

Über das Verhalten der Benzoësäure in der Kalis- schmelze.

Von **L. Barth** und **J. Schreder**.

(Aus dem I. Wiener Universitäts-Laboratorium.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. October 1882.)

Vor mehreren Jahren hat der Eine von uns über die Einwirkung des schmelzenden Kali auf Benzoësäure berichtet¹ und als bemerkenswerthestes Resultat gefunden, dass einerseits directe Oxydation eintritt, in Folge deren als ein Hauptreactionsproduct Paraoxybenzoësäure und in geringerer Menge eine Säure mit rother Eisenreaction gebildet werden, anderseits aber auch Reduction stattfindet, wie sich durch das Auftreten kohlenstoffreicher, sauerstoffarmer, damals nur in amorphem Zustande erhaltener Condensationsproducte nachweisen liess. Eines dieser Producte gab Zahlen bei der Analyse, welche nahe auf eine Benzoylbenzoësäure stimmten, ohne dass übrigens diese Vermuthung, der fragliche Körper sei wirklich eine der genannten isomeren Säuren, ausgesprochen wurde,² da der amorphe Zustand desselben zur Vorsicht bei der Aufstellung einer Formel mahnte.

Auch die Säure mit der rothen Eisenreaction konnte, was ihre Formel betraf, nicht genau präcisirt werden, zumal sie wie gesagt nur in geringerer Menge erhalten worden war und die Zahlen, welche die Verbrennung der freien Säure lieferte, sich durchaus nicht in wünschenswerther Übereinstimmung mit jenen befanden, welche aus den Analysen des Barytsalzes sich ergaben.

Um diese beiden Punkte aufzuklären und zugleich die Reactionsweise des schmelzenden Kali bei höherer Temperatur

¹ Sitzber. d. kais. Akad. d. Wiss. II. Abth. Juli-Heft 1872.

² Vergl. Behr u. van Dorp. Berl. Ber. 1874. S. 579.

(Überschmelzung) genauer feststellen zu können, nachdem dies durch unsere Versuche für Ätznatron unter gleichen Bedingungen an den verschiedensten aromatischen Körpern ziemlich allgemein geschehen war, wurde neuerdings eine grössere Quantität von Benzoësäure (im Ganzen ein Kilo) mit Kali verschmolzen.

Den Angaben in der oben citirten Abhandlung über den Verlauf der Operation haben wir kaum etwas hinzuzufügen. Wir haben stets in einer geräumigen Silberschale je 100 Grm. Benzoësäure mit 600 Grm. Ätzkali geschmolzen. Entsprechend der in diesem Falle grösseren Menge der in Reaction genommenen Substanzen war die Dauer der Schmelze etwa drei Viertelstunden. Es wurde so lange erhitzt, bis nach dem Auftreten des melissenartigen Geruches sich ein brauner Rauch aus der Schmelze entwickelte.

Das Reactionsproduct wurde nun in einer von der früheren etwas abweichenden Art und Weise verarbeitet.

Der bräunliche Schmelzkuchen wurde in Stücke zerschlagen und noch warm in verdünnte Schwefelsäure eingetragen, wobei die Temperatur bis nahe zum Sieden stieg, die ausgeschiedene bräunlich krümelige Masse (*A*) sofort filtrirt, mit siedendem Wasser gewaschen und das Filtrat, ohne Rücksicht auf etwa sich abscheidende Krystalle, mit Äther geschüttelt. Der krystallinische Rückstand (*a*), der nach dem Abdestilliren des Äthers zurückblieb, wurde getrocknet und in einem Extractionsapparate mit Schwefelkohlenstoff bis zur Erschöpfung behandelt, um die nicht in Reaction getretene oder regenerirte Benzoësäure zu entfernen.

Nach dem Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs hinterblieb eine weisse krystallinische Masse, die zwar zum grössten Theile aus Benzoësäure bestand, jedoch mit Eisenchlorid eine rothviolette Färbung und mit Bleiacetat eine reichliche Fällung gab. Daher wurde, um neben der Benzoësäure vorhandene nicht flüchtige Substanzen zu trennen, der gesammte Rückstand mit gespannten Wasserdämpfen destillirt.

Im Destillate befindet sich Benzoësäure neben Spuren von Salicylsäure. Die letztere ist in so geringer Menge vorhanden, dass wir sie nicht isoliren konnten; denn bei dem so ungeheuren Vorwiegen der Benzoësäure ist eine Trennung kaum ausführbar. Die Abscheidung als basisch salicylsaures Barium ist unvollständig, wenigstens gab die aus dem Filtrate abgeschiedene Benzoësäure

noch immer eine schwach violette Eisenreaction, und anderntheils waren die wenigen Krystallnadeln von Salicylsäure, die aus dem schwerlöslichen Barytsalze abgeschieden werden konnten, sicherlich noch mit etwas Benzoësäure verunreinigt; denn selbst nach dem Sublimiren wurde der Schmelzpunkt noch bedeutend zu niedrig gefunden, zu einer nochmaligen Reinigung reichte aber die Quantität nicht aus, so dass wir die Anwesenheit der Salicylsäure eigentlich nur aus der violetten Eisenreaction, der Krystallform, der Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen, der Nichtfällbarkeit durch Bleiacetat und der Fällbarkeit durch ammoniakalische Chlorbariumlösung erschliessen konnten. Die Menge der aus den vereinigten Schmelzen wieder erhaltenen Benzoësäure betrug circa 150 Grm.

Der mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Rückstand zeigte eine klebrige, dickölige Beschaffenheit und wog etwa 15 Grm. Er enthielt stets noch geringe Mengen von Benzoësäure und Salicylsäure, ausserdem eine durch Bleiacetat fällbare Säure mit rother Eisenreaction, welche sich vornemlich im Rückstande von der Schwefelkohlenstoffbehandlung befand und gleich weiter unten besprochen werden soll. Das eigentliche Öl ist wie gesagt sehr klebrig und scheint einen in heissem Wasser ziemlich leicht und einen darin schwer löslichen Bestandtheil zu enthalten. Die Natur dieser Öle konnte der geringen Menge halber, die zur Verfügung stand, nicht erforscht werden, zumal besondere Versuche zeigten, dass trotz oftmaliger Behandlung derselben mit Lösungs- und Fällungsmitteln, dieselben stets noch krystallisirte Säuren zurückhielten. Diese klebrigen Substanzen sind es auch, welche als Verunreinigungen manchen krystallisirten Producten, die aus der Benzoësäureschmelze gewonnen werden können, anhängen und zum Theile die schwierige Reinigung dieser Körper mitbedingen helfen.

Der durch die Behandlung mit Schwefelkohlenstoff von Benzoësäure und den soeben erwähnten anderen Substanzen befreite Rückstand (*a*) wurde in heissem Wasser gelöst und nach dem Erkalten mit Bleiacetat gefällt. Den reichlich entstehenden Niederschlag zersetzten wir mittelst verdünnter Schwefelsäure und schüttelten, ohne vom Bleisulfat zu trennen, das Ganze mit Äther aus.

Das nach dem Verdunsten des Äthers Hinterbleibende heisse (α). Das Filtrat vom Bleiniederschläge wurde gleichfalls mit verdünnter Schwefelsäure genau bis zur Ausfällung des überschüssig zugesetzten Bleiacetats versetzt, vom ausgeschiedenen Bleisulfat abfiltrirt und das Filtrat auf dem Wasserbade bis zur Krystallisation eingedampft. Die von den ausgeschiedenen Krystallen getrennte Mutterlauge wurde mit Äther erschöpft und der Ätherrückstand, sowie die zuerst aus der Lösung erhaltenen Krystalle aus heissem Wasser umkrystallisirt. Diese bestehen vornehmlich aus Paraoxybenzoësäure, der etwas von der isomeren Metaoxybenzoësäure beigemischt ist. Durch fleissiges Umrühren während des Auskühlens der heissgesättigten Lösungen erhält man die Hauptmenge der Paraoxybenzoësäure rein als blendend weisses Krystallmehl. Das Filtrat davon gibt jetzt mit Bleiacetat abermals einen ziemlich starken Niederschlag. Mit demselben und dem Filtrate davon wurde wie das erste Mal verfahren und dieser Vorgang so oft wiederholt, als das Filtrat von der ausgeschiedenen Paraoxybenzoësäure noch mit Bleizucker einen Niederschlag gab. Zuletzt erhielten wir so eine Krystallisation, die aus drusenförmig vereinigten Aggregaten bestand, mit Eisenchlorid einen braunen, im Überschusse des Reagens löslichen Niederschlag gab, sauer und zugleich süss schmeckte und daher als ein Gemisch von Para- mit Metaoxybenzoësäure angesprochen werden konnte.

Durch oftmaliges Umkrystallisiren und rasches Destilliren für sich, wobei die hartnäckig anhaftende Paraoxybenzoësäure viel leichter als die Metasäure in Phenol und Kohlensäure gespalten wird und das Destillat stets Gelbfärbung von den gebildeten Anthraflavonen zeigte, endlich durch Behandlung mit Thierkohle erhielt man schliesslich die Oxybenzoësäure ganz rein in den bekannten, unter dem Mikroskope so charakteristischen Krystallformen, krystallwasserfrei und bei 200° schmelzend. Durch diese Eigenschaften, sowie durch die Bildung der Condensationsproducte beim Erwärmen mit Schwefelsäure und den anfangs rein süssen, erst hinterher sauren Geschmack, war die Verbindung auch ohne Analyse hinreichend charakterisirt. Ihre Menge betrug nur ein paar Gramm, während die der Paraoxybenzoësäure circa 150 Grm., also etwa 15 Proc. betrug.

Der mit (α) bezeichnete, aus den verschiedenen Bleiniederschlägen erhaltene Körper im Gewichte von circa 40 Grm. wurde durch oftmaliges zeitraubendes und verlustbringendes Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol von amorphen, gelbgefärbten Beimengungen befreit.

Wir erhielten so endlich eine vollkommen homogene und reine Krystallisation in Form von zweigartig gruppirten Nadeln, die häufig unter einem Winkel von 60° geneigt waren. Auch Zwillinge mit schwalbenschwanzähnlichen Enden kamen häufig vor.

Die lufttrockenen Krystalle zeigten einen Schmelzpunkt von $288\text{--}290^\circ$. Die Lösung derselben gab mit Eisenchlorid eine schön kirschrothe Färbung. In kaltem Wasser sind sie äusserst schwer, auch in siedendem ziemlich schwer löslich, leicht löslich dagegen in Alkohol und Äther. Sie enthalten kein Krystallwasser. Die Analyse der bei 100° getrockneten Verbindung ergab:

0.3386 Grm. Substanz gaben 0.6580 Grm. Kohlensäure und 0.0950 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_6O_5$
C	52.99	52.74
H	3.12	3.29.

Eigenschaften und Analyse dieses Körpers liessen es unzweifelhaft erscheinen, dass hier die Ost'sche α -Oxyisophtalsäure vorlag, die später auch von Tiemann und Reimer, Jacobsen, Remsen etc. dargestellt und beschrieben wurde. Bezüglich des Schmelzpunktes müssen wir bemerken, dass die Angaben hierüber sehr auseinandergehen. Während Ost anführt, dass die Säure zwischen 270° und 280° im Wasserstoffströme zum Theil sublimire und über 270° unter Zersetzung schmelze, gibt Jacobsen den Schmelzpunkt zu $283\text{--}285^\circ$, Remsen zu $298\text{--}299^\circ$, Tiemann und Reimer gegen 300° , Schall endlich zu 305° bis 306° an.

Es scheint also, dass geringe, durch die Analyse nicht mehr nachweisbare Spuren von Verunreinigungen den Schmelzpunkt der α -Oxyisophtalsäure wesentlich beeinflussen.

Wir bemerken hier der Wahrheit gemäss, dass unsere Substanz einen Stich ins Gelbliche besass, der trotz sorgfältigen Reinigens und Umkrystallisirens nicht zu entfernen war.

Da wir über eine gewisse Menge der Säure verfügten, so haben wir ein paar Reactionen, die bisher mit derselben nicht ausgeführt worden waren, angestellt.

Einwirkung von Schwefelsäure. Erwärmt man α -Oxyisophtalsäure mit concentrirter Schwefelsäure, so löst sie sich nach kurzer Zeit mit röthlichbrauner Farbe auf. Wasser fällt aber anscheinend unveränderte Substanz. Erst nach langem Erhitzen mit einem Überschusse von Schwefelsäure, bis diese schon sehr stark weisse Dämpfe entwickelt, tritt ein Punkt ein, wo Wasser keine oder nur unbedeutende Fällung mehr hervorbringt. Sättigt man dann mit kohlen saurem Baryt und filtrirt vom Bariumsulfat ab, so ist zwar im Filtrate Baryt gelöst, beim Concentriren desselben aber und schliesslichen Eintrocknen erhält man nur wenig einer undeutlich krystallinischen Ausscheidung in eine syrupöse gummiartig werdende Masse eingebettet und zur weiteren Untersuchung nicht einladend.

Einwirkung von Brom. Verreibt man die Säure mit einem Überschusse von trockenem Brom bei gewöhnlicher Temperatur, so dass ein dünner Brei entsteht, verjagt dann das Brom, zuletzt im Wasserbade, so resultirt eine weisse Masse, die nach dem Umkrystallisiren sich im wesentlichen als unveränderte α -Oxyisophtalsäure erweist.

Als der Versuch mit gewogenen Mengen der Säure in einem tarirten Schälchen ausgeführt wurde, zeigte sich das Gewicht derselben nach dem vollständigen Abtreiben des Brom unverändert. Brom wirkt also unter diesen Umständen nicht auf α -Oxyisophtalsäure ein.

Löst man letztere dagegen in warmem Wasser und tröpfelt gesättigtes Bromwasser zu, so entsteht alsbald eine flockig-kry stallinische Ausscheidung, die sich vermehrt, bis durch die Farbe ein Überschuss von Brom angezeigt wird. Nach dem Abfiltriren und Auswaschen resultirt eine gelbliche Krystallmasse, welche nach ihren Eigenschaften sich im Wesentlichen als das von Benedikt beschriebene Tribromphenolbrom darstellt, dem etwas Tribromphenol beigemischt ist.

Die Analyse bestätigte diese Vermuthung. Als das ursprüngliche Reactionsproduct aus Alkohol umkrystallisirt wurde, erhielt man übereinstimmend mit den Angaben von Benedikt reines Tribromphenol vom Schmelzpunkte 92° — 93° .

0.2078 Grm. Substanz gaben 0.1639 Grm. Kohlensäure und 0.0166 Grm. Wasser.

0.3045 Grm. Substanz gaben 0.5175 Grm. Bromsilber.

Gefunden in Proc.	Berechnet für $C_6H_3Br_3O$
C. 21.51	21.75
H 0.89	0.91
Br 72.32	72.51

Das Filtrat vom ursprünglich erzeugten Tribromphenolbrom mit Äther geschüttelt, gab an diesen noch geringe Mengen einer farblosen krystallisirten Substanz ab, welche sauer reagierte, bromhältig war, über 300° ohne zu schmelzen verkohlte, sich aber durch nascirenden Wasserstoff nicht in α -Oxyisophtalsäure zurückverwandeln liess. Eine Analyse konnte wegen Mangel an Substanz nicht ausgeführt werden, da aus 2 Grm. α -Oxyisophtalsäure kaum 50 Mgrm., also circa 2.5 Proc. erhalten wurden. Die Ausbeute an Tribromphenol hingegen betrug circa 80 Proc. der theoretischen.

Die Zahlen, welche in der erwähnten Abhandlung des Einen von uns für die Säure mit rother Eisenreaction aus der Benzoëssäureschmelze erhalten worden waren, sowie die damals mitgetheilten Eigenschaften dieser Verbindung, machen es unzweifelhaft, dass dieselbe damals noch mit einer C- und H-reicheren, die gelbliche Farbe bedingenden Substanz verunreinigt war, auf die wir weiter unten noch zurückkommen werden, und welche auch der Grund war, warum die für das Barytsalz gefundenen Werthe nicht mit den, für die damals aufgestellte Formel der Säure berechneten übereinstimmten.

Die Bildung der jetzt als α -Oxyisophtalsäure erkannten Säure aus Paraoxybenzoëssäure in der Kalischmelze, welche der Eine

von uns schon vor langer Zeit (l. c.) beobachtet hatte, erklärt sich nun ziemlich einfach. Während die Benzoësäure zugleich hydroxylirt und carboxylirt wird, tritt in der Paraoxybenzoësäure nur ein Carboxyl in der Orthostellung zur OH-gruppe ein, ähnlich wie sich bei der gleichen Reaction Salicylsäure aus Phenol bildet.

In den verschiedenen Mutterlaugen der α -Oxyisophtalsäure war eine zweite löslichere Säure enthalten, die bei längerem Stehen sich in kleinen Krystallwarzen auf den schönen Nadeln der α -Oxyisophtalsäure absetzte. Theils durch mechanische Trennung, theils durch passendes Umkrystallisiren konnte eine gewisse Quantität dieser warzenförmigen Krystalle erhalten werden. Der mikroskopische Befund, die beim Erhitzen der lufttrockenen Substanz auf 100° constatirte Gewichtsabnahme, welche 2—3 Proc. betrug, der Schmelzpunkt von 268° — 270° , sowie die Analyse zeigten, dass es sich hier vornemlich um ein Gemisch von etwas Paraoxybenzoësäure mit α -Oxyisophtalsäure handeln musste, dem entsprechend auch die Eisenreaction etwas heller roth war. Die erstere Säure musste mechanisch von dem herausfallenden Bleisalze der letzteren mit niedergezogen worden sein. Eine genaue Trennung konnte wegen der beschränkten Menge der Substanz nicht ausgeführt werden.

Vollkommen ausgeschlossen ist daher die Möglichkeit nicht, dass noch eine dritte Säure in geringen Quantitäten vorhanden war.

Die Analyse dieser warzenförmigen bei 100° getrockneten Krystalle ergab:

	Gefunden in Proc.		$C_8H_6O_3$	$C_7H_6O_5$
C	55·98	55·65	52·74	60·87
H	3·35	3·41	3·29	4·35

Der eingangs erwähnte, mit (A) bezeichnete bräunlich krümelige Filtrerrückstand wurde nun 30—40 mal mit siedendem Wasser ausgezogen, die entstandenen Lösungen sofort von dem jetzt noch dunkler gewordenen unlöslichen Theil (B) filtrirt und stehen gelassen. Es scheiden sich bald scheinbar amorphe, gelbliche

Flocken aus, die gesammelt, getrocknet und dann mit Benzol ausgekocht wurden. Es hinterblieb ein bräunlichgelber, vollkommen amorpher Körper, von welchem sich auch noch geringe Mengen beim Auskühlen der Benzollösung ausschieden. Der grössere Theil der Substanz blieb im Benzol gelöst, und nach einigen Versuchen erkannten wir, dass diese Substanz krystallisationsfähig sei. Desshalb wurde der Rückstand (*B*) oftmals mit Benzol ausgekocht, die benzolische Lösung von den in der Kälte herausfallenden amorphen Flocken filtrirt, dann mit der früher erhaltenen Lösung vereinigt¹ und das Benzol verdampft. Der bräunliche Rückstand enthielt krystallinische Körper neben schmierigen, harzigen und öligen Producten, und da ein Vorversuch gezeigt hatte, dass sich die ersteren ohne wesentliche Zersetzung destilliren liessen, so wurde der gesammte Rückstand der Destillation unterworfen. Bei einer über 300° liegenden Temperatur ging ein hellgelb gefärbtes, alsbald krystallinisch erstarrendes Öl über. Die allerletzten Partien waren bräunlich, sehr klebrig und zähe, nach dem Abkühlen harzartig. Sie wurden gesondert aufgefangen und auch gesondert verarbeitet (s. unten), ihre Menge betrug nur einige Gramme, während die heller gefärbten krystallinischen Partien circa 60 Grm. betrug. In der Retorte blieb ein feinblasiger kohligter Rückstand. Die krystallinisch erstarrten Destillate löste man in siedendem Xylol, nach dem Erkalten scheiden sich fast weisse Krystalle aus, deren Menge beim theilweisen Verdampfen des Xylols noch zunahm. In der Mutterlauge bleiben vornehmlich die schmierigen Verunreinigungen.

Verschiedene Anzeichen deuteten darauf hin, dass die krystallinische Ausscheidung ein Gemenge von zwei Säuren sei, und alsbald machten wir die Beobachtung, dass die eine derselben ein nahezu unlösliches, die andere dagegen ein leichtlösliches Baryumsalz zu liefern im Stande sei.

Das Gemenge wurde daher in verdünntem Ammoniak gelöst, von einer geringen Trübung filtrirt, das Filtrat zur Verjagung des

¹ Nur die letzten Benzolauszüge von (*B*) wurden, wie weiter unten angegeben, getrennt verarbeitet, weil sie schmieriger waren und scheinbar nur braune amorphe Rückstände hinterliessen.

überschüssigen Ammoniaks gelinde erwärmt und nach dem Verdünnen und Erkalten mit Chlorbaryum gefällt. Sofort fiel in dichten Flocken ein unlösliches Salz heraus, das nach längerem Stehen abfiltrirt, gewaschen und mit Salzsäure zerlegt wurde.

Die ausgeschiedene rein weisse krystallinische Säure wurde filtrirt, gut gewaschen und mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt. Wir erhielten sie so in schönen langen büschelförmig gruppirten Nadeln, die einen Schmelzpunkt von 216° — 217° zeigten und kein Krystallwasser enthielten.

Die Analyse der bei 120° getrockneten Substanz ergab:

0.3148 Grm. Substanz gaben 0.9090 Grm. Kohlensäure und
0.1410 Grm. Wasser,

In Procenten:

C 78.75
H 4.98

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel $C_{13}H_{10}O_2$ welche verlangt:

C 78.78
H 5.05

Beim Erhitzen mit Ätzkalk erhält man reichlich Diphenyl. Schmelzpunkt, Zusammensetzung, Eigenschaften und Reactionen charakterisiren den Körper unzweifelhaft als *p*-Diphenylcarbonsäure.

Aus dem Filtrate vom *p*-diphenylcarbonsauren Baryum wurde durch Salzsäure die zweite Säure, welche im leicht löslichen Baryumsalze enthalten war, flockig krystallinisch ausgefällt, ebenfalls vollkommen ausgewaschen und wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt.

Man erhielt sie so in blendend weissen blättchenförmigen Krystallen, die ebenfalls kein Krystallwasser enthielten und einen Schmelzpunkt von 160° — 161° besaßen.

Die Analyse zeigte, dass diese Verbindung isomer mit der früher beschriebenen *p*-Diphenylcarbonsäure sei. Beim Erhitzen mit Kalk lieferte sie in grossen Mengen Diphenyl. Da sie nun unzweifelhaft auch eine Diphenylcarbonsäure ist, aber, wie schon

erwähnt, bestimmt von der Parasäure verschieden, aber auch nicht identisch mit der von Fittig und Ostermayer beschriebenen Orthosäure sein kann, so muss sie als die dritte der möglichen Monocarbonsäuren des Diphenyls, als Metasäure angesprochen werden. Diese Säure ist in freiem Zustande noch nicht eigentlich bekannt. Schmidt und Schultz¹ erhielten bei der Oxydation von Isodiphenylbenzol neben Benzoësäure, Terephtalsäure und der bekannten *p*-Diphenylcarbonsäure eine neue Säure in sehr geringer Menge (0.4 Grm.), welche aus verdünntem Alkohol in kleinen glänzenden Blättchen krystallisirte, bei 160° schmolz, beim Erhitzen mit Kalk Diphenyl lieferte und ein Barytsalz gab, dessen Baryumgehalt auf die Formel C₁₃H₁₀O₂ für die Säure schliessen liess. Mit dieser Säure nun kann unsere eben beschriebene wohl als identisch angesehen werden.

Die Säure ist leicht löslich in Äther, Benzol, Xylol, Ligroïn und Eisessig, schwer löslich in Wasser. Die wässrige Lösung wird von Bleizucker weiss gefällt. In dieser Beziehung verhält sie sich der Parasäure ganz gleich.

Im Nachfolgenden geben wir zur Bestätigung einige analytische Daten.

Freie Säure. 0.2962 Grm. der bei 120° getrockneten Säure gaben 0.8530 Grm. Kohlensäure und 0.1335 Grm. Wasser.

In Proc. gefunden	C ₁₃ H ₁₀ O ₂
C 78.54	78.78
H 5.01	5.05

Äthyläther. Man löst die Säure in Alkohol und leitet salzsaures Gas bis zur Sättigung ein. Dann erwärmt man vorsichtig am Wasserbade und fällt mit Wasser im Überschusse. Die Flüssigkeit trübt sich milchig von ausgeschiedenen Öltröpfchen. Man fügt nun Sodalösung genau bis zur neutralen Reaction hinzu und zieht mit Äther aus. Nach dem Verjagen des Äthers bleibt ein dicker Syrup, der zuerst über Schwefelsäure getrocknet, dann destillirt wird. Das *m*-Diphenylcarbonsaure Äthyl siedet bei ziemlich hoher Temperatur. Eine genaue Siedepunktbestimmung

¹ Annal. d. Chem. Bd. 203. pag. 132.

wurde durch einen Zufall, der das Thermometer während der Destillation unbrauchbar machte, unmöglich gemacht. Gegen das Ende der Destillation zeigte sich im Retortenhalse eine schwache Trübung, wahrscheinlich von einer Spur Wasser herrührend, das in Folge einer geringfügigen Zersetzung der Substanz aufgetreten war. In der Retorte blieb eine geringe Menge bräunlichen Rückstandes. Die Substanz ist ein farbloses dickliches Öl, das auch nach wochenlangem Stehen über Schwefelsäure nicht krystallisirt und ergab bei der Analyse folgende Werthe:

0·2220 Grm. Substanz gaben 0·6468 Grm. CO₂ und
0·1283 Grm. H₂O.

In Procenten:

	Gefunden	<u>C₁₃H₁₄O₂</u>
C	79·46	79·64
H	6·42	6·19

Baryumsalz, dargestellt durch Kochen der freien Säure mit Baryumcarbonat, Filtriren und Einengen des Filtrats am Wasserbade. Es krystallisirt in zu Büscheln vereinigten Nadeln, die lufttrocken 3¹/₂ Mol.¹ Krystallwasser enthalten, das bei 180° vollkommen entweicht.

0·3493 Grm. lufttrockener Substanz gaben 0·0373 Grm. Wasser.

0·3120 Grm. getrockneter Substanz gaben 0·1370 Grm. Baryumsulfat.

In Procenten:

	Gefunden	Berechnet für <u>(C₁₃H₉O₂)₂Ba + 3¹/₂H₂O</u>
H ₂ O	10·68	10·61
	Gefunden	Berechnet für <u>(C₁₃H₉O₂)₂Ba</u>
Ba	25·81	25·80

Calciumsalz, wie das Baryumsalz dargestellt, scheidet sich beim Eindampfen in Häuten aus, die nach dem Zerreiben ein

¹ Schmidt und Schultz geben den Krystallwassergehalt ihres Baryumsalzes mit 4¹/₂ Mol. an. Die Ursache dieser Differenz konnten wir nicht ermitteln und bemerken nur, dass unser Salz 4 bis 5 Tage auf Filtrirpapier an der Luft gelegen hatte.

weisses Pulver geben. Es enthält lufttrocken noch 3 Mol. Wasser, die bei 200° fortgehen.

0.3035 Grm. lufttrockener Substanz gaben 0.0345 Grm. Wasser.
 0.2690 Grm. getrockneter Substanz gaben 0.0845 Grm. Calciumsulfat.

In Procenten:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{13}H_9O_2)_2Ca + 3H_2O$
H ₂ O	11.36	11.07
	Gefunden	Berechnet für $(C_{13}H_9O_2)_2.Ca$
Ca	9.23	9.21

Kupfersalz aus dem unten zu beschreibenden Natronsalze mittelst Kupfersulfat gefällt, ist ein hell grünlichblauer flockiger Niederschlag, der beim Kochen mit Wasser sich zusammenballt und eine schöne smaragdgrüne Farbe annimmt.

Silbersalz, weisser flockiger, nicht sehr lichtempfindlicher Niederschlag.

Ammonsalz. Dieses Salz ist in freiem Zustande nicht darstellbar. Sättigt man die freie Säure mit Ammoniak und verjagt den Überschuss des letzteren durch Erwärmen oder auch durch längeres Stehen bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure oder an der Luft, so krystallisirt eine Substanz aus, die sich nach allen Eigenschaften wieder als freie Säure documentirt (Schwerlöslichkeit in Wasser, Krystallform, Schmelzpunkt). Dieses Verhalten ist charakteristisch für die geringe Energie, welche die Säure zeigt,¹ wenn es sich um Verbindung derselben mit Basen handelt.

Natriumsalz. Zur Darstellung trägt man in eine Lösung von reinem kohlensaurem Natron die gepulverte freie Säure ein, solange sich letztere unter Kohlensäureentwicklung auflöst, setzt dann noch einen kleinen Überschuss der Säure zu, erwärmt und schüttelt nach dem Erkalten mit Äther. Die vom Äther getrennte

¹ Die Parasäure verhält sich dem Ammoniak gegenüber vollkommen gleich wie die Metasäure. Besondere Versuche haben uns hierüber unzweifelhaft belehrt.

wässrige Lösung des Natronsalzes wird auf dem Wasserbade eingedampft, bis das Ganze breiartig wird, dann stehen gelassen. Es stellt eine undeutlich krystallinische, in Wasser sehr lösliche Masse dar, lufttrocken zerrieben ein weisses Pulver, das nach zweitägigem Liegen noch 2 Mol. Krystallwasser enthält. Diese entweichen bei 130°; dabei färbt sich das Salz jedoch schon schwach gelblich.

0·3008 Grm. lufttrockener Substanz gaben 0·0238 Grm. Wasser.

0·2770 Grm. getrockneter Substanz gaben 0·0938 Grm. Natriumsulfat.

In Procenten:

	<u>Gefunden</u>	Berechnet für <u>$C_{13}H_9NaO_2 + 2H_2O$</u>
H ₂ O	7·91	7·56
	<u>Gefunden</u>	Berechnet für <u>$C_{13}H_9NaO_2$</u>
Na	10·97	10·45

Bei dieser Gelegenheit müssen wir ein eigenthümliches Verhalten des Natronsalzes hervorheben.

Schüttelt man die wässrige Lösung desselben mit Äther, so nimmt derselbe kleine Mengen der freien Säure auf; das Natronsalz wird also theilweise zersetzt¹. Wir haben den Versuch öfter wiederholt und 6-, 8 bis 10mal dieselbe Salzlösung mit stets neuen Mengen von Äther geschüttelt, stets beobachteten wir, dass letzterer nach dem Verdampfen kleine Mengen der freien Säure hinterliess. Der Äther war ganz rein, ja speciell für diesen Versuch früher noch mit Kalilauge und Wasser gewaschen worden. Um uns zu überzeugen, wie weit diese Säureentziehung durch Äther getrieben werden kann, haben wir eine kleine Quantität des Natronsalzes (circa 0·5 Grm. in etwa 10 CC. Wasser gelöst) 40mal mit kleinen Mengen von Äther (6—8 CC.) ausgeschüttelt. Derselbe nahm beiläufig 25 Proc. vom Gewichte des Salzes an freier Säure auf. Je länger das Ausschütteln fortgesetzt wurde, desto schwieriger trennte sich der Äther von der wässrigen Flüssigkeit

¹ Dies ist wohl auch der Grund, warum unsere Natriumbestimmung etwas zu hoch ausfiel.

und man musste bei den letzten Ausschüttelungen stundenlang warten, bis dies geschehen war. Aus diesem Grunde und weil bei noch weiter fortgesetztem Ausschütteln der Äther nur mehr minimalste Quantitäten von Rückstand beim Verdunsten hinterliess, wurde der Versuch endlich abgebrochen. — Wir bemerken, dass wir auch mit dem Natronsalze der Para-Diphenylcarbonsäure denselben Versuch ausgeführt haben und dass dieses sich ganz genau gleich wie das Salz der Metasäure verhielt. In beiden Fällen reagirte die ursprünglich neutrale Salzlösung nach dem öfteren Ausschütteln begreiflicherweise stark alkalisch.

Vor längerer Zeit schon hat der Eine von uns in Gemeinschaft mit M. v. Schmidt¹ die Beobachtung gemacht, dass sich einer Lösung von protokatechusaurem Baryum durch Äther freie Protokatechusäure entziehen lasse. Diese letztere Thatsache konnte vielleicht so erklärt werden, dass man die Bildung basischer Salze annahm, welche durch die Anwesenheit der zwei Hydroxyle erklärlich war.

Im vorliegenden Falle ist aber dieser Erklärungsgrund nicht zutreffend und ein anderer schwer zu finden. Man könnte vielleicht annehmen, dass das Salz sich in der wässerigen Lösung zum Theile dissociirt habe, dass der Äther dann die geringe Menge freier Säure aufnimmt, weil sie darin leichter löslich als in Wasser ist, dass dann wieder geringe Dissociation eintritt u. s. f., bis endlich die Menge des gebildeten Ätznatrons die Dissociation nahezu zum Stillstande bringt, respective die freiwerdende Säure sofort wieder bindet, so dass der Äther nichts mehr aufnehmen kann. Versuche in dieser Richtung mit verschiedenen Salzen organischer Säuren, zunächst, der Einfachheit halber, solcher, die sich in Äther oder ähnlichen indifferenten mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmitteln lösen, müssten darüber Aufklärung geben, ob und inwieweit dieses Verhalten ein allgemeines ist und ob irgend welche Gesetzmässigkeiten dabei constatirt werden können. Der Gegenstand soll gelegentlich näher untersucht werden.

Erhitzt man die *m*-Diphenylcarbonsäure mit Ätzkalk, so destillirt ein röthlich gefärbtes, alsbald erstarrendes Öl über. Nach

¹ Sitzber. d. Wiener Akad. Aprilheft 1879, pag. 640.

dem Umkrystallisiren aus Alkohol, Entfärben und Sublimiren erschien die Substanz in farblosen flimmernden Blättchen und zeigte den Geruch und alle Eigenschaften des Diphenyls. Schmelzpunkt 70.5° .

Erwärmt man die Säure mit dem gewöhnlichen Oxydationsgemische von Kaliumchromat, Schwefelsäure und Wasser am Rückflusskühler durch mehrere Tage, so erhält man als Endproduct eine Substanz, die nach dem passenden Reinigen sich als Isophthalsäure erwies. In kaltem Wasser sehr schwer löslich, krystallisirte sie aus siedendem in langen feinen Nadeln, die bei 300° noch nicht, am Platinblech einen Moment vor der Verflüchtigung schmolzen und ein in Wasser leicht lösliches Barytsalz gaben.

Wir bemerken noch, dass die ursprünglich erhaltene Menge von 60 Grm. des Gemisches der beiden rohen Diphenylcarbonsäuren durch die vielen Reinigungsversuche sehr verringert worden war, so dass wir von der Parasäure nur circa 7 bis 8, von der Metasäure 12 bis 15 Grm. vollkommen rein gewinnen konnten.

Endlich sei auch erwähnt, dass unter Umständen die einmalige Trennung durch die Baryumsalze nicht ausreicht, um ganz reine Verbindungen zu erhalten, sondern dass das Überführen in die Salze und Wiederabscheiden daraus auch 2—3mal ausgeführt werden muss.

Die bei der Destillation zuletzt übergehenden Partien der in Benzol löslichen Bestandtheile von (A) (pag. 9), die bräunlich zäh, harzartig waren, wurden, wie schon oben erwähnt, gesondert verarbeitet. Man löste in überschüssigem Na_2CO_3 durch ganz gelindes Erwärmen und schüttelte mit Äther aus. In der wässrigen Lösung blieben die Säuren, die, mittelst HCl abgeschieden, mit verdünntem NH_3 behandelt (wobei eine kleine Menge ungelöst blieb, die abfiltrirt wurde) und mit Hilfe der Ba-Salze getrennt wurden. Im Wesentlichen waren die beiden schon beschriebenen Diphenylcarbonsäuren vorhanden, die beim Erhitzen mit CaO reichlich Diphenyl lieferten (Schmelzpunkt 70.5°), aber ausserdem noch eine Substanz, welche sowohl die Meta- als die Parasäure verunreinigte und die Schmelzpunkte nicht mehr scharf

erkennen liess, weil zum Theil Verkohlung eintrat. Von einer Isolirung konnte wegen der geringen Menge keine Rede sein.

Das von Ammoniak ungelöste krystallinische Pulver, circa 150 Mgrm., wurde gewaschen, bei 120° C. getrocknet und analysirt. (Schmelzpunkt 206°—210° C.)

0·1370 Grm. Substanz gaben 0·4150 Grm. CO₂ und
0·0673 Grm. H₂O.

In Procenten:

C 82·55
H 5·38

Nach dieser Zusammensetzung könnte man vermuthen, der Körper sei ein Anhydrid einer Diphenylcarbonsäure C₂₆H₁₈O₃, welches verlangt C . . 82·54, H . . 4·76 Proc. Aber die Eigenschaften desselben stimmen nicht mit dieser Voraussetzung, denn er löst sich zwar in Kalilauge auf, aber auch nach längerem Kochen damit wird er durch verdünnte Säuren unverändert wieder gefällt.

Das, was aus der, überschüssige Soda enthaltenden Lösung von Äther aufgenommen wurde, wurde nach dem Verjagen des Äthers mit concentrirter Kalilauge am Rückflusskühler gekocht (um etwa vorhandene wirkliche Anhydride in die respectiven Kalisalze zu verwandeln), dann mit Wasserdämpfen destillirt. Es ging etwas Diphenyl über (Geruch, Schmelzpunkt nach dem Sublimiren 70°—71°). Nach dem Erkalten wurde wieder mit Äther geschüttelt; dieser nahm aus der kalischen Flüssigkeit mehrere Substanzen auf, von denen eine aus Alkohol und Eisessig krystallisirt erhalten werden konnte, während die anderen schmierig blieben.

Diese Substanz zeigt einen Schmelzpunkt von 187° C., und die Analyse, die freilich nur mit 115 Mgrm. gemacht werden musste, deutet auf einen Kohlenwasserstoff (vielleicht das dem Benzerythren und Triphenylbenzol isomere Di-Diphenyl), der allerdings noch mit geringen Mengen eines sauerstoffhaltigen Körpers verunreinigt sein musste. Sowohl dieser Kohlenwasserstoff als auch das Diphenyl entstehen in so geringen Mengen wohl nur als Nebenproducte bei der Destillation der Dicarbonsäuren für sich.

Aus der wieder angesäuerten kalischen Flüssigkeit nimmt Ather nur etwas schmierige Substanz, keine Diphenylcarbonsäuren mehr auf, so dass auf die Abwesenheit von Anhydriden im ursprünglichen Producte geschlossen werden kann.

Es ist früher gesagt worden, dass die letzten Benzolaukochungen von (B) getrennt verarbeitet wurden. Sie enthalten grösstentheils schmierige Producte und nur durch Sublimation konnten daraus ganz kleine Mengen Diphenylcarbonsäuren erhalten werden.

Der bräunlich gelbe Körper, der aus (A) neben den Diphenylcarbonsäuren gewonnen wurde und der, wenn frei von letzteren, in Benzol unlöslich ist, wurde in verdünntem Alkohol gelöst und durch Wasser gefällt. Filtrirt, gewaschen und getrocknet stellt er ein amorphes, zerriebenes Eisenoxyd ähnliches Pulver dar, aus dem vergeblich versucht wurde, irgend welche krystallisirte Derivate zu erhalten. Nur beim vorsichtigen Erhitzen für sich sublimirt eine geringe Quantität eines krystallinischen Körpers ab, der schwach saure Natur zeigte und sich in Ammoniak löste.

Chlorbaryum gab in dieser Lösung kaum eine Trübung und nach dem Filtriren fällte Salzsäure einen im Äusseren dem Aluminiumhydroxyd zum Verwechseln ähnlichen gelatinösen, weissen Niederschlag, der nach dem Waschen und Trocknen, über 300° erhitzt, noch nicht schmolz, sondern nur etwas gelb wurde. Seine Menge betrug wenige Milligramme. Die Hauptmenge des gelben Körpers verkohlte. Die Analyse des letzteren gab im Mittel C...70·2 und H...3·5 Proc. Daraus eine Formel zu berechnen halten wir für unstatthaft. Nur dass er im Grossen und Ganzen als ein Reductions-, respective Condensationsproduct der Benzoësäure angesprochen werden kann, ist aus den Zahlen ersichtlich.

Der Rückstand (B), aus welchem die Diphenylcarbonsäuren sowie der vorhin beschriebene Körper entfernt worden waren, wurde nun mit Eisessig wiederholt ausgekocht. Es löste sich die Hauptmenge auf und wurde nach dem Abdestilliren des Lösungs-

mittels und Trocknen des Rückstandes als braungelbe, amorphe Masse erhalten. Das von Essigsäure Ungelöste, ein schwarzbraunes Pulver, bezeichnen wir mit (C).

Die in Essigsäure gelöste Substanz wurde mit Wasser zur Entfernung der letzten Spuren Essigsäure gekocht und dabei zeigte es sich, dass ein kleiner Theil von Wasser aufgenommen wurde, der nach dem Auskühlen gelblich flockig herausfiel. Diese Flocken wurden gesammelt, gewaschen, bei 140° getrocknet und analysirt. Man erhielt C. . . 69·9 und H. . . 4·1 Proc. Die Substanz nähert sich also in ihrer Zusammensetzung dem gelblichbraunen früher beschriebenen Körper und ist wohl auch als ein Condensationsproduct anzusprechen.¹

Der in Wasser unlösliche Rückstand von der Eisessigbehandlung wurde ebenfalls bei 140° getrocknet und analysirt. Zwei gut übereinstimmende Analysen gaben im Mittel C. . . 77·35 und H. . . 4·27 Proc.

Er ist daher, wie die anderen amorphen Körper, ein Condensationsproduct. Seine Menge ist ziemlich beträchtlich und nächst der Paraoxybenzoëssäure tritt er in relativ grösster Menge als Reactionsproduct auf. Krystallisirte Derivate konnten daraus nicht erhalten werden. Beim Versuche, durch Erhitzen für sich ein krystallinisches Sublimat zu erhalten, verkohlte er fast vollständig.

Der in Eisessig ganz unlösliche Rückstand (C) löst sich nur in Alkalien. Er wurde in Ammoniak aufgenommen, worin er sich ganz klar mit braunschwarzer Farbe löst, und durch Salzsäure wieder gefällt, filtrirt, gewaschen und getrocknet. Er stellt so ein fast schwarzes Pulver dar, das bei der Analyse folgende Zahlen gab:

¹ Versucht man den Körper zu sublimiren, so erhält man eine gewisse Menge von krystallinischem Sublimat, das schwach saure Eigenschaften zeigte und sich in Ammoniak löste. Durch Chlorbaryum konnte aus dieser Lösung ein schwerlösliches Barytsalz gefällt werden, während ein anderes in Lösung blieb. Aber die Säuren aus den zwei Barytsalzen zeigten nicht die Schmelzpunkte der erwarteten Diphenylcarbonsäuren. Die Säure aus dem schwerlöslichen Salze schmolz bei 214—220°, die aus dem leicht löslichen bei 243—248°. Jedenfalls war also hier eine andere Säure mit vorhanden, aber die kleinen Mengen machten eine Trennung unmöglich.

0·3732 Grm. bei 140° getrockneter Substanz gaben 1·0715 Grm. CO₂ und 0·1329 Grm. Wasser.

C 78·30

H 3·96

Man kann denselben daher ebenfalls als ein Condensationsproduct ansehen.

Es mag noch erwähnt werden, dass alle hier beschriebenen amorphen Substanzen auch der Destillation mit Zinkstaub unterworfen wurden. Das Resultat war aber stets ganz unbefriedigend. Das Destillat war schwach nach Diphenyl riechend, ölig, braun, der Menge nach sehr gering. Die Substanzen blähten sich in ganz merkwürdiger Weise auf und verkohlten grösstentheils.

Stellt man die im Vorstehenden mitgetheilten Thatsachen übersichtlich zusammen, so ergibt sich, dass die Kalischmelze viel complicirter verläuft, als die Natronschmelze. Über die letztere haben wir schon ausführlich mehrfach berichtet.

In der Kalischmelze tritt zunächst directe Oxydation (Hydroxylyrirung) ein (Bildung der Oxybenzoësäuren), dann Hydroxylyrirung mit Carboxylyrirung (α -Oxyisophtalsäure), während zugleich Reduction und Condensation statthat, wie die Diphenylcarbon-säuren und die amorphen, gelb bis braun gefärbten Producte darthun. Wir kommen vielleicht noch später auf diesen Gegenstand zurück.
