

gestellt, denselben Körper durch Erhitzen zu bekommen: digerirt man gleiche Molecüle Chinolin mit Aethylchloroacetat in zugeschmolzenem Rohre bei 100°, so findet man nach 5 bis 6 Stunden einen braunen Syrup, der keine Spur von Krystallen zeigt und noch grosse Mengen der unveränderten Substanzen enthält. Nach Erhitzen auf 150° öffnen sich die Röhren mit starkem Druck und der dickflüssige Rohrinhalt enthält Krystalle eingebettet.

Diese Reaction soll weiter studirt werden.

407. A. Ehrlich: Ueber *m*-Toluidin und einige Derivate desselben.

[Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium CCCCLXXXIV.]

(Eingegangen am 15. August.)

Das *m*-Toluidin wurde im Jahre 1870 von Beilstein und Kuhlberg¹⁾ dargestellt und zwar aus dem *m*-Nitrotoluol, welches aus *p*-Acetoluid bereitet war. Zehn Jahre später fand O. Widman²⁾ eine neue Darstellungsmethode von *m*-Toluidin auf. Aus Bittermandelöl gewonnener *m*-Nitrobenzaldehyd wurde mit Phosphorpentachlorid in *m*-Nitrobenzalchlorid übergeführt und dieses durch Reduktion in *m*-Toluidin verwandelt.

Ich hatte Gelegenheit, in letzter Zeit grössere Mengen von *m*-Toluidin darzustellen und bediente mich beider Methoden. Beobachtungen, die ich hierbei machte, veranlassten mich, einige Modificationen dieser Methoden vorzuschlagen, deren Veröffentlichung in diesen Blättern vielleicht von Interesse sein dürfte.

Was zunächst die Methode von Beilstein und Kuhlberg betrifft, so ging ich, wie Diese, vom *p*-Acetoluid aus, welches durch mehrstündiges Kochen der gleichen Mengen Eisessig und *p*-Toluidin bereitet war. Bei der Nitrirung dieses Körpers befolgte ich die von J. Cosack³⁾ vorgeschlagene, vortheilhafte Modification, welche darin besteht, die Auflösung in Eisessig mit der berechneten Menge Salpetersäure zu versetzen. Um die Acetylgruppe abzuspalten, kocht man die Acetylverbindung kurze Zeit mit concentrirter Salzsäure, giesst die Lösung in kaltes Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus verdünntem Alkohol um.

Für die Eliminirung der Amidogruppe aus dem *m*-Nitro-*p*-toluidin hat Goldschmidt⁴⁾ ein Verfahren angegeben, welches dem von

1) Ann. Chem. Pharm. 155, 1; 156, 66.

2) Diese Berichte XIII, 676.

3) Diese Berichte XIII, 1088.

4) Diese Berichte XI, 1624.

Griess¹⁾ angegebenen insofern vorzuziehen ist, als die Ueberführung des salpetersauren *m*-Nitrotoluidins in salpetersaures, und später schwefelsaures Diazonitrotoluol erspart wird. Die Ausbeuten lassen jedoch, wegen der starken Harzbildung zu wünschen übrig; sie werden dagegen reichlicher, wenn man das Nitrotoluidin mit einer alkoholischen Lösung von Aethylnitrit geraume Zeit erhitzt. Zur Reduction des Nitrotoluids benutzt J. Cosack²⁾ Zinnchlorür und Salzsäure, weil bei Anwendung von Zinn und Salzsäure neben Toluidin noch gechlorte Basen sich bilden. Ich habe diese Wahrnehmung nicht gemacht und fand andererseits, dass nach Cosack's Verfahren die Reduction trotz stundenlangen Erhitzens keine vollständige ist.

Die zweite Darstellungsmethode von *m*-Toluidin nach O. Widman, welche den Hrn. Vienne und Steiner³⁾ nicht gelang, scheint mir, obgleich ich nicht so glatten Verlauf und so günstige Ausbeuten wie der Entdecker erzielte, dennoch der von Beilstein und Kuhlberg angegebenen durchaus nicht nachzustehen. Zur Darstellung von *m*-Toluidin nach O. Widmann bediente ich mich des käuflichen Bittermandelöls, nachdem ich mich überzeugt, dass man mit reinem Bittermandelöl keine wesentlich besseren Ausbeuten an Nitrobenzaldehyd erhält. Eine bedeutende Erleichterung bei der Darstellung von *m*-Toluidin aus dem Benzaldehyd gewährt das bequemere Nitrirungsverfahren von Paul Friedländer und R. Henriques⁴⁾. Während Widman zur Nitrirung eines Volumens Benzaldehyd 10 Volumen Schwefelsäure und 5 Volumen rauchende Salpetersäure anwendet, löste ich 110 g Salpeter in Schwefelsäure auf und führte in diese Lösung sehr langsam und vorsichtig 100 g Benzaldehyd ein. Die beste Ausbeute erhielt ich (95 pCt. aus Benzol und Ligroin umkrystallisirten Nitrobenzaldehyd), als ich die Temperatur auf höchstens 5° (Friedländer und Henriques geben als obere Grenze 30—35°) steigen liess. Das Chloriren habe ich in der von Widman vorgeschriebenen Weise vorgenommen. Zuweilen soll das Nitrobenzalchlorid einen andern Körper enthalten, der sich in Alkohol und Aether sehr schwer löst und daher erst durch Schütteln mit Aether und Filtration entfernt werden muss. Dies Nebenprodukt tritt nicht auf, wenn man reinen, krystallisirten *m*-Nitrobenzaldehyd in gepulvertem Zustande in Phosphorpentachlorid einträgt und die Reaktionsmasse kurze Zeit stehen lässt, bis sie erstarrt ist. Das Produkt wird alsdann durch gelindes Erwärmen gelöst, in Eiswasser gegossen und schleunigst abfiltrirt; das festgewordene Chlorid löst sich sehr leicht in Alkohol auf und krystallisirt in dünnen, farblosen, tafelförmigen

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 137, 47 u. 69.

²⁾ Diese Berichte XIII, 1089.

³⁾ Bull. soc. chim. 35, 428—429.

⁴⁾ Diese Berichte XIV, 2802.

gen Blättern aus. Der Schmelzpunkt liegt, wie angegeben, bei 65°C. Die Hauptschwierigkeit bietet das Reduciren, welches, wie Widman in einer späteren Note angiebt¹⁾, oft Tage lang dauern kann. Die höchst langwierige Arbeit des allmählichen Eintragens von Zinkstaub habe ich dadurch vermieden, dass ich in die abgekühlte, mit Salzsäure versetzte alkoholische Lösung des Chlorids Zinkplatten einstellte und die Reduktion sich selber überliess. Bei diesem Verfahren erreicht man eine gleichmässige Wasserstoffentwicklung und vermeidet daher plötzliche Temperaturerhöhung. Das spätere Erwärmen der Lösung, um eine starke Wasserstoffentwicklung zu unterhalten, muss sehr langsam und mit grösster Vorsicht vorgenommen werden, damit nicht durch allzu starke Temperaturerhöhung die Ausbeute an Toluidin durch Bildung gechlorter Basen beeinträchtigt werde. Soll man zwischen den beiden Darstellungsmethoden für *m*-Toluidin eine Wahl treffen, so verdient für heisse Jahreszeiten die Widman'sche jedenfalls nicht den Vorzug.

m-Toluylglycocoll. Das *m*-Toluylglycocoll darzustellen versuchte bereits J. Cosack²⁾, und zwar erfolglos, auf dem von Paul J. Meyer³⁾, Schwebel⁴⁾ und Staats⁵⁾ für die Gewinnung des *p*-resp. *m*-Toluylglycocolls eingeschlagenen Wege. Ich wiederholte den Versuch, indem ich 2 Moleküle *m*-Toluidin in ätherischer Lösung auf 1 Molekül Monochloressigsäure einwirken liess. Nach gelindem Erwärmen erstarrte die Masse unter Bildung von chloressigsäurem Toluidin; sie wurde mit Wasser so lange, bis sich deutlich Salzsäure nachweisen liess, erhitzt. Nach dem Erkalten schied sich aus der grüngelblichen Lösung eine syrupartige Flüssigkeit aus, die zu einer festen Masse erstarrte. Da indess keine Krystalle zu erzielen waren, versetzte ich die erwärmte Lösung mit Kupfersulfat und erhielt das Kupfersalz des Glycocolls. Dasselbe bildet grasgrüne, glänzende Schuppen, welchen die Formel $(C_9H_{10}NO_2)_2Cu + 2H_2O$ zukommt.

	Theorie für $(C_9H_{10}NO_2)_2Cu + 2H_2O$	Gefunden
Cu	14.85	14.81 pCt.
2H ₂ O	8.42	8.50 »

Noch bequemer bildet sich der Glycocolläther des *m*-Toluidins: 2 Moleküle *m*-Toluidin in ätherischer Lösung werden mit 1 Molekül Aethylchloracetat 15—20 Minuten erhitzt. Nach dem Erkalten erstarrt das Produkt zu einer krystallinischen Masse. Sie wird in Alkohol gelöst und es fällt auf Zusatz von kaltem Wasser ein Oel aus, das sofort

¹⁾ Diese Berichte XIV, 2583.

²⁾ Diese Berichte XIII, 1091.

³⁾ Diese Berichte VIII, 1158.

⁴⁾ Diese Berichte X, 2046.

⁵⁾ Diese Berichte XIII, 137.

krystallinisch erstarrt. Die Krystalle werden mit kaltem Wasser ausgewaschen und stellen, aus Alkohol umkrystallisirt, den *m*-Toluyglycocollläthyläther dar; er bildet flache, beiderseitig abgestumpfte (sechseckige) Platten, die bei 68° C. schmelzen und sich leicht in Alkohol, Aether, Eisessig und Salzsäure, dagegen sehr schwer in heissem Wasser lösen.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

Theorie für $\text{CH}_2 \cdot \begin{matrix} \text{NHC}_7\text{H}_7 \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$		Gefunden
C	68.39	68.11 pCt.
H	7.77	8.04 »
N	7.25	7.43 »

Lässt man den *m*-Toluyglycocollläther in absolutem Alkohol gelöst und mit Ammoniak versetzt, 24 Stunden stehen, so scheidet sich, wenn die Lösung langsam verdunstet, das Amid des Toluyglycocols in zolllangen, speerförmigen Nadeln aus; es soll später genauer untersucht werden.

408. W. Roser: Zur Kenntniss der Xeronsäure und Pyrocinchonsäure.

[Aus dem chemischen Institute zu Marburg.]

(Eingegangen am 15. August.)

In diesen Berichten XV. 1321 wies ich auf die Aehnlichkeit der Pyrocinchonsäure mit Xeronsäure hin und sprach die Ansicht aus, dass den beiden Verbindungen auch eine analoge Constitution zukomme. Das lactonähnliche Verhalten und die Bildung der Essigsäure bei der Oxydation der Pyrocinchonsäure machten für diese die Constitution einer Dimethylfumarsäure wahrscheinlich. In der Xeronsäure vermuthete ich dem entsprechend die Diäthylfumarsäure; »bei der Oxydation müsste die Xeronsäure dann 2 Moleküle Propionsäure liefern.«

Inzwischen war es mir möglich, den Oxydationsversuch auszuführen; 0.66 g xeronsaures Calcium (eine Calciumbestimmung ergab 17.83 pCt., berechnet 17.54 pCt.) wurden mit 2 g Kaliumbichromat und mit durch 3 Volume Wasser verdünnter Schwefelsäure in einem mit Kühlrohr versehenen Kolben auf dem Wasserbade erwärmt. Bald färbte sich die Flüssigkeit grün, es entwickelte sich Kohlensäure und es trat der Geruch nach einer Fettsäure auf. Nach zwei Stunden waren die Oeltropfen des Xeronsäureanhydrids vollkommen verschwunden; es wurde wiederholt mit Wasser auf ein kleines Volum abdestillirt und das Destillat nach der Neutralisation mit Calciumcarbonat eingedampft. Der Rückstand bestand aus 0.43 g eines leicht