

nur das Leukoprodukt des Farbstoffs entsteht, welches sich erst mit Hülfe des Luftsauerstoffs zum Farbstoff oxydirt, sowie ferner auch daraus, dass immer nur ein Theil des Amidoxylens (circa 30 pCt.) in den Farbstoff verwandelt wird.

Organisches Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.

209. S. Weinreich: Ueber Mono- und Dioxytoluylsäuren.

(Eingegangen am 29. März.)

Für die Gewinnung der in der Ueberschrift genannten Verbindungen war der Wunsch maassgebend, neue Ausgangsmaterialien für die Synthese methylierter Oxyanthrachinone darzustellen.

Die Monoxytoluylsäure ist bereits von Flesch¹⁾ aus Thiocumol erhalten worden. Ich ging vom *p*-Toluidin aus, das ich nach Sandmeyer²⁾ in *p*-Toluylsäurenitril überführte. Aus 50 g Toluidin wurden 35–40 g Nitril gewonnen, welches durch dreiviertelstündiges Erhitzen mit Schwefelsäure zu *p*-Toluylsäure verseift wurde. Die Ausbeute an Säure betrug ca. 60 pCt. des angewandten Toluidins. Zur Reinigung der Säure wird diese in kohlensaurem Natron gelöst, mit Salzsäure gefällt und aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt. Zum Zweck des Sulfurirens wird sie mit der vierfachen Menge concentrirter Schwefelsäure 10–12 Stunden auf 150–160° im Oelbade erhitzt. Bei höherer Temperatur geht der Process rascher, doch tritt leicht Verkohlung ein. Durch Uebersättigen mit Baryumcarbonat wurde die überschüssige Schwefelsäure abgestumpft und die Sulfosäure in ihr Baryumsalz übergeführt. Das Baryumsalz ist in Wasser leicht löslich und kann durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus dieser gereinigt werden. Das Kalisalz der Toluylsulfosäure wurde mit der vierfachen Menge Kalihydrat verschmolzen. Nach Beendigung des Schmelzprocesses und nach Ansäuern der wässerigen Lösung der Schmelze wird die gebildete Oxytoluylsäure mit Wasserdämpfen übergetrieben, wodurch sie auch von etwa entstandener Terephthalsäure getrennt wird. Die Säure sublimirt in schönen Nadeln, die schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist und Aether sind und sich wenig in Benzol und Petroläther lösen. Die Analyse der sublimirten bei 206–207° schmelzenden Säure:

¹⁾ Diese Berichte VI, 480.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 2563.

Gefunden		Ber. für $\text{C}_6\text{H}_3\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{OH} \\ \text{COOH} \end{matrix}$
C	63.53	63.13 pCt.
H	5.11	5.26 „

sowie die angegebenen Eigenschaften, zeigen, dass diese Säure Oxytoluylsäure und mit der von Fleisch dargestellten identisch ist. Zu der Dioxytoluylsäure versuchte ich unter Einhaltung derselben Bedingungen zu gelangen, unter denen Barth und Senhofer¹⁾ die symmetrische Dioxybenzoësäure gewannen. Zu diesem Zwecke wurde Para-toluylsäure mit krystallisirter Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid in zugeschmolzenem Rohr auf 250° erhitzt. Der Druck im Rohr ist ziemlich stark und nach dem Oeffnen entweicht schweflige Säure. Das Reactionsproduct, welches eine dunkelrothe, dickflüssige Masse darstellt, wurde in Wasser gelöst und mit Baryumcarbonat gekocht. Das im wässrigen Filtrat befindliche Baryumsalz scheidet sich beim Concentriren der Lösung in Krystallen ab, die mehrmals aus Wasser umkrystallisirt wurden. Sie sind wasserhaltig und verlieren ihr Krystallwasser bei 120°.

Gefunden		Ber. für $\left(\text{C}_6\text{H}_2\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{SO}_3 \\ \text{SO}_3 \\ \text{COOH} \end{matrix}\right) \text{Ba} + 5\text{H}_2\text{O}$
H_2O -Verlust	16.93	17.11 pCt.
in entwässertem Salze:		
Gefunden		Ber. für $\left(\text{C}_6\text{H}_2\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{SO}_3 \\ \text{SO}_3 \\ \text{COOH} \end{matrix}\right) \text{Ba}$
Ba	31.80	31.44 pCt.

Das Salz ist demnach das saure Baryumsalz der Toluyldisulfosäure. Für die Kalischmelze wurde das Baryumsalz in das Kalisalz übergeführt und dann mit der vierfachen Menge Kalihydrat verschmolzen. Die am Anfang des Schmelzens auftretende Rothfärbung geht zuerst in hellgelb über, zum Schluss der Reaction wird die Schmelze tief dunkelroth. Beim Ausschütteln der in Wasser gelösten und angesäuerten Schmelze mit Aether, gehen neben der Säure auch harzige Producte in den Aether über. Die Säure sublimirt bereits bei ziemlich niedriger Temperatur in farblosen Nadeln und kann in dieser Weise gereinigt werden. Da man hierbei aber zu grosse Verluste erleidet, so wurde die Säure in sehr wenig Alkohol gelöst und diese Lösung mit kochendem Toluol versetzt. Hierbei bleiben die harzigen Verunreinigungen ungelöst zurück, während die Säure in das Toluol überging und nach dem Verdampfen des Letzteren zurückbleibt. Dieses

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 159, S. 217.

Product ist noch immer etwas gelblich gefärbt, nach Umkrystallisiren desselben aus Petroläther erhält man die Substanz analysenrein:

Gefunden		Ber. für C_6H_2 $\begin{matrix} \diagup CH_3 \\ OH \\ OH \\ \diagdown COOH \end{matrix}$
C	57.37	56.84 pCt.
H	4.75	4.76 »

Der Schmelzpunkt der Dioxyparatoluylsäure liegt bei 175—176°. Sie ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwer löslich in Toluol, Benzol, Petroläther.

Organisches Labor. der techn. Hochschule zu Berlin.

210. Wilh. Muthmann: Zur Frage der Silberoxydulverbindungen.

(Eingegangen am 18. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Es ist in letzter Zeit mehrfach die Behauptung aufgestellt worden, dass die sogenannten Silberoxydulverbindungen nicht existiren und dass diejenigen Körper, welche Wöhler, von Bibra und Andere für Ag_2O hielten, nichts als Gemische von Oxydverbindungen und Metall waren. So wies Pillitz¹⁾ durch eine sehr sorgfältig ausgeführte Untersuchung nach, dass beim Behandeln von Silberoxydverbindungen mit Stannosaten, Antimoniten und Arseniten in der That nur ein solches Gemenge entsteht; auch Spencer B. Newbury²⁾ gelangte zu dem gleichen Resultate, als er versuchte, nach den von Cavallier, Witzlar und Wöhler angegebenen Methoden, Oxydulverbindungen zu erhalten. Dagegen behauptet v. d. Pforten³⁾, dass durch Reduction alkalischer Silberlösungen eine niedere Oxydationsstufe zu erhalten sei, doch sind nähere Angaben von dieser Seite noch abzuwarten.

Ich hatte nun Gelegenheit, einige Beobachtungen zu machen, welche zur Lösung dieser Frage beizutragen geeignet sind, und die ich im Folgenden mittheilen möchte.

¹⁾ Zeitschr. für analyt. Chemie 21, 27 und 496.

²⁾ Americ. chem. Journ. 8, 196.

³⁾ Diese Berichte XVIII, 1407.