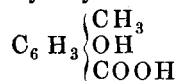


Ebenso wie das Dichlornitrophenol verhält sich das entsprechende Dibromnitrophenol (Schmelzp. 141°)¹⁾ beim Erwärmen.

268. F. Fittica: Ueber eine fünfte Oxytoluylsäure.

(Eingegangen am 3. Juli.)

Es waren bis jetzt 4 Oxytoluylsäuren der Constitution



bekannt, von denen drei, die sogenannten Kresotinsäuren (α , β und γ) von Engelhardt und Latschinoff²⁾ durch Einwirkung von Kohlensäure auf die drei isomeren Kresole erhalten wurden. Dieselben sind unter sich in den Schmelzpunkten verschieden, aber die Lösung einer jeden ist ausgezeichnet durch die Eigenschaft, mit Eisenchlorid eine violette Färbung zu geben. Die letztere Eigenschaft theilt eine Oxytoluylsäure nicht, die von Flesch³⁾ durch Schmelzen der aus dem Campherthiocymol dargestellten Sulfotoluylsäure mit Kalihydrat erhalten wurde. Ausserdem ist diese durch ihren Schmelzpunkt von den drei obigen Säuren verschieden. Ein fünfte Säure endlich von

der Formel $\text{C}_6\text{H}_3 \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{OH} \\ \text{COOH} \end{cases}$, welche weder mit einer der Kresotinsäuren,

noch auch mit der Flesch'schen Substanz den Schmelzpunkt gemein hat und mit Eisenchlorid nicht violett wird, habe ich kürzlich aus der bei 190° schmelzenden Mononitrotoluylsäure erhalten.

Veranlasst durch eine eingehendere Untersuchung über eine Mononitrotoluylsäure, deren von mir vermuthete Existenz mit der Benzoltheorie im Widerspruch stehen würde, und deren Resultate ich demnächst zu publiciren gedenke, habe ich eine grössere Menge der beiden Nitrocymole⁴⁾ (α und β) dargestellt und als Nebenprodukt eine entsprechende Menge gewöhnliche Mononitrotoluylsäure erhalten. Zur Ueberführung in die Oxytoluylsäure wurde dieselbe zuerst mittelst Zinn und Salzsäure in die Amidoverbindung verwandelt, welche bereits von Ahrens⁵⁾ characterisirt ist (Schmp. 164 — 165°) und diese in salpetersaurer Lösung mit salpetriger Säure behandelt. Nach längerem Einleiten bildete sich allmählig ein

¹⁾ Es wurde von uns früher bei Gelegenheit der Untersuchung der Nitrirungsprodukte der Dibromphenolsulfonsäuren der Schmelzpunkt dieser Verbindung zu 132° gefunden; wir haben uns aber seitdem überzeugt, dass der zuerst von Brunck angegebene Schmelzpunkt (141°) doch richtig ist.

²⁾ Zeitschrift f. Chem. 1869, S. 622.

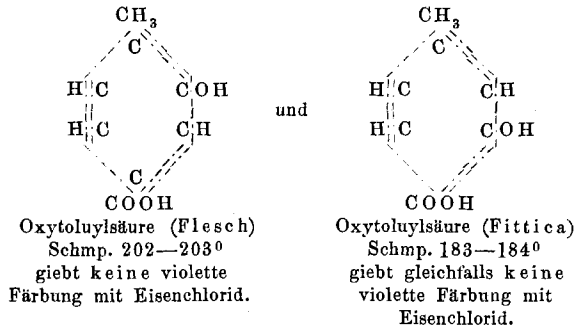
³⁾ Diese Berichte VI, S. 481.

⁴⁾ Landolph, diese Ber. VI, S. 937.

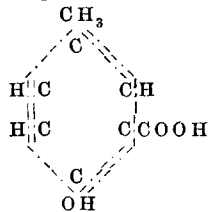
⁵⁾ Zeitschr. f. Chem. 1869, S. 102.

feiner weisser Niederschlag, eine Diazoverbindung (vielleicht salpetersaure Diazotoluylsäure, welche mit Wasser gekocht unter Gasentwicklung sich löste. Beim Erkalten dieser Lösung schied sich weisse kleine sternförmig vereinigte Nadeln aus, die aus heissem Wasser leicht umkrystallisirt werden konnten. Sie lösten sich leicht in Alkohol und Aether und schmolzen bei 183—184°. Die Verbrennung lieferte gute Resultate für die Formel $C_8 H_8 O_3$.

Es ist nun die Frage über die Constitution der fünf isomeren Oxytoluylsäuren, in welchen das Hydroxyl nicht ein Wasserstoffatom der Methylgruppe vertreten hat, sondern als an den Kohlenstoffkern gerückt anzunehmen ist, interessant. Vom Standpunkte der Theorie aus lässt sich die Fleisch'sche Säure und die meininge leicht aufzeichnen und deren Isomerie erklären. In beiden haben nämlich Methyl und Carboxyl Parastellung zu einander, da sie sich von demselben Cymol herleiten, welches bei der Oxydation Terephtalsäure giebt:



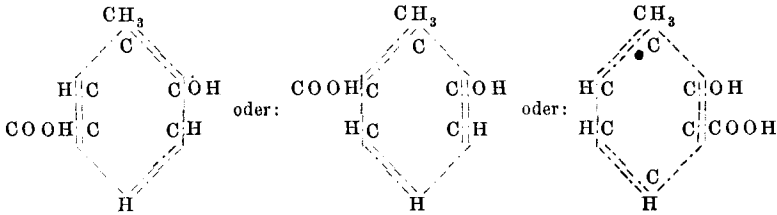
Ferner ist nachgewiesen, dass die Engelhardt'sche α -Kresotinsäure (Schmp. 147—150°) sowohl aus dem Para-Kresol durch die Kolbe'sche Reaction, als auch durch Schmelzen mit Kalihydrat aus einer Sulfosäure¹⁾ entsteht, welche aus dem Xylol des Steinkohlentheeröls dargestellt wird. Dieses Xylol enthält nun vorzugsweise die Modification Meta-Xylol, und es ist daher anzunehmen, dass aus dieser die α -Kresotinsäure gebildet wird. Das Hydroxyl in der Letzteren muss aber als mit der Methylgruppe para gestellt angenommen werden und daraus würde folgende Structurformel resultiren:



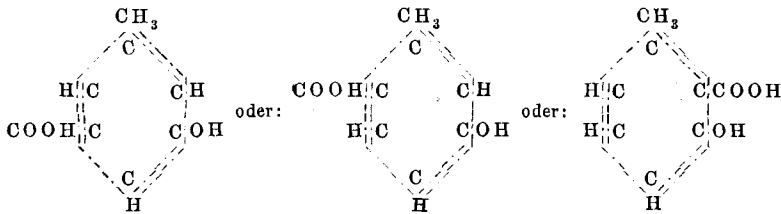
α -Kresotinsäure (Schmp. 147—150°) giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung.

¹⁾ Zeitschr. f. Chem. 1869, S. 715.

Die β -Kresotinsäure wurde aus dem Ortho-Kresol erhalten. Sie zeigt den Schmelzpunkt bei 114° . Es bleiben für sie folgende Strukturformeln:



Die γ -Kresotinsäure endlich, aus Meta Kresol, schmilzt bei 168 bis 173° . Sie hat die Wahl zwischen den Strukturformeln:



da es nicht gleichbedeutend sein würde, ob die Gruppe COOH nur dem Methyl oder auch zugleich dem Hydroxyl benachbart stehend gedacht wird.

Hervorzuheben ist, dass bei sämtlichen Kresotinsäuren die Carboxylgruppe nicht mit dem Methyl in der Parastellung figuriren kann, weil sie dadurch mit den Oxytoluylsäuren in Conflict gerathen würden, für welche die Parastellung von COOH und CH_3 verbürgt ist. Dieser Umstand erklärt vielleicht die Unempfindlichkeit der letzteren Säuren gegen Eisenchlorid.

Stuttgart, I. chemisches Laboratorium.

269. A. Oppenheim und S. Pfaff: Einwirkung des Chloroforms auf Natriumessigäther.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCIX; vorgef. von Hrn. Oppenheim.)

Die merkwürdige Entdeckung von Hrn. Geuther und von HH. Frankland und Duppa, dass Natrium in das Molekül des Essigäthers eintrete, hat von 1863 bis 1868 ihre Urheber zu mehreren synthetischen Arbeiten veranlasst, welche jedoch bis in die neueste Zeit nur geringe Nachfolge gefunden haben. Nächst einer Untersuchung Hrn.