureäthylester erkannt werden. Die Lösung wurde mit Barytwasser behandelt und destillirt. Mit dem Destillat wurde eine reichliche Jodoformreaction erhalten, während das gebildete Bariumsalz als Bariumcitrat erkannt wurde.

Die beim Destilliren aus dem Wasserbad zurückgebliebene Flüssigkeit hinterliess beim Verdunsten über Schwefelsäure Krystalle, die nach dem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol durch den Schmelzpunkt von  $81^{\circ}$  sowie durch ihre sonstigen Eigenschaften mit Aethylenjodid identificirt wurden.

Die Reaction war also in gänzlich unerwarteter Weise verlaufen. Soweit uns bekannt, ist sie auch ohne Analogie, denn die von E. Kopp (Journ. de Pharm. (3) VI, p. 110) beobachtete Bildung von Aethylenjodid aus Aethyljodid, wenn dieses durch rothglühende Röhren geleitet wird, kann wohl nicht hierhergerechnet werden. Die von uns beobachtete, schon bei  $230^{\circ}$  stattfindende theilweise Zersetzung des Aethyljodids kann man aber unter der wahrscheinlichen Voraussetzung, dass sie nach der Gleichung



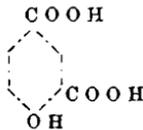
verläuft, als eine analoge Reaction betrachten. Wir sind beschäftigt, durch weitere Untersuchungen auch mit anderen Jodverbindungen die Reaction auf ihre Allgemeinheit zu prüfen und hoffen der Gesellschaft bald weitere Mittheilung über diesen Gegenstand machen zu können.

Breda, Laborat. der Königl. Milit. Akad., den 6. März 1880.

### 135. Karl Heine: Ueber $\gamma$ -Sulfoisophtalsäure und die derselben entsprechende $\gamma$ -Oxyisophtalsäure.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCXXIII; vorgetragen von Hrn. Tiemann.]

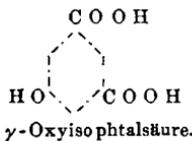
Von der Theorie werden drei isomere Oxyisophtalsäuren angezeigt, deren Constitution sich durch die folgenden drei Schemata ausdrücken lässt:



$\alpha$ -Oxyisophtalsäure.



$\beta$ -Oxyisophtalsäure.



$\gamma$ -Oxyisophtalsäure.

In der  $\alpha$ -Oxyisophtalsäure steht das Phenolhydroxyl zu einer, in der  $\beta$ -Oxyisophtalsäure zu beiden Carboxylgruppen in der Ortho-Beziehung; beide Oxyisophtalsäuren sind also carboxylirte Salicylsäuren und in der That direct und indirect aus der Salicylsäure dargestellt worden <sup>1)</sup>. Wenn man die Stellungen auf das Phenolhydroxyl bezieht, so ist die  $\alpha$ -Oxyisophtalsäure als paracarboxylirte Salicylsäure, die  $\beta$ -Oxyisophtalsäure als orthocarboxylirte Salicylsäure zu bezeichnen.

Die  $\alpha$ -Oxyisophtalsäure ist demnach gleichzeitig ein Derivat der Salicylsäure und Paroxybenzoësäure, die  $\beta$ -Oxyisophtalsäure kann dagegen nur von der Salicylsäure und nicht zugleich von einer anderen Oxybenzoësäure abgeleitet werden.

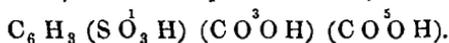
Die dritte der Theorie nach mögliche Oxyisophtalsäure, die  $\gamma$ -Oxyisophtalsäure, steht weder zu der Salicylsäure, noch zu der Paroxybenzoësäure in einer solchen Beziehung; sie ist ein Abkömmling ausschliesslich der Metoxybenzoësäure und muss als metacarboxylirte Metoxybenzoësäure bezeichnet werden, wenn man das oben angewandte Nomenclaturprincip befolgt.

Unter den aromatischen Oxy Säuren sind die Salicylsäure und ihre Derivate dadurch ausgezeichnet, dass ihre wässrigen Lösungen mit Eisenchlorid schön rothviolette oder rothe Farbenreactionen geben; die Paroxybenzoësäure und Metoxybenzoësäure, sowie die bis jetzt untersuchten Abkömmlinge derselben, welche nicht gleichzeitig von der Salicylsäure abzuleiten sind, zeigen dieses Verhalten nicht. Von der bisher unbekanntem  $\gamma$ -Oxyisophtalsäure war daher vorauszusehen, dass sie sich namentlich durch die Eisenchlorid-Reaction von den beiden übrigen Oxyisophtalsäuren unterscheiden lassen würde.

Wenn man im Benzol nacheinander zwei Wasserstoffatome durch stark elektronegative Atomgruppen ersetzt, so entstehen vorwiegend Metasubstitutionsproducte. Eine eintretende dritte negative Atomgruppe nimmt gewöhnlich den beiden bereits vorhandenen gegenüber ebenfalls die Metastellung ein.

Es war daher im hohen Grade wahrscheinlich, dass die Sulfo-Gruppe einer aus der Isophtalsäure direct dargestellten Sulfoisophtalsäure eine derartige Stellungenbeziehung zu den in der letzteren Säure vorhandenen beiden Carboxylgruppen zeigen würde. Hr. Dr. Tiemann hat mich veranlasst, die Richtigkeit der sich aus diesen Erwägungen ergebenden Schlussfolgerungen auf experimentellem Wege zu prüfen.

<sup>1)</sup>  $\alpha$ -Oxyisophtalsäure siehe: H. Ost, Journ. prakt. Chem. N. F. XIV, 103, XV, 301. Tiemann und Reimer, diese Berichte X, 1571. G. Hasse, ibid. X, 2194.  $\beta$ -Oxyisophtalsäure siehe: Tiemann und Reimer, diese Berichte X, 1562. G. Hasse, ibid. X, 2194.

$\gamma$ -Sulfoisophtalsäure<sup>1)</sup>.

Reine Isophtalsäure wird in Portionen von 10 g der Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid unterworfen. Man erhitzt das Gemisch längere Zeit gelinde, bis dasselbe in eine homogene, dunkelbraune Flüssigkeit umgewandelt ist. Diese wird in Wasser gegossen. Die nicht angegriffene Isophtalsäure scheidet sich dabei als voluminöser, schwer zu filtrirender Niederschlag ab. Das Filtrat wird mit Witherit neutralisirt. Die vom ausgeschiedenen Bariumsulfat getrennte Lösung enthält das Bariumsalz der gebildeten Sulfoisophtalsäure. Man zersetzt dasselbe vorsichtig mit Schwefelsäure, filtrirt und kocht das Filtrat mit reinem Bleicarbonat, wodurch ein in heissem Wasser unschwer lösliches Bleisalz der Sulfoisophtalsäure entsteht. Aus der noch heissen Lösung desselben wird das Blei durch Schwefelwasserstoff gefällt. Die vom Schwefelblei abfiltrirte, nahezu farblose Flüssigkeit enthält die freie Sulfoisophtalsäure und kleine Mengen von aus dem Witherit herstammendem Calciumsulfat. Man dampft auf ein geringes Volum ein und fügt Alkohol hinzu, wodurch das noch vorhandene schwefelsaure Calcium vollständig ausgefällt wird. Aus der davon getrennten Lösung verjagt man den Alkohol auf dem Wasserbade; es bleibt dabei die  $\gamma$ -Sulfoisophtalsäure als ein schwerflüssiger Syrup zurück, welcher keine Neigung zum Krystallisiren zeigt.

Wenn man denselben von Neuem in Alkohol auflöst und alkoholische Kalilauge bis zur schwach alkalischen Reaction binzufügt, so scheidet sich alsbald das dreibasische Kaliumsalz der  $\gamma$ -Sulfoisophtalsäure zunächst als amorpher, nach einiger Zeit krystallinisch werdender Niederschlag ab. Aus der davon abfiltrirten Lösung können durch Eindampfen noch weitere Mengen desselben Salzes allerdings in weniger reinem Zustande gewonnen werden.

Das dreibasische Kaliumsalz der  $\gamma$ -Sulfoisophtalsäure ist in Wasser sehr leicht löslich und daher durch Umkrystallisiren nur schwierig vollständig zu reinigen. Leichter gelingt dies mit dem primären Kaliumsalz derselben Säure, welches in schönen, langen Nadeln erhalten wird, wenn man das tertiäre Salz in heisser Salzsäure auflöst und die Lösung erkalten lässt.

Das primäre Salz ist in Alkohol und Aether unlöslich, löst sich dagegen leicht in heissem und weit schwieriger in kaltem Wasser.

Die aus wässriger Lösung anschliessenden, weissen Krystall-

<sup>1)</sup> Die Verbindung ist als  $\gamma$ -Sulfoisophtalsäure bezeichnet worden, um sie von den Sulfoisophtalsäuren zu unterscheiden, welche durch Oxydation der beiden Metaxylolsulfosäuren erhalten werden können.

nadeln enthalten 3 Mol. Krystallwasser, so dass die Zusammensetzung der Verbindung durch die folgende Formel:



wiedergegeben werden muss.

Das Salz verliert bei 100° 2 Mol. Krystallwasser; das dritte Molekül Krystallwasser wird erst beim Erhitzen auf 120° ausgetrieben. Das von Krystallwasser befreite Salz erleidet keine weitere Veränderung, wenn man die Temperatur schliesslich bis auf 150° steigert. Krystallwasserbestimmung bei 120°:

	Berechnet für	Gefunden
3 aq	15.99 pCt.	16.00 pCt.

Zu den folgenden Versuchen habe ich bei 150° getrocknete Proben der Verbindung angewandt.

Elementaranalyse der von Krystallwasser befreiten Substanz:

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
C <sub>8</sub>	96	33.80	33.95	—	—
H <sub>5</sub>	5	1.76	1.96	—	—
S	32	11.27	—	10.95	—
Ka	39	13.74	—	—	13.57
O <sub>7</sub>	112	39.43	—	—	—
	284	100.00.			

Durch Auflösen abgewogener Mengen des im Vorstehenden beschriebenen primären Kaliumsalzes in bestimmten Volumen titrierter Kalilauge und Abdampfen wurden das secundäre und tertiäre Kaliumsalz der  $\gamma$ -Sulfoisophtalsäure dargestellt. Das secundäre Salz krystallisiert in gut ausgebildeten, länglichen Prismen; das tertiäre Salz in feinen, zu Büscheln vereinigten Nadeln.

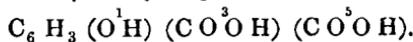
Bei der Kaliumbestimmung in dem bei 120° getrockneten tertiären Kaliumsalz wurde das folgende Resultat erhalten:

	Berechnet	Gefunden
Ka	32.5 pCt.	32.7 pCt.

Unlösliche Salze der  $\gamma$ -Sulfoisophtalsäure habe ich bis jetzt nicht aufgefunden; als ein in kaltem Wasser schwer lösliches Salz hebe ich das in Nadeln krystallisierende tertiäre Bleisalz hervor.

Durch Schmelzen von  $\gamma$ -sulfoisophtalsaurem Kalium mit ameisen-saurem Kalium wurde eine Säure erhalten, welche die Eigenschaften der Trimesinsäure zeigt.

$\gamma$ -Oxyisophtalsäure,



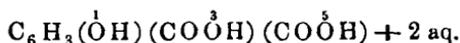
Wenn man das schön krystallisierende primäre Kaliumsalz der  $\gamma$ -Sulfoisophtalsäure mit dem Zehnfachen seines Gewichts an Kalium-

hydrat 5—6 Minuten schmilzt, die Schmelze in Wasser auflöst und die Lösung mit Salzsäure ansäuert, so scheidet sich beim Erkalten eine in farblosen, zu Büscheln vereinigten Nadeln krystallisierende Verbindung aus. Es ist dies die gesuchte  $\gamma$ -Oxyisophtalsäure.

Dieselbe löst sich leicht in heissem, schwieriger in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Im reinen Zustande schmilzt sie bei  $284\text{--}285^\circ$  und beginnt bei dieser Temperatur zu sublimiren. Bei vorsichtigem Erhitzen konnten grössere Mengen, ohne Zersetzung zu erleiden, sublimirt werden. Das Sublimat bestand aus glänzenden, breiten Nadeln, welche genau den soeben angeführten Schmelzpunkt zeigten.

Wässrige Lösungen der reinen Verbindung werden durch Eisenchlorid schwach gelb, aber durchaus nicht roth oder rothviolett gefärbt.

Die  $\gamma$ -Oxyisophtalsäure krystallisirt aus Wasser mit 2 Mol. Krystallwasser, welche bereits bei  $100^\circ$  ausgetrieben werden. Die Formel der lufttrockenen Verbindung ist demnach die folgende:



Krystallwasserbestimmung:

	Berechnet	Gefunden
für 2 aq	16.51 pCt.	16.78 pCt.

Elementaranalyse der bei  $100^\circ$  getrockneten Substanz:

		Theorie	Versuch	
			I.	II.
$\text{C}_8$	96	52.75	52.38	52.81
$\text{H}_6$	6	3.30	3.47	3.55
$\text{O}_5$	80	43.95	—	—
	182	100.00.		

Die  $\gamma$ -Oxyisophtalsäure bildet, wie die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Oxyisophtalsäure drei Reihen von Salzen. Die secundären Salze der Erdalkalimetalle und schweren Metalle werden gewonnen, wenn man nicht zu verdünnte Lösungen des secundären, neutral reagirenden Ammoniaksalzes mit den betreffenden Metallsalzlösungen versetzt.

Das auf diese Weise dargestellte secundäre Silbersalz,  $\text{C}_8\text{H}_4\text{Ag}_2\text{O}_5$ , wird als ein krystallinischer, selbst in heissem Wasser unlöslicher, weisser Niederschlag erhalten. Die Silberbestimmung in demselben lieferte das folgende Ergebniss:

	Berechnet	Gefunden
Ag	54.55 pCt.	54.75 pCt.

Das primäre Silbersalz, welches durch Versetzen einer heissen, wässrigen Lösung der Säure mit Silbernitrat dargestellt wurde, krystallisirt in langen, feinen Nadeln.

In genau mit Ammoniak neutralisirten, nicht zu verdünnten wässrigen Lösungen der Säure bringt Calciumchlorid keinen Nieder-

schlag hervor; erst auf Zusatz von Ammoniak und beim Erwärmen trübt sich die Lösung, indem sich das tertiäre Calciumsalz ausscheidet.

Fügt man Bariumchlorid zu der erwärmten neutralen Lösung, so entsteht nicht sofort eine Fällung; beim Erkalten aber scheidet sich ein weisses Salz ab, welches in auf beiden Seiten zugespitzten Nadeln krystallisirt. In der, überschüssiges Ammoniak enthaltenden Lösung der Säure bewirkt Bariumchlorid sofort eine Fällung, welche sich rasch beim Erwärmen absetzt.

Bleinitrat erzeugt in der neutralen heissen Lösung sofort einen weissen Niederschlag, welcher sich unter dem Mikroskop als aus kurzen, häufig unter einem Winkel von  $60^\circ$  gekreuzten Prismen bestehend erwies.

Magnesiumsulfat veranlasst in der neutralen Lösung keinen Niederschlag; in der mit Ammoniumchlorid und überschüssigem Ammoniak versetzten Lösung wird durch dieses Reagens erst nach längerer Zeit eine gelinde Trübung hervorgerufen.

Die secundären Methyl- und Aethyläther der  $\gamma$ -Oxyisophtalsäure habe ich durch Auflösen der Säure in den betreffenden Alkoholen, Sättigen der Lösungen mit Salzsäuregas, und Fällern mit Wasser etc. dargestellt.

Beide secundäre Aether lösen sich schwierig in Natriumcarbonat, leicht selbst in kalter Kalilauge und werden aus diesen Lösungen durch Säuren unverändert wieder gefällt.

Der  $\gamma$ -Oxyisophtalsäurediäthyläther ( $C_6H_3(OH)COOC_2H_5$ ,  $COOC_2H_5$ ), krystallisirt in monoklinen Prismen und schmilzt bei  $103^\circ$ .

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
$C_{12}$	144	60.50	60.01
$H_{14}$	14	5.88	5.89
$O_5$	80	33.62	—
	238	100.00.	

Der  $\gamma$ -Oxyisophtalsäuredimethyläther krystallisirt in feinen Nadeln und schmilzt bei  $159 - 160^\circ$ .

Wenn man bei der Darstellung der  $\gamma$ -Oxyisophtalsäure aus dem reinen primären Kaliumsalz der  $\gamma$ -Sulfoisophtalsäure längere Zeit mit Kaliumhydrat schmilzt, oder wenn man reine  $\gamma$ -Oxyisophtalsäure von Neuem in schmelzendem Kaliumhydrat auflöst und einige Zeit erhitzt, so wird beim Ansäuern der in Wasser aufgelösten Schmelze ein Säuregemisch erhalten, welches mit Eisenchlorid genau dieselbe Reaction, wie die  $\alpha$ -Oxyisophtalsäure giebt. Die unveränderte  $\gamma$ -Oxyisophtalsäure lässt sich dem Gemisch durch Behandeln desselben mit wenig heissem Wasser entziehen; es bleibt dabei ein selbst in heissem Wasser schwer löslicher Rückstand, welcher die Eisenchlorid-Reaction im verstärkten Grade zeigt, über  $300^\circ$  schmilzt und auch in den übrigen Eigenschaften vielfach mit der  $\alpha$ -Oxyisophtalsäure übereinstimmt.

Soweit Schmelzbarkeit, Löslichkeit in Wasser und Verhalten gegen Eisenchlorid in Betracht kommen, ist die Oxyterephthalsäure der  $\alpha$ -Oxyisophthalsäure sehr ähnlich. Beide Säuren sind in dem früher erläuterten Sinne als Derivate der Salicylsäure aufzufassen.

Es unterliegt kaum einem Zweifel, dass unter den angegebenen Bedingungen eine Umwandlung der  $\gamma$ -Oxyisophthalsäure in eine der soeben angeführten beiden Oxyphthalsäuren stattfindet. Dieselbe verdient vielleicht einige Beachtung, weil bis jetzt Verschiebungen von Carboxylgruppen aromatischer Oxy Säuren aus der Metastellung zum Phenolhydroxyl in die Orthostellung nicht beobachtet worden sind. Ich werde versuchen, diese Umlagerung weiter völlig klar zu stellen.

Die  $\gamma$ -Oxyisophthalsäure muss nach der im Anfang dieses Aufsatzes mitgetheilten Formel zusammengesetzt angenommen werden, weil die ebenfalls mitgetheilte Constitution der der Theorie nach ausserdem noch möglichen beiden isomeren Oxyisophthalsäuren durch genaue Versuche bereits festgestellt ist, und mithin für die  $\gamma$ -Oxyisophthalsäure nur noch die dritte Constitutionsformel übrig bleibt. Mit dieser Auffassung steht die erwähnte Bildung von Trimesinsäure aus der mit der  $\gamma$ -Oxyisophthalsäure correspondirenden  $\gamma$ -Sulfoisophthalsäure im Einklang.

Die drei isomeren Oxyisophthalsäuren unterscheiden sich voneinander besonders durch die folgenden Eigenschaften:

1) Die  $\alpha$ -Oxyisophthalsäure schmilzt über  $300^{\circ}$ , die  $\beta$ -Oxyisophthalsäure lufttrocken bei  $239^{\circ}$ , und nach dem Trocknen im Wasserbade bei  $243$ — $244^{\circ}$ , die  $\gamma$ -Oxyisophthalsäure bei  $284$ — $285^{\circ}$ .

2) Die  $\alpha$ -Oxyisophthalsäure löst sich schwierig selbst in heissem Wasser, die  $\beta$ - und die  $\gamma$ -Oxyisophthalsäure werden von diesem Lösungsmittel weit leichter aufgenommen.

3) Wässrige Lösungen der  $\beta$ -Oxyisophthalsäure fluoresciren schön blauviolett, wässrige Lösungen der  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Oxyisophthalsäure zeigen dieses Verhalten nicht.

4) Wässrige Lösungen der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Oxyisophthalsäure werden durch Eisenchlorid roth, resp. rothviolett gefärbt; die  $\gamma$ -Oxyisophthalsäure giebt mit Eisenchlorid keine Reaction.

5) Die  $\alpha$ -Oxyisophthalsäure giebt ein leicht lösliches, die  $\beta$ -Oxyisophthalsäure eine nahezu unlösliches und die  $\gamma$ -Oxyisophthalsäure ein schwer lösliches neutrales Bariumsalz.

6) Die  $\alpha$ -Oxyisophthalsäure krystallisirt ohne, die  $\beta$ -Oxyisophthalsäure mit 1 Mol. und die  $\gamma$ -Oxyisophthalsäure mit 2 Mol. Krystallwasser.

7) Der Diaethyläther der  $\alpha$ -Oxyisophthalsäure schmilzt bei  $52^{\circ}$ , der der  $\gamma$ -Oxyisophthalsäure bei  $103^{\circ}$ . Der Diaethyläther der  $\beta$ -Oxyisophthalsäure ist bis jetzt nicht dargestellt worden.