

Wir haben nun die verschiedenen Methoden, die zu Binitrokresol führen können, vergleichsweise ausgeführt und gefunden, daß der durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Toluidin erhaltene Körper die von Beilstein und Kreuzler angegebenen Eigenschaften hat. Die auf diese Weise erhaltenen gelblichen Krystalle, die durch Ueberführung in Salze gereinigt wurden, schmelzen bei 84°.

Das Silbersalz besaß die Zusammensetzung des Binitrokresol-Silbers; dasselbe unterscheidet sich im äußern Ansehn von dem oben beschriebenen dadurch, daß es in feineren und dunkler gefärbten Nadeln krystallisirt, die ein eigenthümliches Irisiren zeigen.

Das Verfahren, welches Duclos befolgte, lieferte demselben ein Gemenge von Nitro-Producten, aus denen nur schwierig Binitrokresol zu isoliren war. Die analytischen Zahlen sind nicht so zutreffend, daß sie die vollkommene Reinheit der Substanz garantiren. Beim Ausschütteln des nach der Vorschrift von Duclos aus einer geringen Menge Kresols dargestellten Productes mit Aether erhielten wir durch Verdunsten des letzteren Krystalle; wir glauben daher, daß das völlig reine Binitrokresol aus Kresolsulfosäure nicht flüssig ist und werden dies weiter festzustellen suchen.

Einstweilen läßt sich hiernach noch nicht bestimmen, aus welchem Material das Victoria-Gelb dargestellt wird, zumal da noch als dritte Möglichkeit die Herkunft aus einem isomeren Toluidin hinzutritt.

Das Binitrokresol erfährt eine ähnliche Umwandlung durch Einwirkung von Cyankalium, wie die Pikrinsäure; man erhält eine tief purpurroth gefärbte Lösung, aus der sich nur schwierig Krystalle gewinnen lassen und die bei Zusatz von Säuren gelatinöse Massen ausscheidet.

Durch Zinn und Salzsäure wird unter Reduction der Nitrogruppen das Doppelsalz einer Base in schönen Krystallen erhalten, mit deren Untersuchung wir uns beschäftigen werden.

Die Lösungen derselben färben sich schon an der Luft und werden durch Oxydationsmittel lebhaft geröthet. Namentlich Eisenchlorid verleiht denselben eine ebenso schöne als intensiv rothe Farbe.

79. Bronislas Radziszewski: Ueber einige Derivate der Phenyl-essigsäure (α Toluylsäure).

Die Phenylessigsäure wurde nach dem Verfahren des Hrn. Cannizzaro dargestellt. Wenn man die Vorsicht anwendet, daß man das Tribenzylamin, welches sich immer bei der Einwirkung von Benzylchlorür auf käufliches Cyankalium bildet, entfernt, so kann man die α Toluylsäure durch einfaches Umkrystallisiren aus Wasser reinigen, und es ist vollständig überflüssig, erst das Bariumsalz darzustellen.

Der Methyläther der Phenylelessigsäure ist eine farblose, bewegliche, schwach aber fein riechende Flüssigkeit, von spec. Gew. 1,044 bei 16° C. Er siedet ohne Zersetzung bei 220°; man erhält ihn bei Einwirkung von Methylalkohol und Salzsäure auf die freie Säure.

Der Aethyläther wird wie der vorige dargestellt. Sein spec. Gew. ist 1,031, er siedet bei 226° C. und besitzt einen sehr angenehmen Geruch. Durch Einwirkung rauchender Salpetersäure in der Kälte giebt er den Aethyläther der unten näher beschriebenen Paranitrophenylelessigsäure.

Brom wirkt auf α Toluylsäure sehr heftig ein; wendet man ein Molekül Brom auf ein Molekül Säure an und kühlt mit Wasser ab, so erhält man Parabromphenylelessigsäure. Sie ist ein in Prismen krystallisirender, bei 76° schmelzender Körper. Ihr Barium- und Calciumsalz krystallisiren in Warzen, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind.

Durch Oxydation mit chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure giebt sie die bei 251° schmelzende Parabrombenzoesäure.

Neben der Parabromsäure erhält man bei derselben Reaction eine andere gebromte Säure, die bei 99° schmilzt, welche ich aber noch nicht studirt habe.

Läfst man Brom auf α Toluylsäure, die auf 150° erhitzt ist, einwirken, so erhält man hauptsächlich Phenylbromessigsäure, welche schon früher von Hrn. Glaser und mir beschrieben worden ist. Ich habe diese Säure nicht isolirt; kocht man aber das Product dieser Reaction mit kaustischer Soda, so kann man daraus Formobenzoylsäure ausziehen, welche von mir analysirt worden ist.

Die Parabromnitrophenylelessigsäure erhält man sehr leicht durch Lösen der Parabromsäure in rauchender Salpetersäure. Es ist ein fester, schwach grünlich-gelb gefärbter, in concentrisch gruppirten Prismen krystallisirender, bei 130° schmelzender Körper.

Trocknes Chlor verwandelt die Phenylelessigsäure im Sonnenlichte in die Parachlorsäure um, welche in kleinen bei 68° schmelzenden Prismen krystallisirt. Die Hrn. Beilstein und Kuhlberg geben 60° als Schmelzpunkt für ihre Parachlorsäure an. Neben dieser Säure entsteht noch ein anderes gechlortes Product, mit dessen Studium ich gegenwärtig beschäftigt bin.

Die Phenylchloroessigsäure erhielt ich, indem ich Salzsäure auf Formobenzoylsäure bei 140° in verschlossenen Gefäßen einwirken liefs. Sie krystallisirt in rhombischen Täfelchen mit Abstumpfungen an den spitzen Winkeln. Sie schmilzt bei 78°. Die Salze sind sehr unbeständig und deshalb schwer zu krystallisiren.

Läfst man auf diese Säure bei Gegenwart von verdünntem Alkohol Natriumamalgam einwirken, so wandelt sie sich in α Toluylsäure um, welche mit der von Hrn. Canuizzaro erhaltenen identisch

ist. Mit kaustischem Kali gekocht, regenerirt sie Phenylglycolsäure (Formobenzoylsäure). Ich hoffe, daß Chlor, indem es auf Phenylessigsäure bei 150° wirkt, dieselbe Phenylchloroessigsäure geben wird. Wenn diese Reaction glatt geht, so wird sie eine ausgezeichnete und allgemeine Methode für die Bereitung der Formobenzoylsäure sein.

Die Phenylbichloroessigsäure wird durch Einwirkung von trockenem Chlor auf Phenylchloroessigsäure erhalten. Die Operation wird in der Wärme oder in der Kälte im directen Sonnenlichte ausgeführt.

In jedem Falle ist sie nicht das einzige Product der Reaction. Sie ist ein in quadratischen Tafeln krystallisirender, bei 69° schmelzender Körper. Ihre Salze krystallisiren in Büscheln. Wird die Phenylbichloroessigsäure mit Aetzkali gekocht und dann mit chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure behandelt, so giebt sie nicht-substituirte Benzoëssäure.

Die Paranitrophenylessigsäure erhält man durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Phenylessigsäure bei gewöhnlicher Temperatur. Sie bildet einen fast weissen, aus Alkohol in bei 114° schmelzenden Prismen krystallisirenden Körper. Ihr Natronsalz entspricht der Formel $C_8H_6(NO_2)O_2Na + 2H_2O$; es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in schwach gelben quadratischen Tafeln. Das Bleisalz krystallisirt in Warzen. Die mit Ammoniak gesättigte Säure giebt mit Silbersalzen einen gelblichen, mit Kupfersalzen einen grünen und mit Quecksilberoxydul- und Oxydsalzen einen rein weissen Niederschlag. Der Aether dieser Säure wird nach dem gewöhnlichen Verfahren erhalten, er bildet einen festen, aus Alkohol in rhombischen, bei 64° C. schmelzenden Tafeln krystallisirenden Körper. Derselbe Aether wird auch durch Nitriren des Phenylessigsäureäthers erhalten.

Wenn die Paranitrosäure mit chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure behandelt wird, so giebt sie Paranitrobenzoëssäure, die bei 230° schmilzt. Sie ist fast vollkommen weis, aber durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol nimmt sie eine ziemlich beständige grünliche Färbung an. Aus reinem Aether krystallisirt, bildet sie weisse Flitterchen, die in Massen durchscheinend und irisirend sind.

Bei der Reduction der Paranitrophenylessigsäure mit Zinn und Salzsäure erhält man ein Doppelsalz von Zinnchlorür und der Chlorwasserstoffverbindung der Paraamidophenylessigsäure. Wenn man das Product dieser Reaction auf die bekannte Art behandelt, so erhält man die Paramidophenylessigsäure. Sie krystallisirt in weissen, perlmutterglänzenden, durch Erwärmen und an feuchter Luft leicht zersetzbaren Blättchen; in kaltem Wasser ist sie unlöslich, in warmem Wasser und Alkohol ziemlich löslich. Die Salzsäureverbindung bildet lange, weisse, zu Büscheln gruppirte Nadeln, die nicht ohne theilweise Zersetzung sublimirbar sind. Das neutrale Sulfat krystallisirt leicht in hexagonalen Tafeln. Das Silbersalz ist ein weisser, wenig bestän-

diger Niederschlag. Das Kupfersalz ist grün und in Wasser vollständig unlöslich. Trotz vieler Versuche ist es mir bis jetzt nicht gelungen, diesen Körper in die Paraoxyphenylessigsäure überzuführen.

Wenn man die nitrierte Säure durch Ammoniumsulfhydrat reducirt und die amidirte Säure mit Essigsäure ausfällt, so erhält man eine gelbliche Flüssigkeit, aus welcher Salzsäure ein sich zart anfühlendes Pulver fällt. Nach einer Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung ist dieses Paraazophenylessigsäure. Sie ist in kaltem Wasser unlöslich, aus heißem krystallisirt sie in sehr langen, perlmutterglänzenden, strohfarbenen Streifen, die bei 138° schmelzen.

Die Binitrophenylessigsäure bildet sich beim Behandeln der Paranitrosäure mit einem Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure. Sie krystallisirt aus Wasser in dünnen, concentrisch gruppirten, bei 160° schmelzenden Nadeln. Sie ätherificirt sich sehr leicht beim Kochen mit Alkohol.

Neben der Paranitrosäure erhält man immer eine kleine Menge einer anderen nitrirten Säure, welche ich jetzt studire. Es scheint, daß beim Erwärmen sich die Menge dieser Säure beträchtlich vermehrt.

Alle Körper, die in dieser Abhandlung erwähnt worden sind, sind analysirt.

Es geht aus allen den beschriebenen Thatsachen weiter hervor, daß die Phenylessigsäure sich gegen die Haloide und Salpetersäure wie das Toluol verhält; sie giebt hauptsächlich die Paraproducte. Die Wärme scheint zu bewirken, daß die Haloide in die Seitenkette eintreten.

Es würde nun sehr interessant sein, festzustellen, unter welchen Bedingungen sich die Ortho- und Metaproducte bilden. Wenn, wie ich vermuthete — und ich habe schon einige Gründe, dies anzunehmen — bei der Einwirkung zwischen 15 und 150° diese Ortho- und Metaproducte entstehen, so würde es möglich sein, eine Grundlage zu finden, um mit einiger Wahrscheinlichkeit den chemischen Ort der verschiedenen Atome und Gruppen in Kerne der aromatischen Körper zu bestimmen.

Ich bin mit der Feststellung der Bedingungen beschäftigt, unter welchen die Ortho- und Metaverbindungen der α Toluylsäure entstehen, und ebenso mit der Wirkung der Haloide auf die Substitutionsproducte derselben Säure.

Laboratorium des Hrn. Professor L. Henry.

Löwen, den 6. Mai 1869.