

verdünnte Säure, so scheidet sich nach einiger Zeit ein weisser Körper aus, dessen Menge sich allmählig so vermehrt, dass die ganze Flüssigkeit in einen härtlichen Brei umgewandelt wird. Um die Einwirkung möglichst durchgreifend zu machen, wurde die Masse von Zeit zu Zeit umgerührt.

Eigenthümlicher Weise zerfällt jedoch der gebildete weisse Körper bei Behandlung mit Wasser, ja schon beim längeren Stehen in der nicht mit Wasser verdünnten Flüssigkeit, er löst sich vollkommen und leicht auf und scheidet sich beim längeren Stehen nicht wieder ab. Concentrirt man die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit auf dem Wasserbade, so entweicht Brenztraubensäure, ausserdem macht sich in untergeordneter Weise der Geruch nach  $H_2S$  geltend. Um die Zusammensetzung des direkt ausgeschiedenen, weissen Körpers zu erfahren, benutzte ich seine Eigenschaft in kaltem Aether schwer löslich zu sein, zur Reinigung. Derselbe wurde auf ein Filter gegeben, mit Aether gewaschen, durch Ausbreiten auf einem porösen Teller getrocknet und in den Exsiccator gebracht. Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

C = 37.19 pCt.	H = 4.08 pCt.	S = 16.49 pCt.
C = 37.50 -	H = 4.39 -	—
C = verloren	H = 4.37 -	—

woraus sich die Formel  $C_6 H_8 SO_5 = C_3 H_4 O_3 + C_3 H_4 O_2 S$  berechnet.

Dieser Körper beginnt bei  $87^\circ$  unter Zersetzung zu schmelzen. Erwärmt man ihn, so schmilzt er zu einer vorübergehend röthlich-violetten Masse und es macht sich der stechende Geruch nach Brenztraubensäure geltend. Eine in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche Substanz, wahrscheinlich die oben beschriebene, bleibt zurück.

Da durch eingetretene Ferien die Arbeiten für längere Zeit unterbrochen sind, so muss ich mich einstweilen mit diesen dürftigen Angaben begnügen.

Bonn, 12. Februar 1876.

# **117. Alexis Brückner: Oxydation des Isoxylols (aus Steinkohlentheeröl) durch verdünnte Salpetersäure zu Metatoluylsäure.**

(Eingegangen am 15. März.)

Käufliches Xylol (aus Steinkohlentheeröl) vom Siedepunkt  $138$  bis  $141^\circ$  wurde zunächst mit verdünnter Salpetersäure (1 Vol. Salpetersäure, 3 Vol. Wasser) längere Zeit im Kolben mit Steigrohr

erhitzt, darauf der Kolbeninhalt mit Wasser verdünnt und der unangegriffen gebliebene Kohlenwasserstoff im Dampfströme abdestillirt. Es genügt jetzt zur nöthigen Reindarstellung des Isoxylois einfaches Ausschütteln des Destillats mit Ammonflüssigkeit, Nachwaschen mit Wasser und Trennung des Kohlenwasserstoffs von der wässerigen Schicht mittelst eines Scheidetrichters. Der so gereinigte Kohlenwasserstoff wurde in geschlossenen Röhren in kleinen Portionen (5—10 Grm.) mit verdünnter Salpetersäure auf 130—150° ein oder zwei Tage erhitzt. Unter diesen Bedingungen geht die Oxydation des durch blosses Kochen mit verdünnter Salpetersäure nicht oxydirbaren Metaxylois leicht und sehr vollständig von Statten. Nimmt man 1 Vol. Salpetersäure und 1 Vol. H<sub>2</sub>O, so erhält man neben wenig Metatoluylsäure viel Isophtalsäure, wählt man das Verhältniss 1 Säure zu 2 Wasser, so erhält man ungefähr gleiche Mengen beider Säuren. Mit noch stärkerer Verdünnung sollen erst Versuche angestellten werden.

Nach dem Oeffnen der Röhren, in denen sich starker Druck zeigte, wurde das darin ausgeschiedene Säuregemenge abfiltrirt und mit Wasserdämpfen destillirt. Das wässerige Destillat, in dem die Metatoluylsäure sich allein in Lösung befand, wurde durch Kochen mit Bariumcarbonat in das Barytsalz übergeführt und das Filtrat auf ein sehr kleines Volumen gebracht. Die durch Salzsäure ausgeschiedene Metatoluylsäure filtrirt man, wäscht mit nicht zu grossen Mengen Wasser aus und krystallisirt aus Wasser um. Sie scheidet sich beim raschen Erkalten der Lösung in der Regel in langen, feinen Nadeln ab, aus sehr verdünnter Lösung beim freiwilligen Verdunsten über Schwefelsäure in klaren, gut ausgebildeten, prismatischen Krystallen vom Schmelzpunkt 105—106°. Eine Probe der Säure sublimirt, zeigte denselben Schmelzpunkt. Zur weiteren Feststellung der chemischen Natur der erhaltenen Säure wurde dieselbe mit einem Gemisch von Kaliumbichromat und Schwefelsäure oxydirt<sup>1)</sup>. Die nach der sehr glatt verlaufenen Oxydation erhaltene Säure war fast unlöslich in kaltem, schwer löslich in heissem Wasser, woraus sie in feinen Nadeln sich ausschied; sie schmolz noch nicht bei 296° und ihr leicht lösliches Bariumsalz krystallisirte in sternförmig vereinten Prismen. Alle diese Eigenschaften lassen keinen Zweifel über die Natur des entstandenen Oxydationsproduktes (Meta (oder Iso-) phtalsäure) und liefern mithin den stricten Beweis für die Thatsache, dass Isoxyloil unter Anwendung von Druck durch verdünnte Salpetersäure mit Leichtigkeit in die entsprechende einbasische Säure (Metatoluylsäure) übergeführt werden kann. Es ist meine Absicht, auf diesem Wege grössere Mengen von Metatoluylsäure darzustellen, um die Substitutionsderivate

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 168, 253.

dieser Säure näher zu untersuchen und mit den von mir von der Paratoluylsäure aus dargestellten<sup>1)</sup> und noch darzustellenden zu vergleichen.

Göttingen, Universitätslaboratorium, März 1876.

### 118. Alexis Brückner: Monobromparatoluylsäure aus Paratoluylsäure und Brom.

(Eingegangen am 15. März.)

Die Einführung von Brom in die Benzolgruppe der Paratoluylsäure gelingt leicht, wenn man in stark überschüssiges, trockenes Brom trockne Paratoluylsäure einträgt, circa 12 Stunden stehen und das überschüssige Brom in der Kälte verdunsten lässt. Die zurückbleibende Säure wird zur Entfernung von etwa noch vorhandener Toluylsäure einige Zeit mit Wasser gekocht und dann aus Wasser oder Alkohol umkrystallisirt. Sie ist in kaltem Wasser so gut wie unlöslich, schwer löslich in heissem, aus welchem sie in kleinen Nadeln krystallisirt. Aus Alkohol, in dem sie leicht löslich ist, krystallisirt sie ebenfalls in feinen, büschelförmig vereinten Nadeln. Sehr schöne Krystallisationen erhält man aus einer Lösung der Säure in wässrigem Alkohol. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 204°. Sie sublimirt in feinen Blättern.

Das in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem viel leichter lösliche Bariumsalz krystallisirt in feinen Nadeln von der Zusammensetzung



nach einer Wasser- und Bariumbestimmung der Verbindung:

	Theorie.	Versuch.
4 H <sub>2</sub> O	11.30	11.38
Ba	24.25	24.09
(wasserfreies Salz.)		

Alle hier angeführten Eigenschaften der aus Brom und reiner Paratoluylsäure gewonnenen Monobromsäure beweisen klar, dass diese Säure identisch ist mit der von Jannasch und Dickmann<sup>2)</sup> durch Oxydation des krystallisirten Bromparaxylols dargestellten Monobromparatoluylsäure.

Göttingen, Universitätslaboratorium, März 1876.

<sup>1)</sup> Diese Ber. VIII, 1678.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 171, 83