

löst wird. Beide Säuren aber sublimiren, ohne vorher zu schmelzen und beide sind in Aether unlöslich.

Ich erinnere hier daran, dass wir durch die Arbeiten von Gräbe¹⁾, Hübner und Petermann²⁾ und die Speculationen von Ladenburg³⁾ genöthigt sind, die absolute Stellung von Hydroxyl und Carboxyl in der Paraoxybenzoesäure wie 1 : 4 und somit eine gleiche Stellung für die Carboxylgruppen in der Terephtalsäure anzunehmen. Da nun durch Oxydation des Propyls im Cymol (tere)-Toluylsäure entsteht, so folgt daraus, dass nach der Benzoltheorie nur 2 isomere Mononitroderivate des Cymols, mithin der (tere)-Toluylsäure existenzfähig sind. Die von mir aufgefundene γ -Mononitrotoluylsäure steht daher mit der Benzoltheorie im Widerspruch.

Diese Betrachtung hat mich veranlasst, eine genauere Vergleichung der β - und γ -Nitrotoluylsäure vorzunehmen. Zunächst habe ich gefunden, dass die Salze beider Säuren eine grosse Aehnlichkeit besitzen; nur das Platinsalz der β -Säure ist viel löslicher in Alkohol als das der γ -Säure. Ich versuchte darauf, durch Zinn und Salzsäure Amidoverbindungen zu erhalten, allein dadurch wurden die Körper nach tagelangem Einwirken kaum angegriffen. Ebenso resultatlos habe ich Zink und Salzsäure wirken lassen. Endlich behandelte ich die Säuren mit Natriumamalgam und Wasser und bekam bessere Resultate.

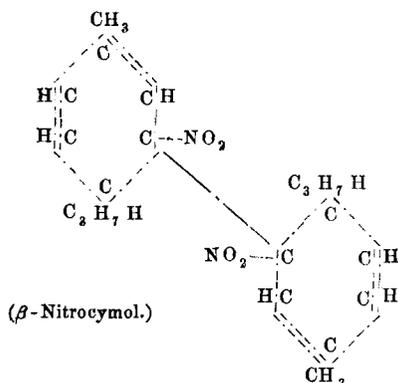
Auf diese Weise entstehen zwei isomere Azosäuren. Diejenige aus β -Nitrosäure stellt gelbliche mikroskopische Nadeln vor, die den Schmelzpunkt bei 182° — 184° zeigen, und ist ziemlich in kochendem Wasser löslich, fast unlöslich in kaltem Wasser und leicht löslich in Alkohol. Die zweite Azosäure (aus γ -Nitrosäure) ist sowohl in heissem als auch in kaltem Wasser so gut wie unlöslich und in Alkohol, aus dem sie in büschelförmig vereinigten Nadeln krystallisirt, sehr schwer löslich. Sie sublimirt (in höherer Temperatur als die γ -Nitrosäure) ohne vorher zu schmelzen, wobei sie sich zum Theil zersetzt. Beide Säuren sind in Aether löslich.

Die Isomerie der β) und γ) Nitrotoluylsäuren ist somit erwiesen, und es fragt sich nun, auf welche Weise man ihre Constitution sich vorzustellen hat. Man kann annehmen, dass das β -Nitrocymol ein verdichtetes α -Nitrocymol sei und seine Structur folgendermaassen aufzeichnen:

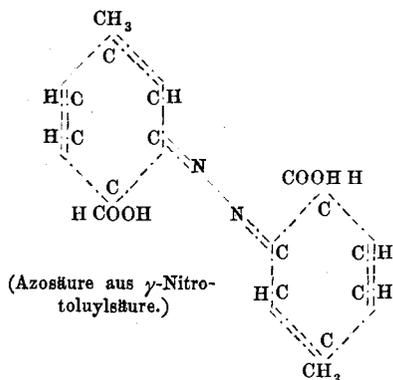
1) Annalen Bd. 149, S. 26.

2) Annalen Bd. 149, S. 129.

3) Diese Berichte II, S. 140.



Die γ -Nitrotoluylsäure würde dann eine entsprechende Formel erhalten, und der aus dieser entstehenden Azoverbindung käme folgende Formel zu:

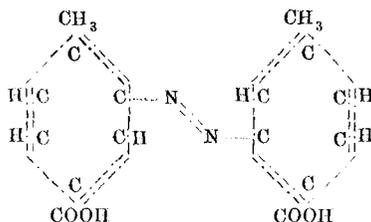


Ich verhehle mir freilich nicht, dass diese Formeln nicht wohl befriedigen können, weil sie gezwungen erscheinen; aber sie bieten einstweilen eine gewisse Erklärung der vorliegenden Thatsachen. Vielleicht erfolgt die Gruppierung der Atomcomplexe und die Atomverketzung nach Art einer mathematischen Reihe.

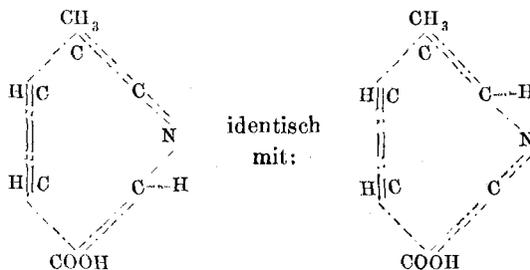
Die α) Nitrotoluylsäure wird durch Zinn und Salzsäure leicht in die bekannte Amidoverbindung übergeführt. Es erschien mir von Interesse, die ihr entsprechende Azoverbindung darzustellen. Es geschah dies mittelst der bekannten Reaction durch Natriumamalgam. Ich liess es bei der Darstellung einer jeden Azosäure stets so lange einwirken, bis in der Lösung durch Essigsäure im Ueberschuss keine Fällung mehr entstand. Dabei färbte sich das Einwirkungsproduct der γ -Säure stets vorübergehend rosenroth. Durch Ausfällen mit Salzsäure oder auch durch Ausschütteln der essigsauren Lösung mit Aether und

Umkrystallisiren aus heissem Wasser wird die Azoverbindung der α -Nitrotoluylsäure rein erhalten.

Die auf diese Weise entstehende Säure ist identisch mit derjenigen aus β -Nitrotoluylsäure. Sie verhält sich genau wie diese gegen Lösungsmittel und zeigt den Schmelzpunkt bei 183° — 184° . Dadurch tritt aber die Constitution der Azosäuren in ein neues Licht. Denn entweder muss hier angenommen werden, dass bei der Einwirkung von Natriumamalgam eine Atomwanderung vor sich ging und so in jedem Falle eine Säure folgender Constitution entstanden wäre:



oder man kann sich denken, dass der Stickstoff sich gleichsam in den Kohlenstoffkern eingeschoben habe:



und dann erklärt sich die Entstehung der gleichen Azosäure aus α - und β -Nitrotoluylsäure ungezwungener.

Vielleicht ist auch die Azobenzoessäure mit der Para-Azobenzoessäure identisch, wofür in der That die bis jetzt darüber vorliegenden Angaben sprechen.

Aus dem β -Nitrocymol kann eine besondere Cymolsulfosäure erhalten werden, worüber ich hier kurz berichten will. Durch die Arbeiten von Beilstein und Kupffer ¹⁾ und von mir ²⁾ ist die Identität der bis jetzt bekannten Cymolsulfosäuren aus Campher, Römisch-Kümmelöl, Ptychotisöl und Thymol nachgewiesen worden. Es war nun zu vermuthen, dass das β -Nitrocymol durch Behandlung mit

¹⁾ Annalen Bd. 170, S. 282.

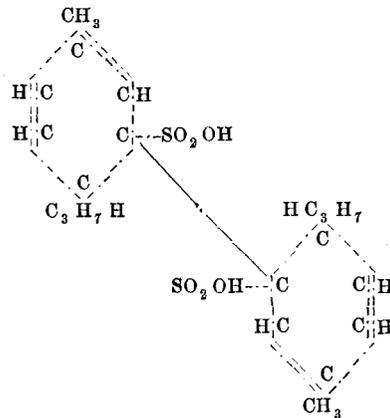
²⁾ Annalen Bd. 172, S. 303.

Schwefelsäure entweder eine Nitrosulfosäure, oder aber wahrscheinlicher unter Austritt der Nitrogruppe eine Sulfosäure geben würde, welche letztere isomer mit der bekannten sein konnte. Die zweite Voraussetzung hat sich mir bestätigt.

Die neue Sulfosäure entsteht leicht durch gelindes Erwärmen von β -Nitrocymol mit concentrirter, aber nicht rauchender Schwefelsäure. Nach dem Eingiessen der sauren Lösung in Wasser und Erkalten des Gemisches scheidet sich die neue Substanz ab. Man kann sie aus heissem Wasser umkrystallisiren

Bei der Analyse zeigte sie sich stickstofffrei, und ihre Isomerie mit der bekannten Cymolsulfosäure gab sich mir dadurch kund, dass sie einen constanten Schmelzpunkt bei 177° zeigte, während die gewöhnliche Cymolsulfosäure erst über eine Temperatur von 270° hinaus unter Zersetzung und Schwärzung schmilzt, dass jene in kaltem Wasser fast unlöslich ist, während diese darin sich ausserordentlich leicht löst, dass endlich jene aus Wasser in mikroskopischen, dicken Prismen krystallisirt, während diese Säure durch gleiche Behandlungsweise in Blättchen erhalten wird.

Nach obigen Betrachtungen könnte die neue Cymolsulfosäure graphisch folgendermaassen versinnlicht werden:



Stuttgart, I. chemisches Laboratorium.

394. Ernst Schmidt: Ueber die Oxydationsprodukte des Isobutylalkohols.

(Eingegangen am 16. October; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Obschon durch die Untersuchungen von Kraemer¹⁾ die Frage, ob das Aceton zu den normalen Oxydationsprodukten des Isobutyl-

¹⁾ Diese Berichte VII, S. 252.