

434. Th. Zincke: Notiz über Orthobrombenzoësäure.

(Aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 12. November.)

In diesen Berichten S. 1006 theilt Kekulé einige Beobachtungen über verschiedene Orthoderivate des Benzols mit. Er zeigt unter Anderm, dass aus dem Orthojodtoluol mit Leichtigkeit Orthojodbenzoësäure erhalten werden kann, wenn man als Oxydationsflüssigkeit statt der Chromsäuremischung verdünnte Salpetersäure anwendet.

Mit diesem Resultate stehen einige Beobachtungen, welche ich bereits vor längerer Zeit gemacht habe, in völliger Uebereinstimmung; ich habe aus dem flüssigen Bromtoluol, wie man es durch Ausfrierenlassen des rohen Bromtoluolgemischs gewinnt, ohne Schwierigkeit neben Parabrombenzoësäure grosse Mengen von Orthobrombenzoësäure erhalten. Die von mir beobachteten Eigenschaften der letzteren Säure weichen aber von dem bis jetzt darüber Bekanntgewordenen etwas ab, so dass eine Mittheilung meiner Resultate nicht ganz überflüssig erscheinen dürfte; zugleich möchte ich bei dieser Gelegenheit eine eingehendere Untersuchung der auf obigem Wege leicht zugänglichen Säure für einen meiner Schüler referiren.

Die Oxydation des flüssigen Bromtoluols mit verdünnter Salpetersäure (1 Vol. rohe Säure auf 3—4 Vol. Wasser) gelingt ungemein leicht; man kocht 2 Tage mit umgekehrten Kühler, destillirt unangegriffenes Bromtoluol im Wasserdampfstrom ab und behandelt letzteres nochmals in derselben Weise; der Rückstand wird erkalten gelassen, wobei sich die Parabrombenzoësäure fast vollständig ausscheidet; man filtrirt, mischt mit etwas Wasser und dampft nun sämmtliche sauren Laugen nach dem Neutralisiren mit Soda oder Ammoniak auf etwa $\frac{1}{4}$ Vol. ein; auf Zusatz von Salzsäure scheidet sich jetzt die grösste Menge der Orthosäure ab, nur ein kleiner Theil bleibt gemengt mit etwas Nitrosäure in der Mutterlauge gelöst. Zur weiteren Reinigung dient am besten das Barytsalz, man löst in Barytwasser, dampft zur Trockne, löst den orthobrombenzoësauren Baryt in möglichst wenig Wasser, dampft wieder ein, entfernt kleine Mengen harziger Produkte mit absolutem Alkohol und krystallisirt dann wiederholt aus heissem 80 pCt. Alkohol um. Das Barytsalz krystallisirt in schönen, langen Nadeln oder dickeren, prismatischen Krystallen, welche sehr leicht verwittern; im trocknen Zustand entspricht es der Formel: $(C_7H_5BrO_2)_2Ba$; es enthält wahrscheinlich Krystallalkohol.

Die aus dem Barytsalz abgeschiedene Orthobrombenzoësäure krystallisirt aus heissem Wasser in schönen, langen Nadeln, die bisweilen eine Länge von 1— $1\frac{1}{2}$ Zoll erreichen und schönen Seidenglanz zeigen; sie schmilzt bei 147—148° und sublimirt leicht in langen, glänzenden Nadeln, welche denselben Schmelzpunkt besitzen. In kal-

tem Wasser ist sie schwer löslich, aber doch bei Weitem löslicher wie die beiden isomeren Säuren; in heissem Wasser löst sie sich verhältnissmässig leicht; in Alkohol, Aether, Chloroform etc. ist sie in grosser Menge löslich. Mit Wasserdämpfen destillirt die Orthobrombenzoësäure nicht oder doch nur sehr langsam über; bei verschiedenen Versuchen gaben wässrige Lösungen ein Destillat, aus dem mit Aether nur Spuren fester Substanz ausgezogen werden konnten, während der Rückstand einen Theil der Säure auskrystallisiren liess. Beim Schmelzen mit Kalihydrat entsteht in reichlicher Menge eine Säure, welche mit Eisenchlorid einen amorphen, gelblichen Niederschlag neben einer sehr schwachen Salicylsäurereaction giebt. Man könnte hieraus auf das Vorhandensein von Paraoxybenzoësäure, also auf eine Umlagerung der Seitenketten während des Schmelzens schliessen; mir scheint jedoch die entstandene Säure keine Paraoxysäure zu sein; ich habe dieselbe aber noch nicht in völlig reinem Zustande erhalten können und muss ihre genaue Untersuchung bis auf später verschieben.

Wie man sieht, stimmen die Eigenschaften der von mir erhaltenen Säure nicht ganz mit den von V. v. Richter¹⁾ angegebenen überein. Richter giebt den Schmelzpunkt der aus Anthranilsäure und aus dem Griess'schen Bromnitrobenzol erhaltenen Säure (nach ihm Metasäure) zu 137—138° an; beim Schmelzen mit Kalihydrat hat er, ähnlich wie Kekulé aus der Orthojodbenzoësäure, Salicylsäure erhalten. Ich hielt es unter diesen Umständen für geboten, die Säure nach einer der Richter'schen Methoden darzustellen und mit meiner zu vergleichen. Ich habe als Ausgangspunkt das Bromnitrobenzol, welches seinen übrigen Beziehungen zufolge Meta- und nicht Orthosäure liefern sollte, gewählt und dasselbe nach v. Richter's Angaben mit Cyankalium behandelt. Bei der weiteren Reinigung der Säure habe ich mich der oben angegebenen Methode bedient und bin schliesslich, wenn auch erst nach sehr häufigem Umkrystallisiren zu einem Barytsalz gelangt, welches eine Säure lieferte, die unsublimirt bei 146°, sublimirt bei 147—148° schmolz, also jedenfalls identisch mit der meinigen war; sie unterschied sich nur durch etwas gelbliche Farbe und stärkeren Glanz. Richter hat also den Schmelzpunkt etwas zu niedrig gefunden, was bei der schwierigen Reindarstellung der Säure nach seiner Methode nicht zu verwundern ist.

Die angegebene Ueberführung des flüssigen Bromtoluols in Orthobrombenzoësäure schliesst sich direct an die von Hübner und Jannasch ausgeführte Umwandlung desselben in Orthotoluylsäure an und dürfte wohl jeden Zweifel beseitigen, dass das rohe Bromtoluol neben der Paramodification die Orthomodification enthält.

¹⁾ Diese Berichte IV, 465.