

60. Erich Müller: Zur Kenntnis der *m*-Toluylsäure.

[Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 18. Januar 1909.)

Durch die vorliegende Untersuchung, welche sich an die Arbeiten von W. Findekle<sup>1)</sup> und V. Jürgens<sup>2)</sup> anschließt, werden die Kenntnisse über die *m*-Toluylsäure erweitert.

In erster Linie handelt es sich um eine Verbesserung ihrer Umwandlung in  $\alpha$ -Methylphthalsäure, aus der sodann einige Kondensationsprodukte hergestellt wurden.

Zweitens habe ich zur Sicherstellung der Konstitution der vier möglichen Mononitro-*m*-toluylsäuren die weiter unten beschriebenen Versuche durchgeführt.

I. *α*-Methyl-phthalsäure.1. Darstellung aus 2-Nitro-*m*-toluylsäure,  $\text{CH}_3:\text{NO}_2:\text{CO}_2\text{H}$ .

5 g *m*-Toluylsäure, Schmp. 111°, werden nach V. Jürgens<sup>2)</sup> unter Turbinieren in 20 g gelbe, rauchende, gekühlte Salpetersäure so langsam eingetragen, daß die Temperatur nicht über 10° steigt. Während des Hinzufügens der Säure fällt schon die 2-Nitro-*m*-toluylsäure aus, die man nach 1—2 Stunden über Glaswolle scharf absaugt und auf Ton, dann bei 100° trocknet. Schmp. 216—218° (rein 219—220°). Die Ausbeute beträgt 50% der Theorie.

Zur Veresterung wird die Säure zweckmäßig zunächst in ihr Chlorid (l. c.) verwandelt, dies in Holzgeist eingetragen und der Ester (Schmp. 73—74°) mit Eis gefällt.

Die Reduktion des Esters zu 2-Amino-*m*-toluylsäure-methyl-ester erfolgt nach Jürgens (l. c.).

Die Umwandlung des Aminoesters durch die Sandmeyersche Reaktion in 2-Cyan-*m*-toluylsäureester gibt nach Jürgens' Verfahren höchstens 45% der Theorie. Ich vermochte die Ausbeute wesentlich zu steigern, indem ich bei der Operation Alkohol zufügte und zwar wie folgt verfuhr:

3 g Aminoester werden durch Schütteln in 15 ccm Wasser verteilt, durch 3 ccm Salzsäure (40-proz.) in einen Brei des Chlorhydrats verwandelt und unter Eiskühlung mit 1.4 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser diazotiert. Diese Lösung läßt man langsam zu einer 40°

<sup>1)</sup> Diese Berichte 38, 3542 [1905].

<sup>2)</sup> Ebenda, 40, 4409 [1907]. Der dort S. 4410, 75 mm von oben stehende Satz: »Ebensowenig gelang die Reaktion usw.« ist zu streichen.

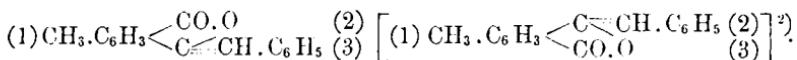
warmen Kaliumkupfercyanürlösung fließen, die aus 5 g Cyankalium in 10 ccm Wasser und 5.5 g Kupfersulfat in 20 ccm Wasser hergestellt und mit 50 ccm absolutem Alkohol versetzt ist. Während des lebhaften Turbinierens schäumt das Reaktionsgemisch auf und scheidet in großer Menge einen roten Diazokörper<sup>1)</sup> aus. Um ihn für den Verlauf der Reaktion auszunutzen, erhitzt man die Masse unter weiterem, heftigem Turbinieren auf dem Wasserbade zum Sieden, läßt 2—3 Minuten kochen und alsdann unter Turbinieren abkühlen. Nach dem Erkalten versetzt man das Gemisch mit Wasser bis zur milchigen Trübung und zieht es mit Äther aus. Verdampft, hinterläßt er das Nitrit als ein gelbes Öl, das bald fest wird und den Schmp. 63—68° zeigt. Die Ausbeute an Cyantoluylsäureester (roh) schwankt zwischen 80—90% der Theorie.

Nach dem Verseifen mit Salzsäure und darauf folgender Destillation liefert es 1.8 g  $\alpha$ -Methylphthalsäure-anhydrid, d. h. 62% der Theorie, ber. auf angewandten Aminoester.

## 2. Kondensationsprodukte der $\alpha$ -Methyl-phthalsäure.

Wie Jürgens angibt und ich selber bei der Wiederholung der einschlägigen Versuche bestätigt fand, kann der  $\alpha$ -Methylphthalylglycinester nicht in ein Isochinolinderivat nach dem Verfahren von Gabriel und Colman umgelagert werden. Dagegen gelang es mir, auf dem nachstehenden Wege Abkömmlinge des Isochinolins aus der  $\alpha$ -Methylphthalsäure zu erzielen.

### Benzal- $\alpha$ -methylphthalid,



2 g Methylphthalsäureanhydrid werden mit 2 g Phenylessigsäure und 0.1 g Natriumacetat 3—4 Stunden auf 236° erhitzt. Die zunächst klare Lösung beginnt von 160° an, Kohlensäure und Wasser abzuspalten. Die Reaktion ist beendet, wenn die Gasentwicklung aufhört. Das Reaktionsgemisch versetzt man noch warm mit dem gleichen Volumen heißen Alkohols, kocht etwa fünf Minuten auf dem Wasserbade und läßt langsam erkalten. Es scheidet sich eine gelbe, kristallinische Masse ab, die aus siedendem Alkohol in flachen, z. T. sternförmigen Blättchen vom Schmp. 151° anschießt. Die Ausbeute beträgt 2 g = 68% der Theorie. Der Körper ist nicht in Wasser, wenig in

<sup>1)</sup> Er enthält Kupfer und Cyan und verpufft beim Erhitzen.

<sup>2)</sup> Diese und die folgenden in [ ] gesetzten, a priori ebenfalls möglichen Formeln werden durch die folgende Untersuchung ausgeschlossen.

Ligroin, besser in warmem Äthyl-, Methylalkohol und Äther, leicht in Benzol, Chloroform, Aceton und Essigäther löslich.

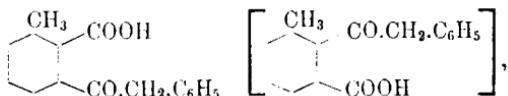
0.1596 g Sbst.: 0.4754 g CO<sub>2</sub>, 0.0743 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 81.32, H 5.12.

Gef. » 81.24, » 5.21.

Von 10-prozentiger Kalilauge wird er beim Erwärmen gelöst; aus der Lösung fällt durch Salzsäure

3-Methyl-desoxybenzoin-2-carbonsäure,



als allmählich erstarrende Masse aus. Aus 50-prozentiger Essigsäure schießt sie in gipsähnlichen Krystallen an, verharzt im Chlorcalcium-Exsiccator unter Wasserabgabe und sintert bei 75—77° zu einer trüben Flüssigkeit zusammen, die erst bei 79° klar wird; diese Erscheinungen deuten auf Krystallwasser. Dementsprechend ergab die Analyse der lufttrocknen Säure:

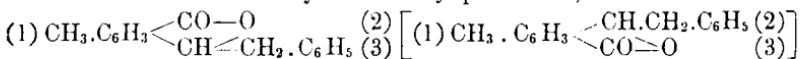
0.2011 g Sbst.: 0.5249 g CO<sub>2</sub>, 0.1095 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O. Ber. C 70.56, H 5.92.

Gef. » 71.19, » 6.09.

2 g Benzal-methylphthalid werden in 10 ccm Kalilauge gelöst, mit der zweifachen Menge Wasser und 64 g Natriumamalgam versetzt. Man lässt das Ganze über Nacht stehen. In der Lösung (A) ist nunmehr das Kaliumsalz der  $\gamma$ -Oxysäure, COOH.C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>.CH(OH).CH<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, enthalten, welche, durch Salzsäure in Freiheit gesetzt, sofort in das entsprechende Lacton der Oxysäure:

Benzyl- $\alpha$ -methylphthalid,



übergeht. Das erst allmählich erstarrende Lacton schießt aus einem Gemisch von gleichen Teilen Ligroin und Petroläther in büschelförmig angeordneten Nadeln an und schmilzt bei 87—92°.

Es ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Wasser und Ligroin, leicht löslich.

0.1885 g Sbst.: 0.5566 g CO<sub>2</sub>, 0.1008 g H<sub>2</sub>O.

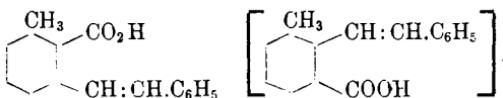
C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 80.64, H 5.92.

Gef. » 80.58, » 5.98.

Die Abspaltung eines Moleküls Wasser aus der Oxysäure kann aber, wie üblich, auch in anderer Weise erfolgen und zwar zu einer ungesättigten Säure führen, wenn man, wie folgt, verfährt:

Die alkalische Lösung (A) wird auf dem Wasserbade in einer Porzellanschale eingedampft. Dabei scheidet sich das Kaliumsalz der Oxysäure als ölige, bald erstarrende Masse ab, die aus der überschüssigen Lauge herausgehoben werden kann. Man erhitzt sie nun in einem Silbertiegel vier Stunden auf 212° (Äthylbenzoat-Bad). Nach dem Erkalten löst man den Rückstand (R) in Wasser und versetzt mit verdünnter Salzsäure. Dabei fällt ein schwerflüssiges Öl aus, das in Hinblick auf die Resultate bei analogen Verbindungen<sup>1)</sup> als

3-Methyl-stilben-2-carbonsäure,

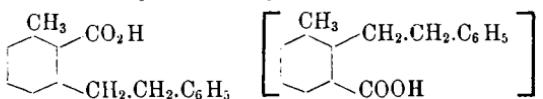


angesprochen werden muß. Leider gelang es trotz vieler Versuche nicht, die Säure in reinem Zustande zu erhalten.

Daß aber die ungesättigte Säure tatsächlich vorlag, zeigt ihr Verhalten gegen Wasserstoff:

Versetzt man nämlich die wäßrige Lösung ihres Kaliumsalzes (R) mit überschüssigem Natriumamalgam in der Kälte und läßt über Nacht stehen, so fällt beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure nunmehr eine leicht krystallinisch erstarrende Säure aus, die

3-Methyl-dibenzyl-2-carbonsäure,



Die Substanz war trotz wiederholten Umkrystallisierens aus Ligroin unter Zusatz von Tierkohle, sowie aus Alkohol und Ligroin nicht völlig rein zu erhalten.

0.1768 g Sbst.: 0.5146 g CO<sub>2</sub>, 0.1036 g H<sub>2</sub>O. — 0.1952 g Sbst.: 0.5679 g CO<sub>2</sub>, 0.1142 g H<sub>2</sub>O.

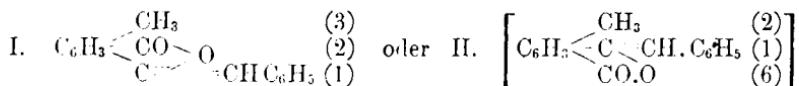
C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 79.96, H 6.71.  
Gef. » 79.38, 79.35, » 6.56, 6.55.

Die Säure enthält also, wie auch der unscharfe Schmp. 117—125° verrät, eine Verunreinigung, über deren Entfernung ich weiter unten sprechen werde.

Der Körper schien verwertbar zur Bestimmung der Konstitution des Benzal-methylphthalids, für dessen Bau angesichts seiner Ent-

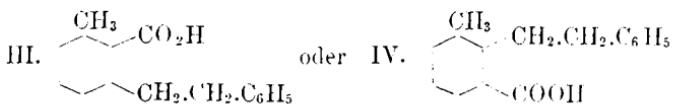
<sup>1)</sup> Vergl. z. B. Bethmann, diese Berichte 32, 1108 ff. [1899].

stehung aus Methylphthalsäureanhydrid und Phenylessigsäure die weiter oben angeführten Formeln



in Betracht kommen.

Auch für die vorbeschriebenen Derivate sind dementsprechend a priori zwei Formeln möglich, die ebenfalls weiter oben jedesmal angegeben worden sind. Die letztbeschriebene Methyldibenzylcarbonäure kann also sein entweder:



Eine Entscheidung zwischen ihnen kann man mit Hilfe der V. Meyer-schen Esterregel<sup>1)</sup> treffen, der zufolge bei der üblichen Veresterungsmethode wohl aus IV, nicht aber aus III ein Ester zu erwarten ist.

Ich nahm die Prüfung nach Victor Meyer<sup>2)</sup> und Emil Fischer<sup>3)</sup> wie folgt vor:

Es wurden 0.9 g der aus Ligroin umkristallisierten Methyldibenzyl-carbonäure mit Methylalkohol, der 3% Salzsäuregas enthielt, 4 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Sodann destillierte ich den größten Teil des Alkohols auf dem Wasserbade ab, versetzte den Rückstand mit der fünffachen Menge Wasser, neutralisierte mit fester Soda, zog das Öl mit Äther aus, trocknete es mit Kaliumcarbonat und verdunstete den Äther. Bei dem ersten Versuch erhielt ich 0.021 g Ester = 2.3%. Die zurückgewonnene Säure, 0.8 g, wurde noch einmal auf dieselbe Weise mit Holzgeist und Salzsäuregas usw. behandelt und ergab 0.006 g Ester = 0.7%.

Somit ist IV zu verwerfen, und ebenso fallen die im Vorangehenden aufgeführten, a priori ebenfalls möglichen, in Klammern [] gesetzten zweiten Formeln fort.

Gleichzeitig erwies sich die versuchte Veresterung, wie schon früher in anderen Fällen beobachtet worden ist, als vorzüglicher Reinigungsprozeß der Säure. Während diese nach den oben angegebenen Reinigungsverfahren stets den unscharfen Schmp. 117—125° gezeigt und die unbefriedigenden Analysenresultate ergeben hatte, schmolz sie jetzt nach einmaligem Umkristallisieren scharf bei 125—126° und ergab ein wesentlich besseres Resultat bei der Analyse:

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 188 [1895]. <sup>2)</sup> Diese Berichte 29, 1400 [1896].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 28, 3252 [1895].

0.1642 g Sbst.: 0.4805 g CO<sub>2</sub>, 0.0962 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 79.96, H 6.71.

Gef. » 79.81, » 6.56.

Sie bildet warzenförmig angeordnete, rhombische Prismen und ist in Wasser schwer, in Ligroin ziemlich, in allen übrigen Lösungsmitteln leicht löslich.

Zur Gewinnung eines Isochinolinderivats aus Benzalmethylphthalid verfuhr ich unter Anlehnung an die Versuche von S. Gabriel<sup>1)</sup> wie folgt:

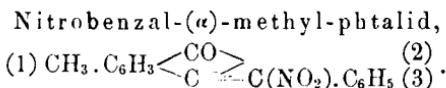
Benzalmethylphthalid wird in drei Gewichtsteilen Benzol mit gasförmiger, salpetriger Säure behandelt, bis eine smaragdgrüne Lösung entsteht. Nach dem Verdunsten derselben hinterbleibt ein gelbes Öl (Dinitrokörper), das man in der doppelten Menge heißen Alkohols löst. Dann fügt man heißes Wasser bis zur bleibenden Trübung hinzu, kocht den gelben Krystallbrei in einem Kölbchen mit Steigrohr noch 1/2 Stunde auf dem Wasserbade und lässt erkalten. Die neue Verbindung schießt in schönen gelben Blättchen an. Aus Alkohol umkristallisiert, schmilzt sie bei 198—199° unter Gasentwicklung.

0.1486 g Sbst.: 0.3717 g CO<sub>2</sub>, 0.0554 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>4</sub>. Ber. C 68.80, H 3.94.

Gef. » 68.22, » 4.17.

Demnach ist der Körper



Ausbeute 0.9 g aus 2 g Benzalmethylphthalid.

Trägt man ein Gemisch von 10 g Nitrokörper und 5 g rotem Phosphor portionsweise in 40 g erhitzte Jodwasserstoffsäure (Sdp. 127°) ein, so folgt jedesmal eine heftige Reaktion. Ist alles eingetragen, so kocht man das Gemisch noch 1 Stunde am Luftkühlrohr, lässt erkalten, wäscht das zurückbleibende braune Öl mit Wasser, kocht es sodann mit dem 15-fachen Volumen Alkohol, filtriert die alkoholische Lösung vom überschüssigen Phosphor ab und engt sie auf ein kleines Volumen ein; beim Erkalten gesteht die braune Lösung zu einem Krystallbrei, den man absaugt und mit wasserhaltigem Alkohol so

<sup>1)</sup> Diese Berichte 18, 1251, 2445, 3471 [1885]

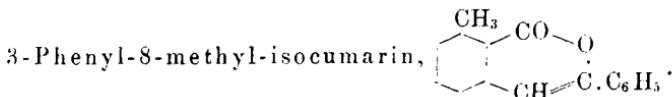
lange auswässt, bis er farblos abläuft. Das Produkt krystallisiert aus Alkohol in langen Nadeln vom Schmp. 131°.

0.1560 g Sbst.: 0.4650 g CO<sub>2</sub>, 0.0707 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 81.32, H 5.12.

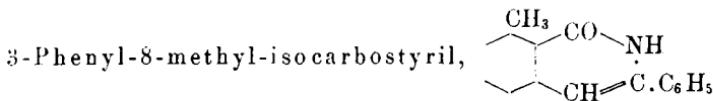
Gef. » 81.30, » 5.07.

Der Körper ist



Ausbeute 5 g. Er ist löslich in allen Mitteln außer Wasser und Ligroin.

2.65 g rohes Isocumarin werden mit 26 ccm alkoholischem Ammoniak 12 Stunden im Rohr auf 100° erhitzt; beim Erkalten scheidet sich das



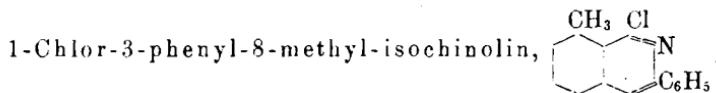
in kurzen Nadelbüscheln vom Schmp. 231° aus. Die Ausbeute beträgt 1.9 g Isocarbostyryl = 72 % der Theorie.

0.1488 g Sbst.: 0.4436 g CO<sub>2</sub>, 0.0735 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>ON. Ber. C 81.70, H 5.54.

Gef. » 81.31, » 5.53.

0.85 g Isocarbostyryl werden 1 Stunde mit frischem Phosphoroxychlorid zum Sieden erhitzt. Die entstandene gelbe Lösung gießt man auf Eis, fügt Natriumcarbonat hinzu und extrahiert mit Äther. Er hinterläßt verdunstet ein hellgelbes Öl, 0.8 g, das bald krystallisiert. Aus Alkohol, dann Petroläther liefert es Nadeln vom Schmp. 64—65°, d. i.



0.1475 g Sbst.: 0.4067 g CO<sub>2</sub>, 0.0624 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>NCl. Ber. C 75.74, H 4.77.

Gef. » 75.20, » 4.73.

0.75 g Phenylmethylchlorisochinolin werden mit 0.15 g rotem Phosphor und 3 ccm Jodwasserstoffsäure (127°) im Kölben mit Kühlrohr 3 Stunden gekocht. Beim Erkalten erstarrt das Reaktionsgemisch zum Jodhydrat des



In viel kochendem Wasser gelöst und vom Phosphor abfiltriert, scheidet sich das schwerlösliche Jodhydrat (0.7 g) in hellgelben Krystallen wieder aus. Die freie Base ist ein Öl, das bald zu Krystallwarzen (0.3 g) erstarrt.

Es ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig, zeigt auch nicht den charakteristischen Geruch des Isochinolins. Schmp. 51°.

0.1602 g Sbst.: 0.5134 g CO<sub>2</sub>, 0.0847 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>N. Ber. C 87.63, H 5.98.

Gef. » 87.40, » 5.92.

Das Jodhydrat bildet hellgelbe, verästelte Nadelchen, die sich unter Dunkelfärbung bei 207° zersetzen und etwa zwischen 216—218° zu einer dunkelrotbraunen Flüssigkeit zusammenschmelzen. Ebenso ist das Chlorhydrat in kaltem Wasser sehr schwer löslich. Es krystallisiert in langen, feiner Nadelbüscheln, die gegen 236—240° schmelzen. Das schwer lösliche Chromat bildet körnige Krystalle und schmilzt bei 164° zu einer dunkelroten Flüssigkeit. Das Platinsalz tritt in hellgelben, sternförmigen Nadelchen auf, die bei 221° unter Aufschäumen schmelzen. Das Pikrat, körnige Krystalle, erwärmt gegen 210° und schmilzt bei 232°. Das Goldsalz, mikroskopische Nadelchen, schmilzt unter allmählichem Erweichen bei 211° zu einem Schaum.

0.2095 g und 0.1089 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.0718 g und 0.0374 g Au.

C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>N.HCl.AuCl<sub>3</sub>. Ber. Au 35.27.

C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>N.HCl.AuCl<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O. » » 34.17. Gef. Au 34.27, 34.34.

Um zu prüfen, ob eine analoge Base ebenfalls ein Goldsalz mit einem Molekül Wasser gibt, das gleichfalls bei 100° nicht entweicht, bereitete ich aus dem von S. Gabriel<sup>1)</sup> erhaltenen  $\beta$ -Phenyl-isochinolin Schmp. 103—105°, das Goldsalz. Es schmolz bei 179—180° und enthielt tatsächlich 1 H<sub>2</sub>O. Die Analyse ergab nämlich:

0.2172 g Sbst.: 0.07766 g Au.

C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>N.HCl.AuCl<sub>3</sub>. Ber. Au 36.18.

C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>N.HCl.AuCl<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O. » » 35.02. Gef. Au 35.27.

## II. Nitrierung der *m*-Toluylsäure.

Die Aufarbeitung der bei Einwirkung von 400 g Salpetersäure auf 100 g *m*-Toluylsäure (s. S. 423) entstandenen Produkte erfolgte nach Maßgabe folgenden Schemas:

<sup>1)</sup> Diese Berichte 18, 3477 [1885].

100 g *m*-Toluylsäure nitriert

Krystallanschuß A 64 g; 2-Nitro- <i>m</i> -toluylsäure (Schmp. 219—220°)	Filtrat B; + 2 l Wasser
--	-------------------------

Fällung C; 54 g; Schmp. 124—167°; in 250 ccm Holzgeist vereistert; nach einigen Stunden + Eis	Filtrat D; eingedampft gab 16 g rohe 4-Nitro- <i>m</i> -toluylsäure (Schmp. 116—127°)
---	---

Fällung; mit Ammoniak behandelt	Filtrat E; verdunstet gab 13 g rohe 4-Nitro- <i>m</i> -toluylsäure (Schmp. 107—128°)
---------------------------------	--

Unlöslich: F = 27 g 6-Nitro- <i>m</i> - toluylsäureester (Schmp. 81—82°)	Filtrat; gefällt mit HCl
---	--------------------------

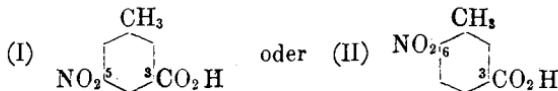
Fällung G; ausgekocht + Wasser	Filtrat H; eingedampft gab 1 g rohe 4-Nitrosäure (Schmp. 130—134°)
-----------------------------------	--

Rückstand I = 4 g 2-Nitrosäure (Schmp. 219—220°)	Lösung (K); verdunstet gab 7 g 4-Nitro- <i>m</i> -toluylsäure (Schmp. 129—132°).
---	--

Insgesamt wurden also erhalten: 68 g 2-Nitrosäure, 36 g 4-Nitrosäure und 27 g 6-Nitrosäureester. Zur weiteren Erläuterung diene Folgendes:

6-Nitro-*m*-toluylsäure,  $\text{CH}_3\text{:CO}_2\text{H}:\text{NO}_2$ ; Schmp. 215—216°.

Daß der Methylester dieser Säure in dem Produkt F vom Schmp. 81—82° vorliegt, wurde wie folgt erwiesen: die aus dem Ester durch Verseifung mit Salzsäure abgeschiedene Nitrosäure schmolz bei 215—216° (nach Jürgens loc. cit. 217°), schoß aus Alkohol in zugespitzten Nadeln an, war, wie eine Mischprobe zeigte, nicht etwa identisch mit der 2-Nitrosäure vom Schmp. 219—220° und natürlich auch von der bei 134° schmelzenden 4-Nitrosäure verschieden, konnte also, da sie aus der *m*-Toluylsäure entstanden war, nur entweder

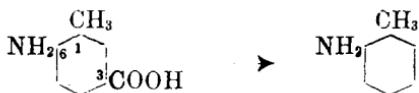


sein. Ich schloß auf letztere, d. h. 6-Nitrosäure; diese soll nach den vorliegenden Angaben aus Nitroxylol (Beilstein und Kreusler) resp. aus Nitroisocymol (Kelbe) entstehen und bei 211° resp. 214° schmelzen; ihr Bau ist von Remsen und Kuahara<sup>1)</sup> durch Umwandlung in die

<sup>1)</sup> Am. chem. Journ. 3, 438 [1881—1882].

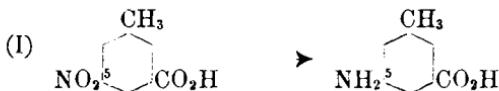
entsprechende Oxysäure  $\text{CH}_3:\text{CO}_2\text{H}:\text{OH} = 1:3:6$  vom Schmp. 172—173° aufgeklärt worden. Für das von mir dargestellte Präparat wurde die nämliche Konstitution wie folgt erwiesen:

Die fragliche Nitrosäure (Schmp. 215—216°) lieferte mit Eisenvitriol und Ammoniak reduziert die zugehörige Aminosäure vom Schmp. 169° (Beilstein und Kreusler 168°); sie gab mit Formamid verschmolzen kein Chinazolonderivat (enthielt also keinesfalls  $\text{NH}_2:\text{COOH}$  in *o*-Stellung) und lieferte bei der Destillation mit Kalk *o*-Toluidin:



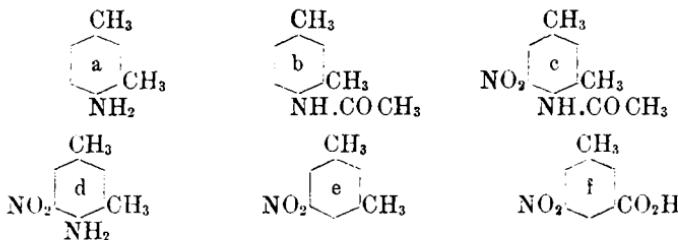
letzteres wurde nachgewiesen als Acet-*o*-toluid vom Schmp. 110°. Somit liegt die 6-Aminosäure vor, und deren Muttersubstanz ist also 6-Nitrosäure (s. Formel II).

Um aber dem Einwand zu begegnen, daß bei der Kalk-Destillation eine Umlagerung stattgefunden habe, und die fraglichen Säuren demnach die Konstitution



besaßen, habe ich Verbindungen dieser Konstitution zum Vergleich und zur Prüfung ihres Verhaltens dargestellt.

Die Reihenfolge der dazu nötigen Umwandlungen<sup>1)</sup> ergibt sich aus folgender Zusammenstellung:



5-Nitro-*m*-toluylsäure,  $\text{CH}_3:\text{CO}_2\text{H}:\overset{(1)}{\text{NO}_2}:\overset{(3)}{\text{NH}_2}:\overset{(5)}{\text{NO}_2}$  (Schmp. 174°).

Vom *m*-Xylidin (a) ausgehend, erhielt ich über das Acetylprodukt (b) 2 g 1.3.4.5-Nitroxylidin (d), das ich mit 4 g Amylnitrit und 1.5 ccm konzentrierter Schwefelsäure in 40 ccm Alkohol diazotierte, um dann durch Erhitzen die Aminogruppe abzuspalten. Nach Übertreiben mit

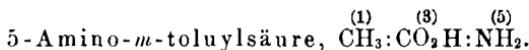
<sup>1)</sup> Vergl. dazu Töhl, diese Berichte **18**, 361 [1885]; Nölting, ebend. **18**, 2678 [1885]; Gabriel und Stelzner, ebend. **29**, 304 [1896].

Wasserdampf wurde das Nitroxylol (e) zur Reinigung mit verdünnter Natronlauge und sodann mit konzentrierter Salzsäure erwärmt und nach dem Erkalten über Glaswolle abfiltriert. Auf Ton getrocknet und aus Alkohol umkristallisiert, schmolz es bei 72—73°. Ausbeute 0.9 g 1,3,5-Nitroxylol.

Zur Umwandlung in 5-Nitro-*m*-toluylsäure (f) wurden nach Kownowaloff<sup>1)</sup> 2.65 g Nitroxylol mit 38 ccm Salpetersäure vom spez. Gewicht 1.16 im geschlossenen Rohr 50 Stunden bei einer Temperatur von 100° gehalten. Ausbeute 1.75 g Säure; der Rest war unverändert. Sie krystallisiert aus Wasser in seidenglänzenden, farblosen, langen Nadeln, und ist entgegen Töhl<sup>2)</sup> mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Ihr Schmelzpunkt ist 174<sup>3)</sup>, nicht 167° (Töhl).

Analyse des Silbersalzes der Säure: 0.3130 g Sbst.: 0.1174 g Ag.

$C_8H_6O_4N\text{Ag}$ . Ber. Ag 37.48. Gef. Ag 37.51.



1.8 g 5-Nitro-*m*-toluylsäure wurden in heißer, ammoniakalischer Lösung mit Eisenvitriol zur Aminosäure reduziert. Die braune, vom Eisenoxyd filtrierte Lösung dampfte ich im Vakuum ein und setzte das gleiche Volumen konzentrierter Salzsäure hinzu, wobei sich das Chlorhydrat der Aminosäure ausschied. Abgesogen, in kaltem Wasser mit etwas mehr als der berechneten Menge Natriumacetat versetzt und auf dem Wasserbade eingeengt, lieferte es die freie Aminosäure. Aus viel Benzol krystallisiert sie in schwach rosa gefärbten, drusenförmig angeordneten Nadelchen vom Schmp. 183°. Ausbeute 50 % der Theorie.

0.2034 g Sbst.: 16.0 ccm N (17°, 760 mm).

$C_8H_9NO_2$ . Ber. N 9.29. Gef. N 9.08.

Die Säure bildet ein schönes Kupfersalz in Krystalldrusen. Das ebenfalls schwer lösliche Silbersalz zeigte körnige Krystalle.

Die 5-Aminosäure destillierte ich wie ihr Isomeres (s. o.) mit Kalk und erhielt aus ihr, wie vorauszusehen, *m*-Toluidin, das als Acetyl derivat vom Schmp. 67.5—68° charakterisiert wurde. Hiernach ist ausgeschlossen, daß bei der Destillation der beiden isomeren Amino-

<sup>1)</sup> Diese Berichte **28**, 1861 [1895] und Chem. Zentralbl. **1899**, I, 1238.

<sup>2)</sup> Diese Berichte **18**, 360 [1885].

<sup>3)</sup> Nimmt man zur Oxydation des Nitroxylols konzentriertere Salpetersäure und erhitzt längere Zeit, so erhält man ein Gemisch von 5-Nitro-*m*-toluylsäure und symmetrischer Nitroisophthalsäure. Ich konnte den Dimethyl-ester der letzteren, Schmp. 123°, rein darstellen. (B. Beyer, Journ. f. prakt. Chem. [2] **25**, 470 und 490 [1882]).

säuren mit Kalk eine Umlagerung stattfindet, da sie beide verschiedene Toluidine ergeben.

Des weiteren wird die Konstitution der letztgenannten Säure durch ihre Überführung in 5-Oxy-*m*-toluylsäure  $\text{CH}_3\text{:CO}_2\text{H}\text{:OH}$  vom Schmp.  $210^\circ$  dargetan, die ich mittels salpetriger Säure bewerkstelligte. Diese Oxysäure ist bereits von Jacobsen<sup>1)</sup>, sowie von Liebermann und Voßwinkel<sup>2)</sup>, die ihr den Schmp.  $208^\circ$  bzw.  $210^\circ$  geben, dargestellt worden.

**5-Nitro-*m*-toluylsäure-methylester,**

aus einer Lösung der Nitrosäure in der 15-fachen Menge Methylalkohol und Sättigen mit Salzsäuregas gewonnen, krystallisiert aus Holzgeist in beiderseits schräg abgeschnittenen Tafeln vom Schmp.  $84-85^\circ$ .

0.1484 g Sbst.: 9.2 ccm N ( $16^\circ$ , 756 mm).

$\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_4$ . Ber. N 7.20. Gef. N 7.15.

Zur Ergänzung der Angaben über die isomeren Nitrosäuren stellte ich in gleicher Weise 4-Nitro-*m*-toluylsäure-methylester aus der Säure vom Schmp.  $134^\circ$  dar. Er schießt aus sehr wenig Methylalkohol in derben Nadeln an und schmilzt bei  $78-79^\circ$ .

0.2009 g Sbst.: 12.2 ccm N ( $16^\circ$ , 756 mm).

$\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_4$ . Ber. N 7.20. Gef. N 7.01.

Zur bequemeren Übersicht stelle ich schließlich die Formeln resp. Schmelzpunkte der vier Nitro-*m*-toluylsäuren, ihrer Methylester, sowie der entsprechenden Amino- und Oxysäuren zusammen:

Nitrosäure	$219-220^\circ$	$134^\circ$	$174^\circ$	$215-216^\circ$
Methylester	$74^\circ$	$78-79^\circ$	$84-85^\circ$	$81-82^\circ$
Aminosäure	$172^\circ$	$175^\circ$	$183^\circ$	$169^\circ$
Oxysäure	$164^\circ$	$151^\circ$	$210^\circ$	$172-173^\circ$

<sup>1)</sup> Diese Berichte 14, 2357 [1881]. <sup>2)</sup> Diese Berichte 30, 1742 [1897].