

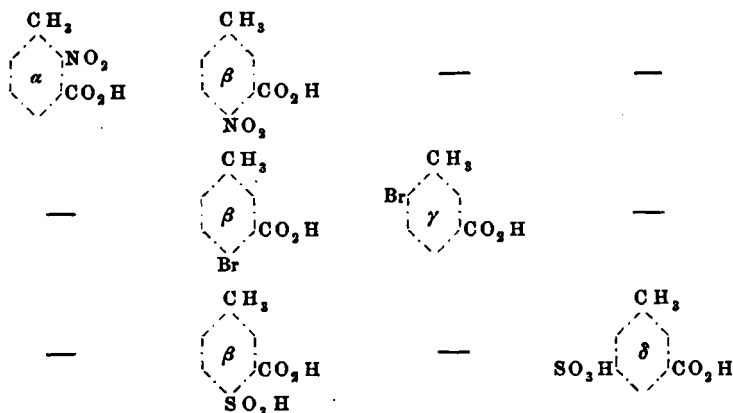
Sie erwies sich als die gesuchte symmetrische Oxytoluylsäure. (Vgl. die folgende Mittheilung.)

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

in Natriumsalz übergeführt und das Gemenge der Natriumsalze mit der 3 bis 4fachen Menge Kaliumhydroxyd kurze Zeit geschmolzen.

Die mit Salzsäure übersättigte Lösung der Schmelze destillirt man zur Gewinnung der Parahomosalicylsäure im Dampfstrom, bis die Hauptmenge jener Säure übergegangen ist, dampft den Destillationsrückstand auf ein kleines Volumen ein, erhitzt die beim Erkalten ausgeschiedene Säure eine Stunde lang mit concentrirter Salzsäure auf etwa 210° , um den Rest der Parahomosalicylsäure und die α -Oxyisophtalsäure zu zerstören, schüttelt dann mit Aether aus und stellt aus der davon aufgenommenen Säure das Calciumsalz dar.

Dieses Salz ist durch Krystallisation von demjenigen der spurweise entstandenen γ -Oxyisophtalsäure sehr leicht vollständig zu befreien.

Die symmetrische Oxytoluylsäure wird von heissem Wasser sehr leicht und auch von kaltem ziemlich reichlich gelöst.

Sie krystallisirt beim langsamen Erkalten der wässrigen Lösung in ziemlich langen, büschelförmig vereinigten Nadeln, die kein Krystallwasser enthalten.

Der Schmelzpunkt liegt bei 208° . Die geschmolzene Säure erstarrt zu grossen, derben, durchsichtigen Prismen.

Sie lässt sich zwischen Uhrgläsern ohne Zersetzung sublimiren und bildet dann eine lichte, lockre Masse, die aus hübschen, sternförmig gruppirten Nadeln besteht.

Auffallenderweise ist die Säure, abweichend von allen bekannten Isomeren, mit Wasserdämpfen nicht flüchtig.

Beim Erhitzen mit Kalk liefert sie das in einer Kältemischung nicht erstarrende Metakresol. Durch concentrirte Salzsäure wird sie selbst bei 230° nicht gespalten.

Das Calciumsalz, $(C_8H_7O_3)_2Ca + 2H_2O$, ist leicht löslich und krystallisirt ausgezeichnet schön in grossen, harten, derben, durchsichtigen Prismen, die schon unter 100° ihr Krystallwasser verlieren, aber bei gewöhnlicher Temperatur nicht verwittern.

Das Strontiumsalz, $(C_8H_7O_3)_2Sr$, krystallisirt gut in wasserfreien, harten, glänzenden Prismen, die beim Verdunsten der Lösung hauptsächlich an der Oberfläche derselben eine Kruste bilden.

Baryum- und Magnesiumsalz sind nicht krystallisirbar. Ihre syrupdicken Lösungen trocknen schliesslich zu einer ganz amorphen, gummiartigen Masse ein.

Das Bleisalz bildet einen krystallinischen Niederschlag. Es ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich und krystallisirt aus heisser Lösung in kleinen, derben, wasserfreien Krystallen.

Das Silbersalz wird ebenfalls durch Fällung erhalten. In heissem Wasser ist es ziemlich leicht löslich und scheidet sich beim Erkalten in kleinen, glasglänzenden, wasserfreien Prismen aus.

Das Ammoniaksalz ist sehr leicht löslich. Es bildet eine weiche Masse von sehr feinen Nadeln, die zu rundlichen Gruppen vereinigt sind. Seine Lösung giebt beim Verdampfen leicht Ammoniak ab.

Mit der neutralen Ammoniaksalzlösung geben Metallsalze die folgenden Reaktionen:

Eisenchlorid: Rehbrauner Niederschlag, amorph, auch in heissem Wasser unlöslich, in sehr überschüssigem Eisenchlorid mit dunkelbrauner Farbe löslich.

Derselbe Niederschlag entsteht auch in der wässrigen Lösung der freien Säure.

Schwefelsaures Kupfer: Nur bei grosser Concentration der Lösungen entsteht ein krystallinischer Niederschlag. Werden solche Lösungen lauwarm gemischt, so scheidet sich beim Erkalten das Kupfersalz allmählich in kleinen, harten, dunkelblau grünen Krystallen ab. Beim Kochen entsteht ein heller grünes, basisches Salz.

Essigsaures Uran. Gelblich weisser, krystallinischer Niederschlag. Derselbe löst sich in heissem Wasser mit braungelber Farbe und krystallisirt beim Erkalten in hübschen, glänzenden Nadeln, die meistens Zwillinge bilden.

Quecksilberchlorid und die Salze von Zink, Cadmium, Mangan, Kobalt, Nickel und Eisenoxydul geben keine Fällung.

Der Methyläther, $C_8H_7O_3 \cdot CH_3$, ist mit Wasserdämpfen ziemlich schwer flüchtig. Das anfänglich milchige Destillat setzt den Aether allmählig in langen, feinen Nadeln ab. Aus sehr verdünntem Weingeist krystallisirt er in zarten Blättchen, die bei $92-93^{\circ}$ schmelzen.

438. Georg Bender: Notiz über die Bildung eines *p*-Amido-styrols und der Paracumarsäure aus *p*-Nitrozimmtsäure.

(8. Mittheilung aus dem Laboratorium von A. Bernthsen.)¹⁾

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

Wegen des ausserordentlichen Interesses, das eine synthetische Darstellung des Tyrosins beanspruchen würde, habe ich auf Anregung des Hrn. A. Bernthsen eine Reihe von Versuchen zur Synthese der genannten Substanz aus Paracumarsäure angestellt. Diese Versuche sind leider wie alle früheren dahin zielenden Arbeiten bis

¹⁾ Mittheilung 6 findet sich in den Compt. rend. 93; Mittheilung 7: „Ueber die Constitution der Thiocarbaminsäurederivate und über die Nomenklatur der näheren Kohlensäureabkömmlinge in den Verhandlungen des Naturhist. Vereins zu Heidelberg, N. F. III. Bd., 1. Heft.