

sich der Körper in mikroskopischen, gelben Nadeln ab, deren Schmelzpunkt über 320° liegt; höher erhitzt, sublimirt er in orangegelben Nadeln ohne Zersetzung.

Concentrirte Schwefelsäure löst den Körper langsam mit rother Farbe auf, Wasser fällt daraus gelbe Flocken der unveränderten Substanz. Concentrirte Salpetersäure ist ohne Einwirkung; von rother rauchender Salpetersäure wird er beim Erwärmen mit rother Farbe gelöst, beim Erkalten scheiden sich kleine, gelbe Nadeln aus.

Die Analysen des aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirten Körpers führen zu der Annahme, dass derselbe ein Pentabromazonaphtalin $C_{20}H_9Br_5N_2$ ist.

	Theorie.		Versuch.		
			I.	II.	III.
C_{20}	240	35.46	35.27	—	—
H_9	9	1.32	1.49	—	—
Br_5	400	59.08	—	58.86	58.71
N_2	28	4.14	—	—	—
	<u>677</u>	<u>100.00</u>			

Derselbe Körper entsteht, wenn man Azonaphtalin mit überschüssigem Brom einige Stunden lang auf 260° erhitzt.

147. A. Michael: Zur Darstellung der Paramidobenzoësäure.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCXX.)

Eingegangen am 18. März.

Die Darstellung der Paramidobenzoësäure aus dem festen Nitrotoluol ist eine umständliche Operation, welche überdies nur eine wenig ergiebige Ausbeute liefert. Ein vortheilhafterer Ausgangspunkt für die Darstellung dieser Säure schien das starre Toluidin zu sein. Direct oxydirt, verwandelt sich das Toluidin bekanntlich in Azotoluol, allein es stand zu erwarten, dass die Ersetzung der Wasserstoffatome in der Amidogruppe durch einen Säurerest demselben Oxydationsmitteln gegenüber eine grössere Beständigkeit ertheilen würde. Die Ueberführung einer solchen Verbindung, des Acetparatoluidids, in die entsprechende Carbonsäure ist bereits von Hrn. Hofmann¹⁾ bewiesen worden. Ich wählte die Succinyl- und Phtalylderivate des Toluidins, von denen man, da in ihnen beide Wasserstoffatome der Amidogruppe ersetzt sind, die besten Resultate erwarten durfte. Auch glaube ich in der That eine vortheilhafte Methode der Darstellung der Paramidobenzoësäure ermittelt zu haben, welche ich im Folgenden der Gesellschaft, mittheile.

¹⁾ Hofmann, diese Berichte IX. 1299.

Das Paratolylsuccinimid ist schon von Sell¹⁾ und in der letzten Zeit wieder von Taylor²⁾ beschrieben worden. Man erhält es am besten durch Zusammenschmelzen von gleichen Gewichtstheilen festen Toluidins mit Bernsteinsäure in einer Retorte; nachdem die geschmolzene Masse, welche anfangs stark schäumt, ruhig kocht, wird schnell mittelst eines Vierbrenners überdestillirt. Einmal aus Wasser krystallisirt erhält man es im Zustande der Reinheit. Die Ausbeute ist eine sehr gute, etwa 90 pCt. der theoretischen.

Ich versuchte zuerst die Oxydation dieses Körpers mit der theoretischen Menge von Kaliumpermanganat, (auf 1 Mol. Tolylsuccinimid 2 Mol. Kaliumpermanganat), in einer sehr verdünnten, heissen wässerigen Lösung. Die Oxydation geht mit grosser Leichtigkeit vor sich. Beim Versetzen der von dem ausgeschiedenen Manganhyperoxyd filtrirten Flüssigkeit mit einer genügenden Menge Salzsäure scheidet sich ein reichlicher Niederschlag von einer Säure ab. Diese Säure zeigte selbst nach wiederholtem Umkrystallisiren den constanten Schmelzpunkt von 213°, und da ich keine äusserliche Verschiedenheit in der Substanz bemerken konnte, glaubte ich einen einheitlichen Körper vor mir zu haben, obwohl die aus einer grossen Anzahl von Analysen erhaltenen Zahlen durchaus nicht mit der von mir erwarteten Substanz übereinstimmten. Bei der Untersuchung dieser Säure ergab sich aber, dass dieselbe, mit concentrirter Salzsäure einige Zeit gekocht, nachdem der Ueberschuss letzterer vertrieben und mit Natronlauge versetzt worden war, beim Kochen den charakteristischen Geruch des Toluidins zeigte. Es wird also ein Theil des Permanganats zur vollständigen Verbrennung der Substanz verbraucht, und durch das entstehende Kaliumhydrat ist das Tolylsuccinimid unter Aufnahme von einem Molecul Wasser in die Tolylsuccinaminsäure übergeführt worden. Diese wird mit der von mir erwarteten Säure gemengt beim Ansäuern mit Salzsäure gefällt. Ich habe mich durch einen besonderen Versuch überzeugt, dass sich das Tolylsuccinimid beim Kochen mit einer Lösung von Kaliumhydrat auf diese Weise verhält. Die Oxydation wurde nun mit 4 Mol. Kaliumpermanganat versucht. In der mittelst Salzsäure ausgefällten Säure konnte bei der Behandlung mit concentrirter Salzsäure und Natriumhydrat allerdings Toluidin nachgewiesen werden, die Menge ist aber immerhin nur eine sehr minimale. Mit 6 Mol. des Permanganats erhält man eine einheitliche, durch einmaliges Krystallisiren aus Wasser schon ganz reine Substanz.

Die Elementaranalyse ergab Zahlen, welche zu der erwarteten Formel $C_{11}H_{11}NO_6$ führen:

¹⁾ Sell, Ann. Chem. Pharm. 126, 163.

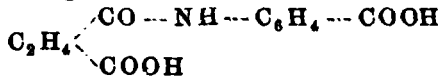
²⁾ Taylor, diese Berichte VIII, 1225.

	Berechnet.		Gefunden.		
	I.	II.	I.	II.	III.
C ₁₁	132	55.69	55.85	55.92	—
H ₁₁	11	4.64	4.93	5.04	—
N	14	5.90	—	—	6.28
O ₃	80	33.77	—	—	—
	237	100.00.			

Die Säure stellt gelblich gefärbte Nadeln dar, die constant bei 225—226° (uncorr.) schmelzen. In kaltem Wasser wenig löslich, löst sie sich in viel heissem auf und krystallisirt beim Erkalten wieder aus. In kaltem Alkohol ist sie ziemlich, in heissem sehr leicht löslich. Sie löst sich sehr leicht in Ammoniak, und beim Einengen der Lösung scheidet sich das selbst in kaltem Wasser ziemlich leicht lösliche Ammoniumsalz krystallinisch aus. Bariumchlorid fällt aus einer concentrirten Lösung des Ammoniumsalzes einen weissen Niederschlag des Bariumsalzes, welches aus heissem Wasser umkrystallisirt, schöne krystallinische Blättchen bilden. Versetzt man die Lösung des Ammoniumsalzes in einem Fall mit Bleinitrat, und im andern mit Kupfersulfat, so erhält man die in heissem Wasser löslichen Niederschläge des Blei- bezüglich Kupfersalzes. Das erstere besitzt eine weisse Farbe, während das letztere hellblaue ist. Das Silbersalz erhält man auf gleiche Weise aus dem Ammoniumsalz und Silbernitrat als einen weissen flockigen Niederschlag. Die Analyse ergab folgende Zahl:

	Theorie.	Versuch.
Ag	47.87	47.59.

Die Säure hat folgende Structurformel



und dürfte Oxysuccinylparamidobenzoëssäure genannt werden. Eine dieser isomere Säure ist schon von Muretow¹⁾ durch Schmelzen von Metamidobenzoëssäure und Bernsteinsäure erhalten worden. Kocht man die aus dem Tolylsuccinimid gewonnene Säure einige Zeit mit schwach rauchender Salzsäure und vertreibt alsdann den grösseren Theil der letzteren, so fällt beim Erkalten das in concentrirter Salzsäure ziemlich unlösliche Chlorhydrat der Paramidobenzoëssäure aus. Behandelt man dieses Salz mit Natriumcarbonat und säuert dann schwach mit Eisessig an, so erhält man die durch die Beobachtung ihres Schmelzpunktes und durch ihre übrigen Eigenschaften characterisirte Paramidobenzoëssäure. Die Ausbeute an Paramidobenzoëssäure ist immerhin eine sehr vortheilhafte. Nimmt man zur Oxydation des Tolylsuccinimids 4 Mol. des Permanganats, und zur Darstellung der Paramidobenzoëssäure ist dieses Verhältniss zu empfehlen, so erhält man aus

¹⁾ Muretow, diese Berichte V, 330.

10 Grm. des Toly succinimids $3\frac{1}{2}$ —4 Grm., also 50—60 pCt. der theoretischen Ausbeute an reiner Paramidobenzoesäure. Die rohe Säure wie man sie beim Versetzen der von dem Manganhyperoxyd abfiltrirten Flüssigkeit mit Salzsäure erhält, kann gleich wie oben angegeben weiter behandelt werden. Es dürfte von Interesse sein, das Acetparatoluidid unter gleichen Bedingungen zu oxydiren, da es ein viel billigeres Material als der Succinylkörper ist.

Ich habe auch versucht eine ähnliche Säure in der Orthoreihe zu erhalten und stellte zu diesem Zwecke das Orthotolylsuccinimid dar. Man behandelt Bernsteinsäure mit dem flüssigen Toluidin des Handels wie schon angegeben. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser kann man es von der in Wasser viel unlöslicheren Para-Verbindung trennen. Es stellt eine in Wasser leicht lösliche, bei 75° schmelzende Verbindung dar, welche aus der wässerigen Lösung in Büscheln krystallisirt. Ich versuchte nun die mit Kaliumhydrat versetzte, wässerige Lösung dieses Körpers mit Kaliumpermanganat zu oxydiren. Es gelang mir aber bis jetzt keine neue Säure aus den Oxydationsproducten darzustellen.

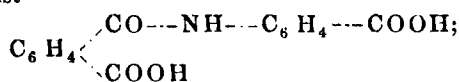
Die Aehnlichkeit der Phtalsäure mit der Bernsteinsäure machte es wahrscheinlich, dass sich auch das Paratolylphtalimid durch Oxydation in die entsprechende Säure werde überführen lassen. Das Paratolylphtalimid erhält man analog dem Paratolylsuccinimid durch Zusammenschmelzen und Destillation gleicher Molecule von Phtalsäure und festem Toluidin. Man krystallisirt die fein gepulverte Substanz aus Alkohol.

Bei der Analyse wurden Zahlen erhalten, welche der Formel $C_{15}H_{11}NO_2$ entsprechen.

	Berechnet.	Erhalten.
C	76.49	76.36
H	3.42	3.83.

Das Paratolylphtalimid¹⁾ ist in kaltem und heissem Wasser fast vollkommen unlöslich, ebenso in kaltem Alkohol, es löst sich dagegen in einem mehrfachen Volum heissem Alkohol, und krystallisirt beim Erkalten in Nadeln aus. Es schmilzt bei 200° (uncorr.). Erhitzt man es vorsichtig, so sublimirt es in langen Nadeln.

Zur Oxydation wendet man am besten 8 Mol. des Kaliumpermanganats an. Da die Verbindung in heissem Wasser nur wenig löslich ist, so geht die Oxydation sehr langsam vor sich. Man reinigt durch Krystallisiren aus verdünntem Alkohol. Die Structurformel dieser Säure ist



¹⁾ Ich erwähne hier beiläufig, dass der Schmelzpunkt des Phtalimids, welchen ich nirgends in der Literatur finden konnte, bei 226—227° (uncorr.) liegt.

sie dürfte daher Oxyphthalylparamidobenzoëssäure genannt werden.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Berechnet.	Erhalten.	
		I.	II.
C	63.15	62.91	63.14
H	3.85	4.26	4.57.

Die Säure ist in Wasser, kaltem wie heissem, fast vollkommen unlöslich. Sie schmilzt unter Zersetzung bei 275—277° (uncorr.). Die Salze sind denjenigen der entsprechenden Succinylsäure ähnlich.

Das Paratolylphthalimid liefert mit 4 Mol. Kaliumpermanganat oxydirt und wie oben angegeben, weiter behandelt, auch eine gute Ausbeute von Paramidobenzoëssäure. Bei der Darstellung der Paramidobenzoëssäure ist aber das Tolylsuccinimid wegen seiner leichten Oxydationsfähigkeit vorzuziehen.

148. Arthur Michael und Thomas H. Norton: Ueber die Diamidosulfobenzid-Dicarbonsäure.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCXXI.)

Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Th. H. Norton.

Von den vielen möglichen Amidosulfobenzoëssäuren sind bis jetzt nur drei dargestellt, und zwar zwei isomere von Griess¹⁾, durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Metamidobenzoëssäure, und eine nur wenig untersuchte von Limpricht und Uslar²⁾, durch Nitriren und Amidiren der Metasulfobenzoëssäure. Die Einwirkung von Schwefelsäure auf die Ortho- und Paramidobenzoëssäure schien uns deshalb von Interesse zu sein, weil man vielleicht durch Wegnahme der Amidogruppe aus den Sulfosäurederivaten dieser Verbindungen zu der noch nicht bekannten Orthosulfobenzoëssäure gelangen konnte. Wir haben zuerst die Paramidobenzoëssäure der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure unterworfen; es zeigte sich hier eine unerwartete Umbildung, die wir schon jetzt mittheilen.

Die von uns benutzte Paramidobenzoëssäure war aus der vom festen Nitrotoluol abtammenden Nitrobenzoëssäure dargestellt worden. Wir fanden es zweckmässig, bei der Darstellung der letzteren Säure nicht die bisher benutzten Oxydationsmittel, Salpetersäure oder Kaliumbichromat und Schwefelsäure, sondern Kaliumpermanganat anzuwenden. Wenn $2\frac{1}{2}$ Molecole Kaliumpermanganat auf 1 Molecul Nitrotoluol in stark verdünnter (etwa 40 Theile Wasser auf 1 Theil Permanganat) wässriger Lösung einwirken, so wird eine sehr gute Ausbeute an Paranitrobenzoëssäure (Schmelzpunkt 238°) erhalten.

¹⁾ Griess, J. pr. Chem. [2] 5, 244.

²⁾ Limpricht und Uslar, Ann. Chem. Pharm. 106, 29.