©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Innsbruck.

3. Über die Producte der Oxydation der Toluolsulfosäure durch schmelzendes Kali.

Von **L. Barth.**

Erhitzt man toluolsulfosaures Kali mit überschüssigem Kalihydrat bis zum Schmelzen des letzteren, so beobachtet man nach einiger Zeit in der Schmelze vereinzelte dunklere Punkte und Flecken, die sich rasch vermehren. Wenn man in diesem Stadium den Proceß unterbricht, und die mit Schwefelsäure übersättigte Masse mit Äther auszieht, so hinterläßt derselbe nach dem Verdunsten eine dunkelbraune ölige Masse, in der nach einigen Stunden sich Krystallansätze zeigen. Destillirt man diese Masse für sich, so erhält man ein ziemlich farbloses Öl vom Geruche des Phenols, das mit Eisenchlorid eine intensiv violettrothe Farbenreaction gibt. Auch in diesem Destillate bemerkt man, namentlich in den letzten Parthien, häufig Krystallansätze. Dieses Öl hielt ich für Kresol [1]), zumal der Siedepunkt desselben annähernd mit dem des Kresols übereinstimmte. Die Analysen aber zeigten, daß hier ein Gemisch vorliegen mußte.

In der That enthält das ursprüngliche Product mehrere Körper; Paraoxybenzoësäure, Salicylsäure, Kresol (wahrscheinlich in zwei isomeren Modificationen) und etwas Phenol.

Zur Trennung dieser Körper wurde folgender Weg eingeschlagen. Die ganze nach dem Abdestilliren des Äthers hinterbleibende Masse wird zunächst mehrmals mit kohlensaurem Ammon durchgeschüttelt, die ammoniakalische Lösung von dem Ungelösten getrennt

---

[1]) Annal. d. Chemie, Bd. 148, S. 35. Anmerkung.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

und bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction gekocht (wobei übrigens stets der Geruch nach Phenol auftritt), dann mit Salzsäure versetzt und mit Äther ausgeschüttelt.

Der Äther hinterläßt nach dem Verdunsten noch etwas gefärbte Krystalle, die durch Kochen mit Thierkohle und nochmaliges Umkrystallisiren vollkommen farblos erhalten werden können.

Schon mit freiem Auge ließen sich darin zwei verschiedene Formen erkennen: lange, dünne Nadeln und kürzere dicke Prismen. Eine mechanische Trennung der beiden Körper schien nicht wohl möglich, und da dieselben nach dem äußeren Ansehen in der Eisenreaction ein Gemisch von Salicylsäure und Paraoxybenzoësäure zu sein schienen, so wurde zunächst versucht, die beiden Säuren durch fractionirte Krystallisation zu trennen.

In der That bestanden die bei nochmaligem Umkrystallisiren zuerst anschießenden Krystalle fast nur aus Paraoxybenzoësäure, während die zweite und dritte Krystallisation wieder ein Gemisch beider Körper lieferte. Der Grund, warum die viel leichter lösliche Paraoxybenzoësäure dennoch zuerst auskrystallisirt, liegt offenbar darin, daß sie ihrer relativen Menge nach weit überwiegend ist.

Die zuerst erhaltenen Krystalle wurden wiederholt umkrystallisirt, und auf diese Weise ein Körper in blendend weißen, ziemlich großen Prismen erhalten, der alle Eigenschaften der Paraoxybenzoësäure besaß.

Mit Eisenchlorid gab er eine gelblichbräunliche Färbung, wurde von Metallsalzen nicht gefällt, sein Schmelzpunkt lag bei 210° Die lufttrockene Substanz gab bei 100° getrocknet 11·6 Proc. Wasser, die getrocknete bei der Verbrennung 60·8 Proc. Kohlenstoff und 4·3 Proc. Wasserstoff.

	$C_7H_6O_3$	Gefunden
C	60.9	60·8
H	4·3	4·3
	$C_7H_6O_3 + H_2O$	Gefunden
H_2O	= 11, 5	11·6

Um nun die Salicylsäure, deren Anwesenheit wegen der prachtvoll violetten Eisenreaction der später anschießenden Krystalle sehr

wahrscheinlich war, nachzuweisen, digerirte ich das ganze Gemische[1]) mit einem Überschusse von Kalkmilch, wobei, wie Gräbe gefunden hat, sich calciumsalicylsaures Calcium bildet, das wegen seiner Schwerlöslichkeit sich ausscheidet, während das unter diesen Umständen entstehende Salz der Paraoxybenzoësäure viel leichter löslich ist.

Die Masse wurde filtrirt, das auf dem Filter Gebliebene mit heißem Wasser nachgewaschen, in Salzsäure gelöst und mit Äther mehrere Male ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb ein krystallinischer Rückstand, der aus Wasser krystallisirt, zolllange, farblose, dünne Nadeln ansetzte, in ihrem äußeren Habitus vollkommen den Formen entsprechend, wie sie die Salicylsäure unter diesen Bedingungen zeigt.

Die Reaction mit Eisenchlorid und der Schmelzpunkt derselben, der bei 156° lag, ließen keinen Zweifel über die Identität derselben mit Salicylsäure. Eine Elementaranalyse konnte ich der geringen Menge des vorhandenen Materiales wegen nicht anstellen.

Das vom calciumsalicylsauren Calcium, sowie vom überschüssigen Kalk getrennte Filtrat lieferte nach dem Ansäuern und Behandeln mit Äther noch eine gewisse Menge Paraoxybenzoësäure, die nach dem Umkrystallisiren rein weiss erschien und durch Zusatz von Eisenchlorid kaum einen Stich ins Röthliche erhielt.

Die von kohlensaurem Ammon nicht gelöste dunkelgefärbte Masse, welche Kresol enthalten sollte, wurde in Kali gelöst und mit Salzsäure gefällt. Da die sich ausscheidenden Öltröpfchen nicht leicht zu vereinigen waren, wurde die Flüssigkeit ebenfalls mit Äther geschüttelt, der ätherische Auszug von der wässerigen Flüssigkeit getrennt, der Äther im Wasserbade verjagt, und der Rückstand für sich destillirt. Es ging nur gelbliches Öl vom Geruche des Phenols über, das beim Rectificiren keinen constanten Siedepunkt zeigte und mit dem seiner nicht grossen Menge wegen keine fractionirte Destillation vorgenommen werden konnte.

---

[1]) Dieses Gemisch enthält noch eine sehr geringe Menge durch Bleizucker fällbarer Substanz, die man vor dem Behandeln mit Kalkmilch entfernen kann, obwohl ihre Anwesenheit auf den Gang des Processes keinen hindernden Einfluß ausübt. Sie gibt eine bräunlichrothe Eisenreaction, aber die erhaltene Quantität gestattete keine nähere Untersuchung.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Zwei Elementaranalysen gaben Gehalte von C und H, die zwischen denen des Kresols und Phenols lagen.

Da nun das Öl seiner Entstehung nach wahrscheinlich außer Phenol zwei isomere Körper C_7H_6O enthielt, so mußte auf seine Reinigung unter diesen Umständen verzichtet werden. — Es gelang nicht die Bedingungen zu finden, unter denen das toluolsulfosaure Kali vornehmlich Kresol oder die zwei Säuren liefert. Durch sehr gelindes Erhitzen wurde das toluolsulfosaure Kali gar nicht zersetzt, und so wie Reaction eintrat, waren auch immer schon die Säuren gebildet. Dagegen konnte selbst durch sehr langes Schmelzen der ölige, nach Phenol riechende Körper nicht entfernt werden. Da nun Paraoxybenzoësäure sowohl als auch Salicylsäure beim Schmelzen mit einem großen Überschusse von Kalihydrat auch nach längerer Zeit sich nicht merklich in Phenol und Kohlensäure zersetzen, so kann das gebildete Phenol möglicher Weise einer geringen Menge von Benzol im verwendeten Toluol [1]) seinen Ursprung verdanken.

Ich werde zunächst versuchen, die zwei isomeren Toluolsulfosäuren, die sich ursprünglich bei der Behandlung von Toluol mit Schwefelsäure gebildet haben mußten, zu trennen und rein darzustellen, da bisher nur das Gemische beider als einheitlicher Körper bekannt und beschrieben war. Ich werde weiters versuchen, die Zersetzung derselben durch Kalihydrat so zu leiten, daß die Ausbeute au Kresol eine einigermaßen bedeutende wird, um die so enstandenen Körper mit den schon bekannten Kresolen vergleichen zu können.

Es wäre ferner interessant zu erfahren, ob bei Zersetzungen von mit SHO_3, Br. etc. substituirten Homologen des Benzols durch Kali unter gewissen Bedingungen neben der Einführung von OH auch eine oder mehrere Seitenketten oxydirt werden, und ob in dieser Beziehung irgend welche Gesetzmässigkeiten aufgefunden werden können [2]).

---

[1]) Das Toluol aus der chem. Fabrik von Trommsdorff in Erfurt bezogen und vor seiner Verwendung nochmals rectificirt worden.

[2]) Wurtz hat bekanntlich früher schon aus Xylol zwei isomere Phenole dargestellt und in neuester Zeit auch Pott aus Cymol auf diese Weise β—Thymol erhalten, in keinem Falle geschieht aber einer dabei sich bildenden Säure Erwähnung. Dagegen haben ebenfalls ganz vor kurzem Fittig und Hoogewerff bei der Oxydation des Mesitylensulfosauren Kali's Oxymesitylensäure erhalten, also auch die Oxydation einer Seitenkette beobachtet.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Jahr/Year: 1869

Band/Volume: 60_2

Autor(en)/Author(s): Barth Ludwig Ritter v.

Artikel/Article: 3. Über die Producte der Oxydation der Toluolsulfosäure durch schmelzendes Kali. 7-10