

erhitzt, so entsteht in sehr grossen Mengen ein Körper, welcher, nach der Zusammensetzung sowie den Eigenschaften, das gewöhnliche Amylanilin sein muss.

Das schon fertig gebildete Amylanilin (aus Salzsäure-Anilin und Amylalkohol) ging durch ein mehrstündiges Erhitzen mit Chlorzink nicht oder wenigstens noch nicht fassbar in primäres Amin über.

Dadurch wird auch sehr wahrscheinlich gemacht, dass das Amido-amylobenzol aus dem Amylalkohol und Chlorzink-Anilin nicht erst in zweiter Linie aus zuvor gebildetem Amylanilin, sondern unmittelbar entsteht — d. h. so, dass Wasserstoff am Kohlenstoff des Anilins direkt durch Amyl ersetzt wird.

Der Amylalkohol reagiert ebenfalls mit dem Chlorzink-Ammoniak. (Intensive Reaktion bei der Pseudocyanürprobe.).

Ähnlich wie der Amylalkohol verhalten sich wahrscheinlich gleichfalls andere Alkohole, vielleicht sogar die Dialkyloxyde; überdies sollen bei den einschlägigen Versuchen auch die sekundären und tertiären Amine mit in Betracht gezogen werden.

Wir haben die hier gemachten Mittheilungen, trotz ihrer Unvollständigkeit, nicht länger zurückhalten wollen, weil die Untersuchung über den unmittelbaren Ersatz des Sauerstoffs in Phenolen und Alkoholen (sowie Dialkyloxyden) durch stickstoffhaltige Radikale voraussichtlich noch geraume Zeit in Anspruch nehmen wird und wir dieses Gebiet uns weiter vorzubehalten wünschen.

Zürich, Universitätslaboratorium, August 1881.

436. Oscar Jacobsen: Ueber die Metatoluylsäure und ihre Derivate.

[Mittheilung aus dem chem. Univ.-Laboratorium zu Rostock.]

(Eingegangen am 22. October; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Durch die Absicht, die bisher nicht bekannte symmetrische Oxytoluylsäure zu gewinnen, wurde ich in die Lage gebracht, mir völlig reine Metatoluylsäure verschaffen zu müssen, und da diese reine Säure bisher in grösserer Menge nicht dargestellt wurde, habe ich sie mit einigen ihrer näheren Derivate einer eingehenderen Untersuchung unterzogen, deren Resultate ich hier zusammenstelle.

Mehr oder minder reine Metatoluylsäure, oder Säuren, die wenigstens für solche gehalten wurden, sind bereits nach folgenden Methoden gewonnen worden:

1. Oxydation des Theerxylols. Nachdem Schepper¹⁾ durch partielle Oxydation des Rohxylols mittelst Salpetersäure die Paratoluylsäure (Schmelzp. 176—177°) erhalten hatte, wurde Ahrens²⁾ durch ganz dasselbe Verfahren wesentlich zu einer viel niedriger (zwischen 72 und 90°) schmelzenden Säure geführt, welche, so lange man später das Rohxylol nur für ein Gemenge von Para- und Metaxylol hielt, als wesentlich aus Metatoluylsäure bestehend angesehen werden musste.

Tawildarow³⁾ erhielt durch Oxydation käuflichen Xylols eine schon bei 85° schmelzende Säure, die er Pseudotoluylsäure nannte, aber für identisch hielt mit Ahrens' Isotoluylsäure aus Bromtoluylsäure.

Brückner⁴⁾ oxydirte durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure gereinigtes Rohxylol, indem er es längere Zeit mit verdünnter Salpetersäure auf 130—150° erhitzte. Er gewann so Metatoluylsäure, die bei 105—106° schmolz.

Ador und Rilliet⁵⁾ oxydirten nach derselben Methode Metaxylol, welches aus metaxylolschwefelsaurem Natrium abgeschieden war. Die bei 85—110° schmelzende Säure wurde in Aethyläther übergeführt. Der bei 224.5—226.5° siedende Hauptantheil des Aethers gab bei 105° schmelzende Metatoluylsäure.

2. Reduktion einer Bromtoluylsäure. Von den beiden Bromtoluylsäuren, welche Ahrens⁶⁾ durch Oxydation eines bei 200 bis 208° siedenden Bromxylols mittelst Chromsäure erhielt, lieferte die bei 205—206° schmelzende sogenannte Parabromtoluylsäure mit Natriumamalgam die „Isotoluylsäure“ (Schmelzp. 90—93°), welche bei weiterer Oxydation in Isophtalsäure übergeführt wurde.

3. Aus rohem Monobromtoluol und Chlorkohlensäureäther gewann Wurtz⁷⁾ neben Paratoluylsäure eine bei 90° schmelzende Isotoluylsäure, die er für identisch mit der von Ahrens dargestellten erklärte.

4. Aus festem Bromnitrotoluol erhielt v. Richter⁸⁾ durch seine Cyankaliumreaktion Metatoluylsäure, deren reinste Antheile bei 108—109° schmolzen und reine Isophtalsäure lieferten.

5. Aus Uvitinsäure, die aus Brenztraubensäure gewonnen worden war, stellte Böttinger⁹⁾ durch Erhitzen mit Kalk Meta-

1) Zeitschrift für Chemie 1865, 212; 1866, 19.

2) Ebendasselbst 1869, 102.

3) Ebendasselbst 1870, 419.

4) Diese Berichte IX, 406.

5) Diese Berichte XII, 2300.

6) Zeitschrift für Chemie 1869, 106.

7) Comptes rendues 70, 350.

8) Diese Berichte V, 425; VIII, 1420.

9) Ann. Chem. Pharm. 168, 253.

toluylsäure dar, deren Schmelzpunkt anfangs bei $105 - 106^{\circ}$, nach zweimaliger Sublimation bei $109 - 110^{\circ}$ lag.

6. Aus Metatolylsenföls erhielten Weith und Landolt¹⁾ durch Entschweflung mit Kupfer und Ueberhitzen des Nitrils mit Salzsäure die Metatolylsäure mit dem Schmelzpunkt 109.5° . Ein nach partieller Oxydation mit Chromsäure unangegriffen gebliebener Antheil dieser Säure schmolz bei 111.5° .

Für die Darstellung grösserer Mengen Metatolylsäure, wie ich deren bedurfte, konnte als Ausgangsmaterial nur Theerxylol in Betracht kommen. Ich stellte daraus auf dem früher angegebenen Wege angenähert reine, krystallisirte Metaxylolschwefelsäure und aus dieser völlig reines α -Metaxylolsulfamid dar. Mehr als 900 g dieses Amids wurden dann durch Kaliumpermanganat zu Sulfamintolylsäure (vgl. diese Berichte XI, 896) oxydirt und diese aus ihrem umkrystallisirten Baryumsalz wieder abgeschiedene Säure durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 230° zerlegt. (Bei $210 - 215^{\circ}$ erfolgt die Spaltung nur sehr langsam und unvollständig, wenn man nicht eine unverhältnissmässig grosse Menge Salzsäure anwendet.)

Die entstandene Metatolylsäure wurde mit Wasserdämpfen destillirt. Die ersten und letzten Antheile des Destillats lieferten die Säure vom gleichen Schmelzpunkt $109.5 - 110^{\circ}$. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren des Calciumsalzes liess sich dieser Schmelzpunkt nur um etwa 0.5° erhöhen. Nach der letzten fraktionirten Krystallisation des Calciumsalzes schmolz die aus den zu allererst und den zu allerletzt krystallisirenden Antheilen abgeschiedene Säure übereinstimmend genau bei 110.5° .²⁾ Dieser Schmelzpunkt erwies sich auch als völlig constant beim fraktionirten Krystallisiren der freien Säure aus warmem Wasser; er ist somit der Schmelzpunkt der chemisch reinen Metatolylsäure.

Die Säure schmilzt übrigens schon unter siedendem Wasser, so dass sie aus concentrirten Salzlösungen in Siedhitze durch Salzsäure zunächst ölig abgeschieden wird. Die aus weniger concentrirten, warmen Lösungen krystallinisch abgeschiedene Säure bildet nach dem Trocknen ein grobkörniges Pulver, welches aus wohlausgebildeten, kurzen, derben, durchsichtigen Krystallen besteht. Bei langsamerer Ausscheidung in der Wärme reihen sich diese derben Krystalle zu grösseren, nadelartigen Gebilden an einander, und wenn die Ausscheidung aus sehr verdünnter Lösung erst in niedriger Temperatur stattfindet, so besteht die Säure aus langen, feinen Nadeln. In allen Fällen ist sie wasserfrei.

¹⁾ Diese Berichte VIII, 720.

²⁾ Quecksilberfaden, wie bei allen folgenden Temperaturbestimmungen, ganz eintauchend.

Sie lässt sich bei einer nicht weit über ihrem Schmelzpunkt liegenden Temperatur in Nadeln sublimiren, siedet bei 263° und ist ohne die geringste Zersetzung destillirbar.

In Alkohol und Aether ist sie sehr leicht löslich. Die Löslichkeit in Wasser nimmt mit steigender Temperatur rasch zu. Bei 15° braucht die Säure 1170 Theile, bei 100° nicht ganz 60 Theile Wasser zur Lösung.

Wie der gefundene Schmelzpunkt zeigt, sind die Metatoluylsäuren von v. Richter, Böttinger und Weith und Landolt rein, oder doch fast völlig rein gewesen. Diejenigen von Brückner und Ador und Rilliet müssen mit geringen Mengen von Isomeren verunreinigt gewesen sein.

Für die von Ahrens aus seiner „Parabromtoluylsäure“ erhaltene „Isotoluylsäure“ hat Ramsay¹⁾ nachgewiesen, dass sie ein Gemenge von Meta- mit etwas Paratoluylsäure war.

Die von Wurtz aus rohem Monobromtoluol dargestellte, niedriger schmelzende Säure muss, wie schon von Fittig hervorgehoben wurde, etwas verunreinigte Orthotoluylsäure gewesen sein.

Ebenso aber muss die von Tawildarow bei der Oxydation des Robxylols erhaltene „Pseudotoluylsäure“, sowie die niedrig schmelzende Säure, welche Ahrens auf demselben Wege erhielt, ihrer Entstehungsweise nach nicht unreine Metatoluylsäure, sondern wesentlich Orthotoluylsäure gewesen sein. Ihre Entstehung erklärt sich aus dem später von mir nachgewiesenen Vorkommen des Orthoxylols im Theeröl.

Dass endlich Ahrens auf demselben Wege zu einer bei 72 bis 90° schmelzenden unreinen Orthotoluylsäure geführt wurde, findet seine Erklärung in der Thatsache, dass im Robxylol bald grosse Mengen von Orthoxylol neben verschwindend kleinen von Paraxylol vorhanden sind, bald umgekehrt die Menge des letzteren diejenige des Orthoxylols sehr weit übertrifft.

Metatoluylsaures Calcium, $(C_8H_7O_2)_2Ca + 3H_2O$, krystallisirt ausgezeichnet schön in büschelförmig vereinigten, oft mehr als fingerlangen, flachen, seideglänzenden Nadeln.

Bei $15-20^{\circ}$ lufttrocken gewordenes Salz verlor bei 140° 14.86 pCt. Wasser, in einem zweiten Versuch bei $10-12^{\circ}$ lufttrocken gewordenes 14.78 pCt. Das bei $20-30^{\circ}$ aus seiner Lösung ausgeschiedene Salz war von dem zwischen 0° und 10° krystallisirten in Aussehen und Wassergehalt (gefunden 14.86 und 14.80 pCt.) nicht verschieden.

Das Salz krystallisirt also stets mit $3H_2O$ (berechnet 14.84 pCt.), nicht, wie v. Richter angab, mit $3\frac{1}{2}H_2O$ (berechnet 16.9 pCt.).

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 168, 257.

Im Vacuum über Schwefelsäure verliert das Salz allmählich vollständig sein Krystallwasser.

100 Theile Wasser lösen bei 15° nur 3.17 Theile, bei 100° 8.2 Theile des krystallisirten Calciumsalzes.

(Das von Ahrens beschriebene „isotoluylsaure Calcium“ war in Wasser so leicht löslich, dass es aus Weingeist krystallisirt werden musste, woraus es sich mit $2\text{H}_2\text{O}$ abschied.)

Metatoluylsaures Baryum, $(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$, ist weniger leicht löslich, als das Calciumsalz. Es krystallisirt gut in rhombischen Blättern oder Tafeln. Das lufttrockne Salz verlor bei 140° 8.14 und 8.17 pCt. Wasser. Es enthält also, wie schon Richter fand, $2\text{H}_2\text{O}$ (berechnet 8.12 pCt.), nicht $7\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, wie Böttinger einem mit sehr wenig Substanz ausgeführten Versuch entnahm.

Monobrommetatoluylsäuren.

Reine Metatoluylsäure wurde in sehr überschüssigem Brom gelöst, nach 12 Stunden der Ueberschuss des letzteren unter schliesslichem Erwärmen abdunsten gelassen, der Rückstand mit kohlensaurem Calcium in Lösung gebracht und durch Salzsäure wieder gefällt.

Der Niederschlag bestand aus zwei Monobrommetatoluylsäuren und einem sehr kleinen Rest nicht bromirter Säure. Zur Trennung erwiesen sich die Baryumsalze als sehr geeignet.

γ -Brommetatoluylsäure. Das Baryumsalz dieser in sehr überwiegender Menge entstandenen Säure krystallisirt zuerst und ist durch Umkrystallisiren sehr leicht vollständig zu reinigen. Die daraus abgeschiedene Säure bildet einen flockigen, amorphen, auch in heissem Wasser fast unlöslichen Niederschlag. In heissem Alkohol ist sie leicht löslich und krystallisirt daraus bei langsamem Erkalten in sehr kleinen, derben Prismen. Sie schmilzt bei 209°.

Ihr Baryumsalz, $(\text{C}_8\text{H}_6\text{BrO}_2)_2\text{Ba} + 4\text{H}_2\text{O}$, ist in kaltem Wasser schwer und auch in heissem nur mässig leicht löslich. Es krystallisirt gut in langen, dünnen Blättchen oder grösseren, flachen Prismen.

Das lufttrockene Salz verlor bei 140° 11.24 und 11.32 pCt. Wasser (berechnet 11.30 pCt.).

Zur Ermittlung ihrer Constitution wurde die Säure mit Kaliumhydroxyd geschmolzen. Es resultirte dabei eine in heissem Wasser ziemlich leicht lösliche, in Chloroform fast unlösliche Oxytoluylsäure, die sich aus heisser, wässriger Lösung in nur kleinen Nadeln oder Schuppen ausschied. Sie wurde mit Wasserdämpfen destillirt. Ihr Schmelzpunkt lag dann bei 174°. Durch Eisenchlorid wurde die Lösung der freien Säure nicht gefärbt, die Lösung ihrer Salze hellbraun gefällt. Die Säure war also Orthohomoparaoxybenzoësäure,

und es ergibt sich daraus für die γ -Monobrommetatolylsäure die Constitution: $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \overset{1}{\text{CO}_2\text{H}} \cdot \overset{3}{\text{CH}_3} \cdot \overset{4}{\text{Br}}$.

β -Brommetatolylsäure. Die letzten Mutterlaugen vom Baryumsalz der vorigen Säure gaben in geringer Menge ein sehr leicht lösliches, nur schwierig und undeutlich in Warzen krystallisirendes Salz, aus welchem eine viel niedriger schmelzende Säure erhalten wurde. Auch das Calciumsalz dieser Säure ist sehr leicht löslich, bildet indess nach mehrmaligem Umkrystallisiren ziemlich lange, büschelförmig vereinigte Nadeln.

Aus der warmen Lösung des Calciumsalzes wurde die Säure als weiche, aus feinen Nadeln bestehende Krystallmasse ausgeschieden.

Sie schmolz zwischen 140 und 145°. Die Menge der Säure war zu gering, um damit die für eine definitive Schmelzpunktbestimmung nöthigen Reinigungsoperationen vornehmen zu können.

Mit Kaliumhydroxyd geschmolzen gab sie eine Oxytolylsäure, die sich mit Eisenchlorid violettblau färbte und nach der Destillation mit Wasserdämpfen zwischen 147 und 150° schmolz. Diese Säure war somit Parahomosalicylsäure, und der β -Bromtolylsäure kommt die Formel $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \overset{1}{\text{CH}_3} \cdot \overset{3}{\text{CO}_2\text{H}} \cdot \overset{4}{\text{Br}}$ zu.

Durch Oxydation von Monobromxylol, welches bei 200—208° siedete, erhielt Ahrens¹⁾ zwei Monobromtolylsäuren, von denen die erste, als Parabromtolylsäure bezeichnete, bei 205—206° schmolz und ein Baryumsalz mit 4 H₂O lieferte.

Meine γ -Brommetatolylsäure stimmt mit derselben so nahe überein, dass an der Identität dieser Säuren nicht zu zweifeln ist.

Die zweite Ahrens'sche Säure schmolz bei 185—190° und kann nicht meine β -Brommetatolylsäure gewesen sein.

Damit ist zugleich gesagt, dass sie sich überhaupt nicht vom Metaxylol ableitete, denn beim Bromiren von Metaxylol entsteht ausschliesslich das Monobromxylol 1, 3, 4²⁾ und durch dessen Oxydation können nur dieselben beiden Brommetatolylsäuren entstehen, welche ich auch durch die Bromirung der Metatolylsäure erhielt.

Um bestimmt zu ermitteln, ob sie bei jener Operation beide entstehen, habe ich aus α -Sulfamid abgeschiedenes Metaxylol in Monobromxylol übergeführt und dies völlig reine Monobrommetaxylol (Siedep. 207°) durch Chromsäure oxydirt. Die entstandene Monobrommetatolylsäure schmolz bei 209—210° und lieferte das schwer

¹⁾ Zeitschrift für Chemie 1867, 525; 1869, 106.

²⁾ Ich habe dies früher für einen anderen Zweck dargestellt, indem ich grosse Mengen reinen Metaxylols bromirte und das Produkt der Einwirkung von Natrium und Methyljodid auf das so erhaltene Monobromxylol sorgfältigst untersuchte. Es bestand nur aus Pseudocumol, ohne die geringste Spur eines anderen Trimethylbenzols.

lösliche Baryumsalz mit $4\text{H}_2\text{O}$, in dessen Mutterlaugen durchaus kein zweites Salz vorhanden war. Ich habe schliesslich die Gesamtmenge der erhaltenen Säure mit Kaliumhydroxyd geschmolzen. Die dabei gebildete Oxytoluylsäure gab mit Eisenchlorid entweder durchaus keine, oder nach längerem Schmelzen eine schwache, rein rothe Färbung. Bei der Oxydation des Monobrommetaxylols entsteht also ausschliesslich die γ -Brommetatoluylsäure (Ahrens' Parabromtoluylsäure).

Meine β -Brommetatoluylsäure muss dagegen identisch sein mit der von v. Richter aus festem Bromnitrotoluol und Cyankalium erhaltenen.

Nitrometatoluylsäuren.

Die Metatoluylsäure wurde allmählig in kalt gehaltene rauchende Salpetersäure eingetragen, bis eine Ausscheidung krystallinischer Nitrosäure begann, welche nach einiger Zeit durch Wasserzusatz vollständig gefällt wurde.

Die Säure besass keinen annähernd constanten Schmelzpunkt, war also augenscheinlich keine homogene Substanz. Bei der Krystallisation der Baryumsalze zeigte sich, dass zwei Nitrosäuren entstanden waren, von denen ich die in weit überwiegender Menge vorhandene als α -Säure bezeichnen will.

Die Calciumsalze eignen sich nicht zur Trennung der beiden Nitrosäuren, wohl aber die Baryumsalze. Wird die Lösung derselben verdampft, so scheidet sich zunächst bei noch grosser Verdünnung das Baryumsalz der β -Säure, erst nach weiterem Verdampfen dasjenige der α -Säure aus. Nach zwei- bis dreimaligem Umkrystallisiren der Baryumsalze zeigen die daraus abgeschiedenen Säuren durchaus constante Schmelzpunkte.

α - Nitrometatoluylsäure.

Aus der heissen, mässig verdünnten Lösung ihres Baryumsalzes gefällt, bildet sie mikroskopische, derbe Krystalle; bei langsamer Ausscheidung aus sehr verdünnter Lösung wachsen diese zu grösseren, nadelförmigen Gebilden zusammen.

Aus Alkohol, worin die Säure namentlich in der Hitze leicht löslich ist, scheidet sie sich in grösseren, derben, anscheinend monoklinen Prismen ab. Sie schmilzt bei 219° .

Das Baryumsalz, $[\text{C}_8\text{H}_6(\text{NO}_2)\text{O}_2]_2\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$, ist in der Kälte einigermassen schwer löslich und krystallisirt aus der erkaltenden Lösung sehr gut in langen, flachen Prismen.

¹⁾ Diese Berichte V, 425.

Das Calciumsalz, $[\text{C}_8\text{H}_6(\text{NO}_2)\text{O}_2]_2\text{Ca} + 4\text{H}_2\text{O}$, ist in der Kälte ebenfalls nur mässig leicht löslich; es bildet harte, meistens ziemlich dicht verwachsene rechtwinklige Tafeln oder, bei sehr langsamer Ausscheidung, derbere, kurze Prismen, die, wie das Baryumsalz, über Schwefelsäure nicht verwittern.

β -Nitrometatoluylsäure entsteht in sehr viel geringerer Menge, als die α -Säure. Ihr Baryumsalz ist selbst in der Hitze schwer löslich, in der Kälte fast unlöslich; es bildet kleine, flache Nadeln.

Die daraus abgeschiedene Säure schmilzt bei 182° ; sie ist in ihrem Aeussern der α -Säure sehr ähnlich.

Amidometatoluylsäuren.

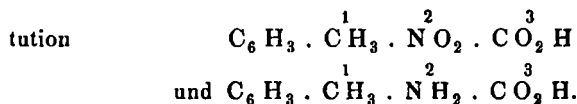
Die beiden Nitrosäuren wurden mit Zinn und Salzsäure reducirt.

α -Amidometatoluylsäure. In kaltem Wasser sehr wenig, in siedendem ziemlich leicht löslich, sehr leicht in Alkohol und Aether. Sie krystallisirt beim Erkalten der verdünnten wässrigen Lösung ausgezeichnet schön in langen, dünnen, farblosen Blättern. Schmp. 172° .

β -Amidometatoluylsäure krystallisirt aus heissem Wasser, worin sie leichter löslich ist, als die α -Säure, in kleinen, flachen Prismen. Schmp. 132° .

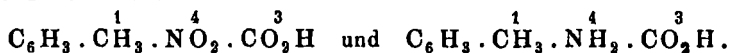
Zur Ermittlung der Constitution der beschriebenen Nitro- und Amidosäuren wurden die letzteren in verdünnter, schwefelsaurer Lösung mit etwas weniger als der berechneten Menge salpetrigsaurem Kalium zum Sieden erhitzt und die entstandenen Oxytoluylsäuren im Dampfstrom abdestillirt.

Aus der bei 172° schmelzenden α -Amidosäure resultirte hierbei eine Oxytoluylsäure, welche aus heissem Wasser in langen, flachen Nadeln krystallisirte und bei 163 – 164° schmolz. Ihre Lösung wurde durch Eisenchlorid blau gefärbt. Salzsäure spaltete bei 210° die Säure vollständig in Kohlensäure und Orthokresol, welches in der Kalischmelze ganz reine Salicylsäure lieferte. Die erhaltene Oxytoluylsäure war also die Orthohomosalicylsäure, und es ergibt sich daraus für die α -Nitro- und die α -Amidometatoluylsäure die Consti-



Die bei 132° schmelzende β -Amido-Metatoluylsäure lieferte bei derselben Behandlung eine ebenfalls mit Eisenchlorid sich bläuende Oxytoluylsäure, die aus heissem Wasser in flachen Nadeln krystallisirte. Ihr Schmelzpunkt lag genau bei 151° . Es war also die Parahomo-

salicylsäure, und die β -Derivate der Metatoluylsäure besitzen demnach die Constitution:



Durch Nitriren eines Toluylsäuregemenges, welches aus Xylol gewonnen war, erhielt Ahrens ¹⁾ drei Nitrotoluylsäuren, deren Schmelzpunkte bei 190°, bei 220° und bei 217—218° lagen. Diejenige dieser drei Säuren, deren Schmelzpunkt bei 220° gefunden wurde, war zweifellos identisch mit meiner α -Nitrometatoluylsäure (Schmp. 219°) und die einzige, welche sich von der Metatoluylsäure ableitete.

Die bei 190° schmelzende Säure haben schon v. Gerichten und Rössler ²⁾ mit Sicherheit als Nitroparatoluylsäure identificirt.

Die dritte, bei 217—218° schmelzende Säure von Ahrens war jedenfalls ein Derivat der Orthotoluylsäure.

Für die von Kreusler durch Oxydation von Nitroxylol mit Chromsäuremischung erhaltene, sogenannte Paranitrotoluylsäure (Schmp. 211°) ³⁾ macht schon die Art ihrer Gewinnung es höchst wahrscheinlich, dass sie sich vom Metaxylol ableitet. Da nun durch Nitrirung dieses Kohlenwasserstoffs nur das eine Nitrometaxylol,

$\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \overset{1}{\text{CH}_3} \cdot \overset{3}{\text{CH}_3} \cdot \overset{4}{\text{NO}_2}$, entsteht ⁴⁾ und die eine der beiden daraus ableitbaren Säuren die von mir als β -Nitrometatoluylsäure bezeichnete ist, so bleibt für die Kreusler'sche Säure nur die Formel $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \overset{1}{\text{CO}_2\text{H}} \cdot \overset{3}{\text{CH}_3} \cdot \overset{4}{\text{NO}_2}$ übrig.

Sulfometatoluylsäuren.

Metatoluylsäure wurde mit der vierfachen Menge Pyroschwefelsäure drei Stunden lang auf 160 bis schliesslich 180° erhitzt. Dabei trat durchaus keine Entwicklung von schwefliger Säure ein, und die Flüssigkeit färbte sich nur wenig. Nach dem Erkalten wurden vorsichtig Eisstückchen hinzugebracht, worauf nach einiger Zeit in der Kälte die entstandene Sulfosäure sich grösstentheils als krümelig krystallinische Masse ausschied. Wurde die Flüssigkeit etwas mehr verdünnt, so krystallisirten statt dessen ziemlich grosse rhombische Tafeln heraus, während die Mutterlauge nun nach Zusatz von etwas concentrirter Schwefelsäure ausschliesslich jene undeutlich krystallisirte Masse gab. Es war danach wahrscheinlich, dass mindestens zwei Sulfosäuren vorlagen. Eine auch nur angenähert vollständige Trennung

¹⁾ Zeitschrift für Chemie 1869, 108.

²⁾ Diese Berichte XI, 706.

³⁾ Zeitschrift für Chemie 1866, 870.

⁴⁾ Harmsen, diese Berichte XIII, 1558.

dieser in Wasser äusserst leicht löslichen Säuren liess sich indess weder an ihnen selbst, noch an ihren Salzen durchführen. Die Baryumsalzlösung trocknet zu einer amorphen, gummiartigen Masse ein; aus der syrupdicken Lösung der Natriumsalze wurden nach längerer Zeit wawellitartige Gruppen haarfeiner Nadeln ausgeschieden; von den ebenfalls sehr leicht löslichen Kupfersalzen bildet das eine blaugrüne, mikroskopische Nadeln, während das zweite garnicht krystallinisch zu werden scheint.

Ich verzichtete somit auf die Isolirung der einzelnen Sulfosäuren und schmolz das Gemenge ihrer Natriumsalze direkt mit Kaliumhydroxyd, um die dabei entstehenden Oxytoluylsäuren näher zu untersuchen.

Von diesen liess sich die eine sehr leicht mit Wasserdämpfen destilliren. Sie krystallisirte aus heissem Wasser in langen, flachen Nadeln, die bei 150—151° schmolzen. Eisenchlorid färbte ihre Lösung violettblau. Durch Erhitzen mit Salzsäure auf 210° wurde ein Kresol abgespalten, welches, anhaltend mit Kaliumhydroxyd geschmolzen, ganz reine Paraoxybenzoësäure lieferte. Die mit Wasserdämpfen verflüchtigte Säure war somit Parahomosalicylsäure, und für eine der Sulfometatoluylsäuren war damit die Constitution $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot CO_2H$ ¹ ³ ⁴ SO_3H nachgewiesen.

(Wie ein besonderer Versuch feststellte, ist es diese Sulfosäure, welche aus der schwefelsäurehaltigen Lösung beider Isomeren zuerst in grösseren Tafeln herauskrystallisirt.)

Nachdem die Parahomosalicylsäure mit den Wasserdämpfen übergegangen war, das Destillat sich also mit Eisenchlorid nicht mehr bläute, schied sich aus dem erkaltenden Destillationsrückstand ein krystallinisches Säuregemenge ab, welches sich mit Eisenchlorid roth färbte.

Ein verhältnissmässig sehr kleiner Theil davon, welcher in Wasser erheblich schwerer löslich war, als die Hauptmenge, erwies sich als α -Oxyisophtalsäure.

Diese wurde nach dem Umkrystallisiren in ihren genau bei 96° schmelzenden Dimethyläther übergeführt und aus diesem ganz rein dargestellt. Sie verdankt ihre Entstehung der Oxydation eines kleinen Theils der Parahomosalicylsäure in der Kalischmelze.

Jene Hauptmenge der mit den Wasserdämpfen nicht verflüchtigten Säure wurde mit Salzsäure auf 210° erhitzt und der kleine Rest der α -Oxyisophtalsäure auf diese Weise zerstört, während die leichter lösliche Säure dabei nicht angegriffen wurde.

Diese dann mittelst Aether ausgeschüttelte Säure gab ein ausgezeichnet schön krystallisirendes Calciumsalz, aus welchem sie leicht vollständig rein gewonnen werden konnte.

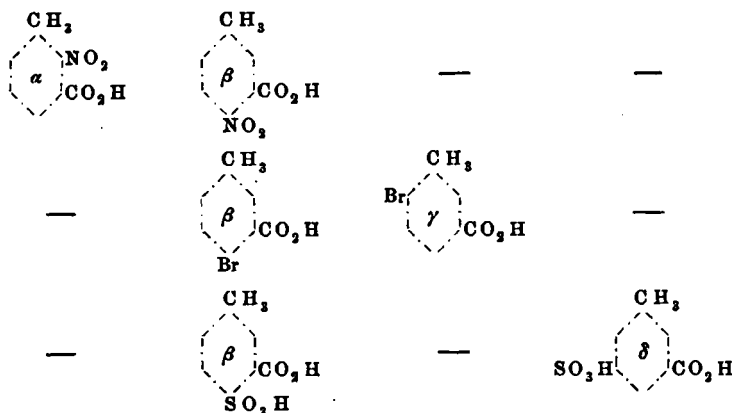
Sie erwies sich als die gesuchte symmetrische Oxytoluylsäure. (Vgl. die folgende Mittheilung.)

Nach diesem Resultat kommt der zweiten Sulfometatoluylsäure die Formel $C_6H_3 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{3}{CO_2H} \cdot \overset{5}{SO_3H}$ zu.

Die beiden Sulfometatoluylsäuren entstehen unter den von mir eingehaltenen Versuchsbedingungen in angenähert gleicher Menge. Eine dritte wird beim Erhitzen von Metatoluylsäure mit rauchender Schwefelsäure nicht gebildet.

Beim Eintritt des Broms, der Nitro- und der Sulfogruppe in die Metatoluylsäure werden somit je zwei Derivate gebildet.

Die Wahl der Stellungen ist in jedem der drei Fälle eine andere, doch so, dass die β -Stellung in allen dreien vorkommt:



Die Zusammenstellung dieser direkt entstehenden Metatoluylsäure-derivate zeigt, dass sich daraus sämtliche Oxytoluylsäuren darstellen lassen, welche sich von der Metatoluylsäure ableiten. Von ihnen war nur diejenige von der Stellung 1, 3, 5 bisher unbekannt.

437. Oscar Jacobsen: Oxytoluylsäuren und Oxyphthalsäuren.

IV. Mittheilung.

[Mittheilung aus dem chemischen Univ.-Laboratorium zu Rostock.]

(Eingegangen am 22. Oktober; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Zur Darstellung der symmetrischen Oxytoluylsäure (Meta-homometaoxybenzoësäure) dient nach dem soeben Mitgetheilten das folgende Verfahren.

Das aus Metatoluylsäure und rauchender Schwefelsäure erhaltene Gemenge der beiden Sulfometatoluylsäuren wird in Baryum- und