

erschien mir eine Collision unserer beiderseitigen Arbeiten nicht möglich und ich erwähnte die mir wohlbekannten Untersuchungen der genannten Herren in meiner kurzen Mittheilung nicht. Da mir ein Eingriff in das gegenwärtige Forschungsgebiet derselben (Studien der »Fluoride und der daraus sich ableitenden Oxyde der niederen Oxydationsstufen des Wolframs«) durchaus fern liegt, so möchte ich an dieser Stelle nur die Punkte präcisiren, auf welche sich, gestützt auf Cl. Zimmermann's Vorbehalt ¹⁾, meine Arbeit zunächst erstrecken wird. Ich beabsichtige, die Reduktion der Wolframverbindungen in salz- und schwefelsaurer Lösung, sowie die Titration mit Kaliumpermanganat und Dichromat mit den von Zimmermann angewandten Modifikationen, ferner eventuelle Spektralreaktionen der entstehenden Lösungen zu studiren, sowie eine etwaige Verwerthung der gewonnenen Resultate für die Analyse in's Auge zu fassen.

539. R. H. C. Nevile und A. Winther: Ueber Orcin und einige andere Dioxytoluole.

(Eingegangen am 11. December; verlesen i. d. Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Seitdem von Robiquet 1829 das Orcin zuerst aus Flechtenarten dargestellt worden und später durch die Arbeiten von Gerhardt und Laurent, Stenhouse, Schunk, Strecker, de Luynes und anderen dessen Bildung aus verschiedenen Flechtensäuren, dessen Natur und Zusammensetzung festgestellt worden war, haben sich viele Chemiker mit der Darstellung dieses Stoffes auch aus anderen Substanzen und mit der Ermittlung der Struktur desselben beschäftigt. Hlasiwetz (Jahresbericht 1865, 575) erhielt Orcin neben Paraoxybenzoësäure beim Schmelzen von Aloë mit Kalihydrat. Mannigfache Versuche verschiedener Chemiker, Orcin synthetisch aus Toluol- und Kresolderivaten zu gewinnen, schlugen indess fehl. Vogt und Henninger dagegen ist es geglückt, Orcin künstlich darzustellen (Jahrb. 1872, 410), indem sie auf α -monochlortoluolsulfosaures Kalium Aetzkali bei 280—300° einwirken liessen. Die α -Monochlortoluolsulfosäure (Jahrb. 1872, 590) erhielten sie aus Chlortoluol (Sdp. 157—159°), welches durch Einleiten von Chlor in Toluol bei Gegenwart von Jod entsteht, durch Erwärmen auf dem Wasserbade mit gewöhnlicher Schwefelsäure.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 213, 314: »Die besprochene Methode ermöglicht jedenfalls die Untersuchung einer grossen Reihe stark oxydabler Verbindungen auf rasche und zuverlässige Weise. Das Studium der niederen Sauerstoffverbindungen des Wolframs und Molybdäns unter Anwendung jenes Verfahrens möchte ich mir vorbehalten.«

Ebensowenig nun, wie die Umwandlung der Flechtensäuren und ätherartigen Verbindungen Everssäure, Lecanorsäure, Erythrin, Pikeoerythrit, Orsellinsäure einen Anhalt zur Bestimmung der Strukturformel des Orcins geben kann, da die Struktur der Orsellinsäure, der nächsten Muttersubstanz des Orcins, unbekannt ist, ebensowenig erhält man Aufschluss hierüber durch die Bildung derselben aus Aloë. Aber auch die künstliche Darstellung aus Chlortoluol legt die atomistische Molekularformel des Orcins nicht klar. Wir haben weder Sicherheit über die Einheitlichkeit des Chlortoluols und Zugehörigkeit zur Parao- oder Orthoreihe noch auch über die Constitution der α -Chlortoluolsulfosäure. Ferner verbietet die Anwendung von schmelzendem Alkali meist einen sicheren Rückschluss bei Feststellung der Constitution. Und die erwähnten Nichtbildungen geben uns nur geringe Hülfsmittel für Muthmaassungen über diese Constitution an die Hand.

Stenhouse und Groves haben nun versucht, durch Vergleichung der Eigenschaften des Orcins und derjenigen der drei Dioxybenzole die Struktur des Orcins aufzuhellen. In diesen Berichten 1880, 1305 zeigen sie die auffallende Aehnlichkeit des Resorcins und Orcins in ihren Reaktionen und Derivaten und kommen zu dem Schluss, dass das Orcin die Constitution $\text{CH}_3(1)\text{OH}(3)\text{OH}(5)$ habe.

Um diese Constitutionsfrage endgültig zu entscheiden, haben wir versucht, die verschiedenen Dioxytoluole und speciell das Orcin synthetisch durch Mittel darzustellen, die eine Atomumlagerung ausschliessen.

Wir hatten die diesbezüglichen Versuche schon geraume Zeit vollendet, als Tiemann und Streng in diesen Berichten 1881, 1999 eine Arbeit veröffentlichten, welche sie zur Erreichung desselben Zieles unternommen hatten und durch welche sie auf anderen Wegen zu denselben Resultaten in Bezug auf diese Constitutionsfrage wie wir gelangten.

Die Ergebnisse unserer Versuche wurden aus verschiedenen Gründen nicht schon früher dem Druck übergeben. In dem nun nahezu zweijährigen Zeitraume nach Vollendung derselben sind verschiedene Theile des von uns bearbeiteten Gebietes auch von anderen Chemikern erforscht worden. Trotzdem haben wir auf die Gefahr der Wiederholung hin im Folgenden auch unsere diesbezüglichen Resultate niedergelegt, weil sie theilweise die Veröffentlichungen dieser Chemiker ergänzen.

Dioxytoluol 1. 2. 5.

Zur Darstellung desselben gingen wir von dem Nitroorthotoluidin aus, das man durch Nitrirung von Orthoacettoluid erhält und für das

wir¹⁾ die Constitution 1.2.5 nachgewiesen haben. Es wurde successive in Nitrokresol, Amidokresol und Dioxytoluol umgewandelt.

Metanitroorthoxytoluol 1.2.5²⁾

40 g Metanitroorthotoluidin (Schmp. 127—129) wurden in 300 g einer warmen Mischung von gleichen Volumen Schwefelsäure und Wasser gelöst. Zur erkalteten Mischung wurde Kaliumnitrit zugesetzt, bis die Sulfatkrystalle gelöst waren. Die Lösung wurde mit 1600 g einer Mischung von 1 Volumen Schwefelsäure und 2 Volumen Wasser erwärmt. Die Zersetzung des Diazokörpers vollzieht sich äusserst leicht, bei 70—90°. Ein braunes Oel scheidet sich ab, das beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Feine Nadeln durchsetzen die Flüssigkeit beim Erkalten. Die Krystalle werden abfiltrirt. Das Filtrat giebt bei der Extraktion mit Aether ein braunes Oel. Krystalle und Oel werden in Aether gelöst und mit Thierkohle gereinigt. Da bei obiger Operation auch Dinitroorthokresol (84—86°) entsteht, so ist die weitere Reinigung sehr schwierig. Sie wird bewerkstelligt entweder durch Lösen in Kali, Trennung des löslicheren Theils vom weniger löslichen (Dinitroorthokresolkalium ist wenig löslich in kalter, leicht in warmer Kalilauge), Fällung mit Schwefelsäure und Wiederholung dieser Operation oder durch Lösen in heissem Wasser, Filtriren, Abkühlen, Verdampfen des Filtrats und wiederholte Krystallisation aus Wasser.

Es krystallisirt aus Wasser in feinen, seidenglänzenden, sehr hellgelben Nadeln, die bei 30—34° schmelzen, nach dem Trocknen auf Papier aber oder bei 100° oder nach Krystallisation aus Aether den Schmelzpunkt 94.6—95° zeigen. Es ist nicht leicht in Wasser löslich. sehr leicht in Aether und Alkohol. Es zersetzt kohlen saure Alkalien. Die Salze sind mit orange gelber Farbe leicht in Wasser löslich.

Analyse: Angew. 0.2267 g.

Vol. N = 17.5 ccm t = 7.8°, b = 750.3 mm.

	Gefunden	Berechnet für C ₆ H ₃ .CH ₃ .NO ₂ .OH
N	9.02	9.15 pCt.

Weit leichter und sofort nahezu rein wird dieses Nitrokresol durch Kochen des Metanitroorthotoluidins mit ziemlich concentrirter Natronlauge bis zur Lösung erhalten. Nebenprodukte scheinen sich ausser etwas pechartiger Masse hierbei nicht zu bilden. Es wird durch Fällung mit Schwefelsäure, Extraktion mit Aether, Schütteln mit Thierkohle und Krystallisation aus Wasser rein erhalten. Die Ausbeute ist eine theoretische. 17 g Nitroorthotoluidin ergaben 17 g

¹⁾ Diese Berichte XIII, 969.

²⁾ CH₃ hat hier und im Folgenden die Stellung 1.

nahezu reines Nitrokresol. Dieses hat ganz dieselben Eigenschaften wie das obige. Sein Schmelzpunkt war 94.6—95°, im feuchten Zustand 32—40°.

Analyse: Angew. 0.2895 g.

Vol. N = 23.25 ccm, t = 9.6°, b = 757.8 mm.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot NO_2 \cdot OH$
N	9.60	9.15 pCt.

Hiernach würde das flüssige Nitroorthokresol, für das A. W. Hofmann und W. v. Miller¹⁾ die Constitution 1.2.5 vermuthen, eine andere Struktur haben.

Metaamidoorthooxytoluol 1.2.5.

Metanitroorthooxytoluol wird leicht durch Zinn und verdünnte Salzsäure reducirt. Nach Entfernung des Zinns mit Schwefelwasserstoff erhält man durch Verdampfen des Filtrats, das sich hierbei etwas bräunt, das Chlorid in gut krystallinischem Zustande im Rückstand. Es wird zur Entfernung von nicht reducirtem Nitrooxytoluol mit Aether gewaschen. Das Chlorid ist sehr leicht in Wasser und Alkohol löslich. Wegen der leichten Zersetzlichkeit wurde die Base nicht dargestellt. Die Lösung in Wasser wird bei Zusatz von Ammoniak, Natronlauge oder kohlen saurem Kali bald grüngelb oder rothbraun und der ätherische Auszug hinterlässt beim Verdampfen eine rothbraune pechartige Masse.

Dioxytoluol 1.2.5.

Die Umwandlung des salzsauren Metaamidoorthooxytoluols in Dioxytoluol geschieht in der Weise, dass zur Lösung des Chlorids in viel kaltem schwefelsäurehaltigem Wasser eine verdünnte Lösung von salpétrigsaurem Kalium bis zum Auftreten des Geruchs von salpétriger Säure zugefügt und die Flüssigkeit mit mehr Wasser gekocht wird, bis die Gasentwicklung aufhört. Die Flüssigkeit wird filtrirt und mit Aether ausgezogen. Beim Verdunsten des Aethers hinterbleiben rothbraune Krystalle, die durch Sublimation und Krystallisation aus Benzol, in welchem sie schwer löslich sind, gereinigt werden.

Es fällt aus Benzol in weissen, perlmutterglänzenden Blättchen aus, die bei 124—125° schmelzen und leicht in Aether, Alkohol und Wasser löslich sind. Aus Wasser schießt es in farblosen Krystallen an, die ebenfalls den Schmelzpunkt 123—125° besitzen, und scheint daher kein Krystallwasser aufzunehmen.

Die Nitroxytoluole, erhalten auf die obigen zwei Weisen aus Metanitroorthotoluol, ergaben beide auf diesem Wege dasselbe Dioxytoluol.

¹⁾ Diese Berichte XIV, 571.

Analyse: angewendet 0.2247, H₂O 0.1480 = 7.31 pCt. H.
CO₂ = 0.5567 = 67.56 pCt. C.

	Gefunden	
H	6.45 pCt.	C 67.74 pCt.

Dieses Dioxytoluol ist identisch mit dem Hydrotoluchinon, welches Nietzki¹⁾ aus Toluchinon (aus Orthoamidoazotoluol, resp. Paradiamidotoluol) und Riedel²⁾ aus Nitrosodimethylmetatoluidin darstellte.

Mit Natronlauge giebt das Dioxytoluol eine prachtvoll blaugrüne Färbung, die sehr schnell in dunkelbraun übergeht. Mit Chlorkalk wird es blaugrün wie mit Alkali, dann braun, mit schwacher Chlorkalklösung bräunlichroth. Chloroform und Natronlauge erzeugen eine braune Farbe, Eisenchlorid eine bräunlichrothe, in verdünnter Lösung eine gelbe. Ammoniak und feuchte Luft verwandeln es in eine dunkelbraune Masse, die in Alkalien mit brauner Farbe löslich ist. Essigsäure fällt aus dieser Lösung braune Flocken.

Dioxytoluol 1.2.4.

Als Ausgangsmaterial diente Orthonitroparatoluidin (Schmelzpunkt 77—78°).

Orthonitroparaoxytoluol 1.2.4.

Zur Darstellung werden 40 g Orthonitroparatoluidin in 300 g eines warmen Gemisches von 1 Volumen Schwefelsäure und 1½ Volumen Wasser gelöst und eine Lösung von Kaliumnitrit zu der erkalteten Mischung zugefügt, bis die Krystalle des ausgeschiedenen schwefelsauren Nitrotoluidins gelöst sind. Die Lösung wird am besten langsam auf den Boden der Mischung eingeführt. Die Lösung der Diazoverbindung wird mit 3 Kilo einer Mischung gleicher Theile Schwefelsäure und Wasser erhitzt, bis die Gasentwicklung aufhört. Beim Erkalten scheiden sich Krystalle von Nitrooxytoluol ab. Die Flüssigkeit wird nach Zusatz von Wasser mit Aether ausgezogen. Beim Verdunsten des Aethers wird eine weitere Quantität Nitrooxytoluol erhalten. Ungefähr 80 pCt. Nitrooxytoluol werden auf diese Weise gewonnen. Zur Reinigung wird die Aetherlösung mit Thierkohle geschüttelt oder die Substanz aus Wasser umkrystallisirt. Bei langsamem Verdunsten des Aethers krystallisirt das Nitrooxytoluol in harten gelben Prismen vom Schmelzpunkt 77—77.4°. Es löst sich in Alkalien und kohlen-sauren Alkalien mit orangerother Farbe. Die wässrigen Lösungen der Salze zersetzen sich theilweise beim Kochen. Es ist sehr leicht löslich in Alkohohl und Aether.

¹⁾ Diese Berichte X, 834.

²⁾ Diese Berichte XIII, 126.

Analyse: angewendet 0.3313.

Vol. N 25.5 ccm, $t = 8^{\circ}$. $b = 747.5$ mm.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot NO_2 \cdot OH$.
N	9.14	9.15 pCt.

Orthoamidoparaoxytoluol 1.2.4.

Die Reduktion des Nitroxytoluols gelingt leicht bei Anwendung von Zinn und verdünnter Salzsäure. Die salzsaure Lösung des vom Zinn mittelst Schwefelwasserstoff befreiten Reduktionsprodukts bräunt sich beim Verdampfen. Der Verdampfungsrückstand ist krystallinisch und in trockenem Zustande beständig.

Das Chlorid ist sehr leicht löslich in Wasser. Zusatz von Kali, kohlensaurem Natrium oder Ammoniak verursacht Bräunung oder Grünfärbung der Flüssigkeit. Die freie Base wurde nicht dargestellt.

Dioxytoluol 1.2.4.

Zur Gewinnung von Dioxytoluol wird das Chlorid von Orthoamidoparaoxytoluol (1 g) in einer warmen Mischung von gleichen Volumen Schwefelsäure (13 g) und Wasser aufgelöst. Indem man das Chlorid in die warme Schwefelsäuremischung einträgt, wird ein grosser Theil der Salzsäure, die schädlich zu wirken scheint, entfernt. Die Lösung wird mit 100g Wasser verdünnt, in einer Kältemischung abgekühlt und mit einer verdünnten Lösung von Kaliumnitrit bis zum Auftreten des Geruchs von salpetriger Säure versetzt. Ueberschuss von salpetrigsaurem Kalium ist schädlich. Die Lösung wird auf $90-95^{\circ}$ erwärmt, filtrirt und mit Aether extrahirt. Der Aether hinterlässt ein rothbraunes Oel, das mit Benzol ausgekocht wird. Der Verdunstungsrückstand der Benzollösung wird destillirt. Das ölige Destillat erstarrt nach kurzer Zeit zu Krystallen, die durch wiederholte Sublimation und Krystallisation aus Benzol oder Toluol gereinigt werden.

Die so erhaltenen Krystalle haben den Schmelzpunkt $104-105^{\circ}$.
Analyse: angewendet 0.0953 $H_2O = 0.0566 = 6.61$ pCt. H, $CO_2 = 0.2364 = 67.65$ pCt. C.

	Gefunden $C_6H_3CH_3(OH)_2$
H	6.45 pCt.
C	67.74 >

Die Reaktion dieses Körpers mit Ammoniak und feuchter Luft, mit Eisenchlorid, Chlorkalk u. s. w. stimmen nahezu mit den Reaktionen überein, welche Hakansson ¹⁾ für sein α -Isorcin aus α -Toluoldisulfosäure angiebt.

¹⁾ Diese Berichte V, 1087.

	Dioxytoluol aus Dinitro- toluol	Hakansson's α -Isorcin
Fe_2Cl_6 ,	blau, bald verschwindend,	violettblau, bald ver- schwindend.
Chlorkalk,	gelb,	gelb.
Chloroform und NaHO beim Erhitzen,	rosenroth,	
NaHO und Luft,	nach kurzer Zeit rosen- roth, dann bräunlich,	an der Luft keine Verän- derung.
NH_3 und feuchte Luft,	gelöst in verdünnter NaHO blau, wird mit Essig- säure roth,	blau, wird mit Essigsäure roth, ohne merkbare Fällung.

Die α -Toluoldisulfosäure, welche Hakansson durch Erhitzen von Toluolmonosulfosäure mit rauchender Schwefelsäure auf 160° erhielt, hat nach Claesson und Berg¹⁾ sowie nach Fahlberg²⁾ die Konstitution 1. 2. 4. Es ist daher anzunehmen, dass trotz der Verschiedenheit der Schmelzpunkte [Hakansson giebt für α -Isorcin die Schmelzpunkte $87-88^\circ$ (wasserfrei) und 95° (wasserhaltig)] diese beiden Körper identisch sind.

Vor Kurzem hat Knecht (Berichte XV, 298) dasselbe Dioxytoluol in analoger Weise erhalten.

Dioxytoluol 1. 3. 4.

Die Darstellung dieser Verbindung versuchten wir in ähnlicher Weise wie die des Dioxytoluols 1. 2. 5, indem wir von dem Metanitroparatoluidin (Schmelzpunkt $114-115^\circ$) ausgingen.

Metanitroparaoxytoluol 1. 3. 4.

Armstrong und Thorpe³⁾ erhielten durch Nitriren von Parakresol ein Nitrokresol, identisch mit demjenigen, welches Wagner⁴⁾ durch Digeriren von Metanitroparaacetoluid mit Natronlauge dargestellt hat. Wenn keine Atomumlagerung eintrat, musste dieses die gewünschte Konstitution haben. Wagner erhielt aber dasselbe hierbei nur in geringer Ausbeute. Wir hofften, es leicht in grösserer

¹⁾ Diese Berichte XIII, 1170.

²⁾ Chem. Soc. Abstr. 1881, 816.

³⁾ Rep. Bo. Assoc. 1875, 112. Jahrb. 1876, 452.

⁴⁾ Diese Berichte VII, 537.

Menge uns zu verschaffen, indem wir die Diazoverbindung des Nitroparatoluidins benutzen.

10 g Metanitroparatoluidin wurden in 100 g einer Mischung von gleichen Theilen Schwefelsäure und Wasser gelöst. Zu dieser Lösung wurde so lange salpetrigsaures Kali zugefügt, bis sie mit Wasser keinen gelben Niederschlag von Nitrotoluidin mehr gab. Durch Erhitzen mit 800 g einer Mischung von 1 Volum Schwefelsäure und $1\frac{1}{2}$ —2 Volumen Wasser wurde die Lösung zersetzt. In dem wässrigen Destillat sowie in dem ätherischen Extrakt des Rückstandes wurde ein Körper vorgefunden, der nur zum kleinen Theil in Natronlauge löslich war. Der unlösliche Theil schmolz nach dem Reinigen bei 15 — 16° (wahrscheinlich Metanitrotoluol). Aus der alkalischen Lösung fiel Schwefelsäure einen hellgelben, krystallinischen Körper, der bei 38° schmolz. Der Schmelzpunkt stimmte mit dem des Wagner'schen Nitrokresols überein. Die Ausbeute war aber so gering, dass wir diese Methode verlassen und die Wagner'sche versuchen mussten. Nach mehreren Experimenten erhielten wir ein sehr günstiges Resultat.

10 g Metanitroparatoluidin werden mit 50—100 g einer Mischung von 100 g Wasser und 20 g Aetznatron gekocht. Nach 15 Stunden wird die Natronlauge erneuert und so fort, bis alles Nitrotoluidin gelöst ist. Bei zu langem Kochen mit Natronlauge zersetzt sich das Nitrooxytoluol. Die vereinigten Lösungen werden mit Schwefelsäure versetzt und destillirt. Man erhält so im Destillat eine nahezu theoretische Ausbeute von Nitrooxytoluol. Aus 20 g Nitroparatoluidin wurden 19 g Nitrooxytoluol gewonnen. Diese gute Ausbeute wie die Analogie mit der Bildung von Metanitrooxytoluol aus Metanitroorthotoluidin, wobei keine Atomverschiebung eintritt, lassen annehmen, dass auch bei dieser Umsetzung die Hydroxylgruppe an die Stelle der Amidogruppe tritt.

Anstatt des Nitrotoluidins kann auch natürlich das Nitroparaacetoluid direkt verwandt werden.

Die Substanz löste sich völlig in Natronlauge, ist in Wasser wenig löslich, sehr leicht in Aether und Alkohol, schießt aus Benzol in gelben Krystallen an, die bei 33 — 33.4° schmelzen.

Dioxytoluol 1. 3. 4.

Metanitroparaoxytoluol wird mit Zinn und Salzsäure reducirt, das Zinn durch Schwefelwasserstoff entfernt und das Filtrat zur Trockne verdampft. Das Chlorid ist sehr leicht löslich in Wasser.

Dieses (1 g) wird in Wasser (100 g) und Schwefelsäure (13 g) gelöst, durch Kältemischung abgekühlt und mit Kaliumnitrit (0.6 g)

behandelt. Die Lösung wird erwärmt, filtrirt und mit Aether extrahirt. Bei der Destillation des Aethers bleibt ein Oel im Rückstand. Das Oel ist leicht löslich in Wasser, die wässrige Lösung wird grün durch Eisenchlorid, die Farbe geht bei allmählichem Zusatz von Ammoniak oder Sodalösung durch Blau in Violett über. Wahrscheinlich ist dieses Oel Dioxytoluol 1.3.4. Mangel an Zeit verhinderte uns leider an der weiteren Untersuchung.

Die Eigenschaften der Substanz stimmen mit denen von Homobrenzcatechin überein, welches Tiemann und Nagajosi Nagai (diese Berichte X, 210; XI, 672) durch Erhitzen des Kalksalzes der Alpha-homoprotocatechusäure und aus Coniferylalkohol erhielten. Sie sehen dasselbe als Dioxytoluol an und geben ihm die Constitution 1.3.4.

Dioxytoluol 1.3.5.

Zur Gewinnung desselben musste das noch unbekannte Metanitrometatoluidin beschafft werden. Als Ausgangsmaterial konnte Metadinitroparatoluidin oder Metadinitroorthotoluoluidin dienen. Letzteres war zur Zeit der Ausführung dieser Versuche noch nicht bekannt. Das Dinitroparatoluidin (Schmelzpunkt 166°) von Beilstein und Kuhlberg¹⁾ hatte nach den Beobachtungen von Friederici²⁾, welcher dasselbe durch Oxydation in Chrysanissäure³⁾ überführte, die Nitrogruppen in der Metastellung zum Methyl.

Vor einiger Zeit ist diese Constitution von Staedel⁴⁾ (diese Berichte XIV, 901) durch Umwandlung des Dinitroparatoluidins in Cahours Dinitrobenzoësäure⁵⁾ bestätigt worden.

Durch Entfernung der Amidogruppe in diesem Metadinitroparatoluidin und theilweise Reduktion des erhaltenen symmetrischen Dinitrotoluols konnten wir zu dem gewünschten Metanitrometatoluidin gelangen.

Dinitrotoluol 1.3.5.

Das Dinitroparatoluidin wird beim Erhitzen mit Alkohol, der mit salpetriger Säure gesättigt ist, unter Druck nicht zersetzt. Weder ein Diazokörper noch ein Dinitrotoluol bildet sich oder wenigstens nur äusserst geringe Mengen. Ebenso wenig wirkt Einleiten von salpetriger Säure in die essigsäure Lösung des Dinitroparatoluidins und Erhitzen mit Alkohol.

Dagegen gelingt die Ueberführung in die Diazoverbindung leicht, wenn man salpetrige Säure oder eine Lösung von Kaliumnitrit in eine

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 158, 341.

²⁾ Diese Berichte XI, 1976.

³⁾ Diese Berichte X, 1254.

⁴⁾ Diese Berichte XIV, 901.

⁵⁾ Liebig's Jahresber. 1847 48, 533. — Diese Berichte VII, 213, 1223.

Mischung von Dinitroparatoluidin mit Schwefelsäure, die mit einem gleichen Volum Wasser versetzt ist, bis zur Lösung einführt. Diese wird zur Umwandlung in Dinitrotoluol am besten in heissen Alkohol allmählich eingetragen. Die Bildung von braunrothem Farbstoff, welcher beim Vermischen in der Kälte entsteht, wird hierdurch vermieden. Bei Zusatz von Wasser, nach Beendigung der Gasentwicklung, scheidet sich eine krystallinische Substanz ab. Sie wird durch Destillation mit Wasserdämpfen und Krystallisation aus Alkohol, aus welchem sie in hellgelben Nadeln anschießt, gereinigt. Der Schmelzpunkt liegt bei 92.4°.

Analyse: angewendet 0.2503.

Volum N = 32.5 ccm, t = 11°, b = 743.5 mm.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_3H_3(NO_2)_2$
N	15.13	15.38 pCt.

Auf diese Weise wurden 60—65 pCt. der theoretischen Ausbeute erhalten.

Staedel¹⁾ erhielt in ganz ähnlicher Weise das symmetrische Dinitrotoluol und giebt dafür dieselben Eigenschaften an.

Metanitrometatoluidin 1.3.5.

Dinitrotoluol 1.3.5 löst sich in alkoholischem Schwefelammonium unter Erwärmen. Wasser giebt einen orangerother Niederschlag, der sich sehr leicht in kalter verdünnter Salzsäure löst. Ammoniak fällt aus dem Filtrat feine Nadeln. Aus Aether und Alkohol krystallisirt die Substanz in rothbraunen, lanzettförmigen Nadeln. Diesen ist meist ein weisser Körper beigemengt, der in Aether und verdünnter Salzsäure schwieriger löslich ist und vermöge dieser Eigenschaften, wenn auch schwer, von den rothen Nadeln getrennt werden kann. Am besten geschieht die Trennung durch Lösung in Salzsäure und zwölfstündiges Stehenlassen der Flüssigkeit in der Wärme. Es setzen sich weisse Flocken ab, welche bei etwa 170—180° schmelzen. Der weisse Körper oder dessen Muttersubstanz scheint hauptsächlich bei ungenügender Reduktion gebildet zu werden. Vielleicht erzeugt er sich auch in analoger Weise wie die schwefelhaltige Substanz, die nach Hofmann bei Darstellung von Metanitrilin entsteht. Das Filtrat wird sodann durch Ammoniak gefällt, der Niederschlag getrocknet und aus Aether oder Alkohol krystallisirt. Man erhält rothbraune, starke Nadeln vom Schmelzpunkt 98—98.4°.

Analyse: angewendet 0.2893.

Volum N = 45.5 ccm, t = 13.25°, b = 758.6 mm.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_3CH_3NO_2NH_2$
N	18.47	18.42 pCt.

¹⁾ Diese Berichte XIV, 901.

Ungefähr 50 pCt. des angewandten Dinitrotoluols wurden als Nitrotoluidin erhalten.

Die Base ist sehr leicht löslich in Aether, leicht in Alkohol und Benzol und etwas löslich in Wasser. Die Salze scheinen nur im Ueberschuss der Säure beständig zu sein. Das Chlorid verliert einen Theil der Säure schon durch Trocknen an der Luft oder Waschen mit Aether.

Metanitrometaoxytoluol 1.3.5.

Das Metanitrometatoluidin lässt sich sehr leicht in das entsprechende Nitrooxytoluol verwandeln. Man löst jenes in einer warmen Mischung gleicher Volume Schwefelsäure und Wasser, kühlt ab, wobei sich Sulfat ausscheidet und fügt eine Lösung von salpetrigsaurem Kali hinzu, bis alles Sulfat gelöst ist. Die Lösung der Diazoverbindung wird entweder für sich oder wohl am besten nach Zusatz eines gleichen Volums Wasser erwärmt. Die Diazoverbindung zersetzt sich sehr leicht, die Flüssigkeit scheidet ein braunes Oel ab. Das Oel und der ätherische Auszug der Flüssigkeit wird mit Wasser ausgekocht und filtrirt. Das Filtrat scheidet starke, hellgelbe Nadeln von nahezu reinem Nitrooxytoluol beim Abkühlen ab. Sie werden durch einmaliges Umkrystallisiren aus Wasser oder Benzol gereinigt.

Die hellgelben, glänzenden, starken Nadeln oder Prismen, die auf diese Weise erhalten werden, sind sehr leicht löslich in Aether und Alkohol, weniger in Benzol und noch weniger in Wasser, leicht löslich mit dunkelgelber Farbe in kohlen-sauren Alkalien. Die Substanz destillirt nicht mit Wasserdämpfen. Die aus Benzol erhaltenen Krystalle schmelzen bei 90—91°, während die Substanz aus Wasser krystallisirt den Schmelzpunkt 60—62° zeigt. Diese Erscheinung beruht auf einem Krystallwassergehalt, der durch Erhitzen auf 100°, durch Krystallisiren aus Aether oder Benzol oder durch Trocknen über Schwefelsäure entfernt werden kann, während umgekehrt die trockene, bei 90—91° schmelzende Substanz schon durch längeres Liegen an der Luft in die niedriger schmelzende Form übergeführt werden kann.

Krystallwasserbestimmung:

Angewendet: 0.1549 (Schmp. 60—61°) Verlust über SO_4H_2 in 7 Tagen 0.0161 (Schmp. 81—86°) = 10.39 pCt. H_2O ;

0.5307 (Schmp. 60—61°) Verlust über SO_4H_2 in 6 Tagen 0.0534 (Schmp. 81—85°) = 10.06 pCt. H_2O ;

0.3160 (Schmp. 61—62°) Verlust über SO_4H_2 in 5 Tagen 0.0330 (Schmp. 87—89°) = 10.44 pCt. H_2O .



Stickstoffbestimmung der aus Benzol krystallisirten und über Schwefelsäure getrockneten Substanz (Schmelzpunkt 90—91°).

Angewendet 0.2171.

Volum N = 17.5 ccm, t = 12.5°, b = 742.2 mm.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_3CH_3NO_2OH$
N	9.31	9.15 pCt.

Die Ausbeute betrug $\frac{2}{3}$ der theoretischen an reinem Metanitrometaoxytoluol.

Metaamidometaoxytoluol 1.3.5.

Die Reduktion des Metanitrometaoxytoluols geht mit Zinn und Salzsäure sehr leicht von statten. Nach Entfernung des Zinns wird die Flüssigkeit verdampft; sie bräunt sich hierbei. Der krystallinische Rückstand wird mit Aether zur Entfernung von nicht reducirtem Nitroxytoluol geschüttelt. Die Base wurde nicht isolirt. Das Chlorid ist äusserst leicht löslich in Wasser.

Dioxytoluol 1.3.5 (Orcin).

Erste Darstellungsmethode. 1 g Chlorid von Metaamidometaoxytoluol wird in die heisse Mischung von 13 g Schwefelsäure mit dem gleichen Volum Wasser eingetragen. Die Lösung wird mit 100 g Wasser vermischt, in einer Kältemischung abgekühlt und mit ca. 0.6 g Kaliumnitrit versetzt. Schon bei 30—50° tritt die Umsetzung der Diazoverbindung ein. Nach dem Aufhören der Gasentwicklung beim Erwärmen wird die Flüssigkeit filtrirt und mit Aether extrahirt. Das beim Verdampfen des Aethers zurückbleibende rothbraune Oel wird durch mehrmalige Destillation und Krystallisiren aus Benzol oder Chloroform gereinigt. Die Ausbeute betrug $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{3}$ der theoretischen.

Die Substanz war rein weiss, erschien aus Chloroform in glänzenden Blättchen und aus Benzol in langen Nadeln oder Prismen.

Die Analyse ergab Zahlen für ein Dioxytoluol.

Die Substanz war im Exsiccator 14 Tage getrocknet worden und schmolz bei 106—108°.

	Gefunden	Theorie
		$C_6H_3CH_3(OH)_2$
I. Angew. 0.1653 $H_2O = 0.0932 =$	6.26 pCt. H	6.45 pCt. H
II. Angew. 0.1611 $H_2O = 0.0911 =$	6.28 pCt. H	6.45 pCt. H
$CO_2 = 0.4007 =$	67.83 pCt. H	67.74 pCt. C.

Wenn die theoretischen Betrachtungen von Stenhouse und Groves¹⁾ nicht irrthümlich waren, so musste dieses Dioxytoluol

¹⁾ Diese Berichte XIII, 1305.

identisch mit Orcin sein. In der That stimmen auch beide, wie wir später zeigen werden, in allen Reaktionen und im Wassergehalt mit einander überein. Nur der hohe Schmelzpunkt des synthetisch dargestellten Körpers nach dem Trocknen steht im Widerspruch mit dem bei dem Orcin beobachteten. Lamparter¹⁾ giebt für wasserfreies Orcin (aus Flechten) den Schmelzpunkt 86° und für das aus Wasser krystallisirte ($C_7H_8O_2 + H_2O$) den Schmelzpunkt 58°. Vogt und Henninger²⁾ finden bei dem aus α -Chlortoluolsulfosäure erhaltenen Orcin, aus Wasser krystallisirt, den Schmelzpunkt 57.1°. Wir schickten uns deshalb an, die Schmelzpunkte der beiden Körper genauer zu vergleichen. Das Orcin erhielten wir von Hopkins und Williams in London. Es zeigte das Aussehen und die Reaktionen, wie sie für das Orcin angegeben sind. Der Schmelzpunkt dieses Orcins wich aber vielfach von den Angaben ab.

Es änderte sich, je nachdem man Krystalle oder Pulver verwandte, je nachdem die Temperatur langsam oder rasch erhöht wurde. So beobachteten wir die Schmelzpunkte 56°, 56—58°, 55—107°. Dieses langsame Schmelzen und die hierdurch hervorgerufene Verschiedenartigkeit mag wohl dadurch verursacht werden, dass das Krystallwasser theilweise schon bei niederer Temperatur austritt und an den Wänden des Schmelzpunktsröhrchens herabläuft, hierbei wasserfreies Orcin im oberen Theile der Röhre zurücklassend. Dioxytoluol 1.3.5, aus Wasser krystallisirt, zeigte in derselben Weise einmal den Schmelzpunkt 54—56, ein anderes Mal 54—105°.

Durch Destillation zwischen zwei Uhrschaalen erhält man ganz weisses, reines Orcin. Bei der fraktionirten Destillation des Orcins in dieser Weise wurden folgende Schmelzpunkte gefunden: erstes Destillat 54—81.6°, zweites 82—83°, drittes 107—108.5°, viertes und fünftes 107—108°. Die Destillate von Dioxytoluol 1.3.5 hatten die Schmelzpunkte 54—55° (erstes Destillat), 90—98° (zweites), 98—103° (drittes), 97—104° (viertes). Die ersten Fraktionen zeigen den niederen Schmelzpunkt, weil sie das im Anfang sich verflüchtigende Krystallwasser enthalten.

Durch einfaches Erhitzen auf 100° kann das Krystallwasser des Orcins nicht völlig vertrieben werden.

Im Exsiccator steigt der Schmelzpunkt des Orcins schon innerhalb 24 Stunden auf 106.5—107.5°, nach 8 Tagen (in vacuo über Schwefelsäure) war er 106.5—108°, nach 14 Tagen 106.5—108°. Das Dioxytoluol 1.3.5 zeigte in derselben Weise nach 24 Stunden langem Trocknen über Schwefelsäure den Schmelzpunkt 104—105°, nach 8 Tagen 105—107°, nach 14 Tagen 106—108°.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 134, 243. — Jahrb. 1865, 589.

²⁾ Ann. chim. phys. [4] 27, 129. — Jahrb. 1872, 410.

Die Reinheit des Orcins wurde durch die Analyse einer Quantität geprüft, die 14 Tage lang über Schwefelsäure *in vacuo* getrocknet worden war und den Schmelzpunkt 106.5—108° hatte.

	Gefunden	Theorie
Angew. 0.2261 CO ₂ = 0.5561 = 67.08 pCt. C		C ₆ H ₃ CH ₃ (OH) ₂ 67.74 pCt. C
H ₂ O = 0.1253 = 6.16 » H		6.45 » H.

Aus Vorstehendem geht zur Genüge die Identität der beiden Körper, des Orcins und des Dioxytoluols 1.3.5, in Bezug auf die Schmelzpunkte hervor. Hiernach beginnt das wasserhaltige Orcin bei etwa 56° zu schmelzen, der Endpunkt der Schmelzung ist schwankend. Das wasserfreie schmilzt bei 106.5—108° und wird am besten durch fraktionirte Destillation oder längeres Trocknen *in vacuo* erhalten. Uebrigens erfordert es sehr lange Zeit, durch Trocknen den letzten Rest des Wassers zu entfernen, wie folgende Versuche mit Orcin zeigen.

Angewendet 0.3230, Verlust über SO₄H₂ nach 45 Stunden 0.0254 (Schmp. 106.5—107.5°) = 7.86 pCt. H₂O, nach 5 Tagen 0.0301 = 9.32 pCt. H₂O, nach 12 Tagen 0.0373 (Schmp. 106.5—108°) = 11.55 pCt. H₂O.

Angewendet 0.3496, Verlust über SO₄H₂ nach 25 Stunden 0.0321 = 9.18 pCt. H₂O, nach 10 Tagen 0.0402 (Schmp. 107—108°) = 11.5 pCt. H₂O, nach 12 Tagen 0.0411 (Schmp. 106—108°) = 11.73 pCt. H₂O.

Theorie: C₆H₃CH₃(OH)₂ + 1H₂O = 12.67 pCt. H₂O.

Auch der Wassergehalt des künstlichen stimmt mit dem des natürlichen Orcins (1 Molekül) überein.

0.100 g Dioxytoluol 1.3.5 wurden zur Krystallwasserbestimmung verwandt, Verlust über SO₄H₂ nach 4 Tagen 0.0104 = 11.4 pCt. H₂O, nach 12 Tagen 0.0125 = 12.5 pCt. H₂O.

Die Identität beider Substanzen findet eine weitere Bestätigung in der vollkommenen Gleichheit der Reaktionen mit Ammoniak und feuchter Luft, mit Eisenchlorid, Chlorkalk und Chloroform.

Reaktionen des Orcins und des Dioxytoluols 1.3.5.

	Orcin	Dioxytoluol 1.3.5
NH ₃ und feuchte Luft,	intensiv rothviolett, in Alkalien mit rothvioletter Farbe löslich; Essigsäure fällt rothe Flocken,	intensiv rothviolett, in Alkalien mit rothvioletter Farbe löslich, Essigsäure fällt rothe Flocken.
Chlorkalk,	tief rothviolett, dann braun und gelb,	tief rothviolett, dann braun und gelb.
Fe ₂ Cl ₆ ,	tief schwarzviolett,	tief schwarzviolett.
Na HO und Luft,	nach einiger Zeit roth,	nach einiger Zeit roth.
Chloroform und NaHO beim Erhitzen,	roth, bei Zusatz von Wasser oder beim Stehenlassen grüne Fluorescenz und gelbbraun bei durchfallendem Licht	rothe, nach einiger Zeit oder bei Zusatz von Wasser grüne Fluorescenz und gelbbraun bei durchfallendem Licht.

Das Orcin ist hiernach symmetrisches Dioxytoluol, und die Richtigkeit der Schlüsse, die Stenhouse und Groves aus der Analogie der Umsetzungserscheinungen von Orcin und Metadioxybenzol zogen, ist hiermit bewiesen.

Zweite Darstellungsmethode. Unsere Aufgabe war nun, daß Orcin noch in anderer und ausgiebigerer Weise künstlich darzustellen.

Wir haben vor einiger Zeit eine Bromtoluolsulfosäure¹⁾ beschrieben, für die wir die Constitution 1.3.5 nachgewiesen haben. Orcin musste sich hieraus gewinnen lassen, sobald unter dem Einfluss von schmelzendem Kali das Brom und die Sulfogruppe durch Hydroxyl ohne Atomverschiebung ersetzt wurden.

Viele Versuche wurden in dieser Richtung bei verschiedenen Temperaturgraden und verschiedener Einwirkungsdauer angestellt. Bromtoluolsulfosaures Kalium wurde mit dem doppelten Gewicht Kali im eisernen Tiegel erhitzt. Die Schmelze wurde alsdann in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure angesäuert, filtrirt, mit Benzol zur Entfernung von Nebenprodukten, Oxysäuren u. s. w. und alsdann mit Aether extrahirt. Der ätherische Auszug lieferte ein braunes Oel beim Verdunsten. Durch Erhitzen desselben erhielten wir ein weisses Destillat, das in

¹⁾ Diese Berichte XIII, 1944. 1948.

derselben Weise wie Orcin langsam beim Berühren krystallinisch erstarrte. Die Umsetzung beginnt schon bei 24° , vollzieht sich aber schneller bei höherer Temperatur. Die beste Ausbeute wurde durch $\frac{1}{2}$ —1 stündiges Erhitzen auf 280 — 300° erhalten.

Die Substanz, aus Wasser krystallisirt, schmolz bei 50 — 55° . Der Schmelzpunkt stieg bei der Destillation von Fraktion zu Fraktion, erstes Destillat schmolz bei 54 — 56° , zweites bei 54 — 100° , drittes bei 98 — 103° , viertes bei 100 — 104° . Bei Krystallen, die aus Benzol angeschossen waren, wurde der Schmelzpunkt 103 — 105° beobachtet und nach dem Trocknen über Schwefelsäure hatte der Körper den Schmelzpunkt 103 — 108° . Nach der Analyse war er ein Dioxytoluol.

Angewendet 0.1863 $H_2O = 0.1057 = 6.31$ pCt. H.

$CO_2 = 0.4640 = 67.92$ » C.

Gefunden $C_6H_3CH_3(OH)_2$

H 6.45 pCt.

C 67.74 »

Er gab alle Reaktionen von Orcin, mit Chlorkalk, Eisenchlorid, Natronlauge und Luft, Natronlauge und Chloroform. Ammoniak und feuchter Luft.

In analoger Weise lässt sich die entsprechende Chlortoluolsulfosäure in Orcin umwandeln.

Dritte Darstellungsmethode aus Metabrommetatoluidin. Metabrommetatoluidin (diese Berichte XIII, 964, Chem. Soc. J. 1880, 432) wurde in einer Mischung von gleichen Volumen Schwefelsäure und Wasser in der Wärme gelöst. Beim Erkalten scheidet sich das Sulfat in Krystallen aus. Zu dem Krystallbrei wurde eine Lösung von Kaliumnitrit bis zur Lösung des Sulfates zugesetzt. Beim Erhitzen der Lösung, am besten nach Zusatz von Wasser, schied sich unter Gasentwicklung ein Oel ab, welches mit Wasserdämpfen destillirt und so gereinigt werden konnte. Das Oel im Destillat erstarrte langsam zu Krystallen, welche durch Auflösen in Natronlauge, Filtriren, kurzes Kochen zur Entfernung einer in Natronlauge nahezu unlöslichen und mit Wasserdämpfen flüchtigen Substanz und nochmalige Destillation mit Wasserdämpfen nach dem Ansäuern völlig gereinigt wurden. In dem Destillationswasser blieb ein Theil der Substanz gelöst, welcher durch Aether entzogen wurde.

Die Substanz setzte sich aus Wasser in weissen Nadeln ab, deren Schmelzpunkt bei 56 — 57° lag. Sie war sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, etwas in Wasser (1 g in 500 ccm).

Analyse: Angewendet 0.4120 , AgBr = $0.4097 = 42.32$ pCt. Br.

Theorie: $C_6H_3CH_3BrOH = 42.78$ pCt. Br.

Dieses Metabrommetaoxytoluol wurde mit der doppelten Gewichtsmenge an Kalihydrat auf 280 — 300° 1 Stunde erhitzt. Die Schmelze

wurde angesäuert und mit Aether extrahirt. Der ätherische Auszug gab ein krystallinisch erstarrendes Destillat, das alle Reaktionen des Orcins zeigte.

Vierte Darstellungsmethode aus Metadibromtoluol. Aus Metadibromtoluol wurde Orcin durch zweistündiges Erhitzen desselben in eiserner, verschliessbarer Röhre mit dem doppelten Gewicht an Kalihydrat, gelöst in sehr wenig Wasser, auf 280—300° Ansäuern der Masse und Extraktion mit Aether erhalten.

Fünfte Darstellungsmethode aus Toluolmetadisulfosäure und Amidotoluoldisulfosäure. Orthoamidotoluolmetadisulfosäure wird dargestellt aus (5 g) Orthoamidotoluolsulfosäure (diese Berichte XIII, 1940, Chem. Soc. J. 1880, 625) und (16 g) stark rauchender Schwefelsäure durch Erhitzen auf 150—170° für $\frac{1}{2}$ —1 Stunde. Die Masse wird in Wasser gelöst, mit kohlenurem Baryt behandelt, die Lösung nach Fällung des Baryts mit Schwefelsäure verdampft, der Rückstand mit Alkohol extrahirt, verdampft, nochmals in Alkohol gelöst und verdampft.

Die Disulfosäure ist sehr leicht in Wasser und Alkohol löslich, unlöslich in Benzol.

Analyse: Angewendet 0.4720, $\text{BaSO}_4 = 0.8234 = 59.89$ pCt. SO_3 .

Amidotoluoldisulfosäure enthält 59.92 pCt. SO_3 .

Die eine Sulfogruppe in dieser Verbindung steht, wie wir gezeigt haben (diese Berichte XIII, 1940, Chem. Soc. J. 1880, 625), in der Parastellung zur Amidogruppe, in der Metastellung zur Methylgruppe. Die Stellung der anderen Sulfogruppe wurde auf folgende Weise ermittelt. Es wurde die Diazoverbindung durch Einleiten von salpetriger Säure in eine Mischung der Amidodisulfosäure mit wenig Alkohol oder Benzol dargestellt. Die Diazoverbindung wurde mit Wasser gekocht, dann einige Tropfen Salpetersäure zugesetzt und gekocht, bis sich beim Abkühlen Krystalle ausschieden. Diese wurden abfiltrirt und das Filtrat wurde wieder gekocht, wenn nöthig nach erneutem Zusatz von Salpetersäure, und diese Operation mehrfach wiederholt, bis keine Krystalle mehr sich bildeten. So wurden sechs Krystallisationen von gelben, glänzenden Krystallen von den Eigenschaften des Dinitroorthokresols erhalten. Sie hatten alle den Schmelzpunkt 85°. ¹⁾ Das Dinitroorthokresol hat nun nach Städel's ²⁾ Angaben sowie nach den

¹⁾ Ebenso wie Nölting und Salis (diese Berichte XIV, 982) fanden auch wir (diese Berichte XIII, 1946) den Schmelzpunkt des reinen Dinitroorthokresols höher als Städel, nämlich bei 85.8°. Nölting und Salis beobachteten ihn bei 86°.

²⁾ Diese Berichte XIV, 901.

unsrigen ¹⁾ die beiden Nitrogruppen in der Metastellung zu Methyl. Obige Orthoamidotoluoldisulfosäure sowie die nachbeschriebene Toluoldisulfosäure haben daher beide Sulfogruppen in Metastellung zu Methyl.

Die Paraamidotoluoldisulfosäure lässt sich in analoger Weise wie die Orthoamidotoluoldisulfosäure darstellen.

Die Toluolmetadisulfosäure wird durch Erhitzen der Diazoverbindung der Amidotoluoldisulfosäure mit absolutem Alkohol erhalten. Die Lösung wird mit kohlensaurem Alkali zur Trockne verdampft.

Das Alkalisalz dieser Toluolmetadisulfosäure giebt beim Erhitzen mit kaustischem Alkali auf 280—320° Orcin.

In seinen Berichten über Patente (diese Berichte XV, 2650) stellt Biedermann unsere Darstellungsweise des Orcins aus Metabromtoluolmetasulfosäure als identisch hin mit dem von Vogt und Henninger angegebenen Verfahren.

Die letzteren haben allerdings Orcin aus einer sogenannten Meta-chlortoluol- resp. Metabromtoluolsulfosäure erhalten. Diese Säuren sind aber völlig verschieden von den unsrigen, wie aus den Abhandlungen von Vogt und Henninger selbst hervorgeht.

In den Ann. chim. phys. [4] XXVII, 130 geben Vogt und Henninger an, dass die zur Darstellung von Orcin verwendete α -Chlortoluolsulfosäure durch Erhitzen von Chlortoluol mit gewöhnlicher Schwefelsäure dargestellt wurde. Das Chlortoluol hatte den Siedepunkt 157—159° und wurde erhalten durch Einleiten von Chlor in mit etwas Jod versetztes Toluol. Das Bromtoluol und die Bromtoluolsulfosäure wurden in analoger Weise dargestellt.

Vogt und Henninger sprechen sich nun folgendermaassen (Ann. chim. phys. [4] XXVII, 133 und Compt. rend. Bd. 74, 1147) über die Constitution des Chlortoluols, der Chlortoluolsulfosäure und des Orcins aus:

»Il est impossible d'établir d'une manière certaine une formule rationnelle pour l'orcine. Le toluène chloré à en juger d'après l'analogie avec les toluènes nitrés, bromés et sulfuriques est probablement un mélange de parachlortoluène (1.4) et de métachlortoluène (1.3), qu'on ne peut separer par distillation. L'orcine dérive-t-elle du premier ou du second de ces deux corps? Nous avons cherché à élucider cette question, et nos expériences semblent indiquer, que l'orcine dérive du métachlortoluène.« Um letzteres reiner zu erhalten, erwärmten sie das Chlortoluol mit Chromsäure, wodurch das Parachlortoluol ziemlich leicht oxydirt wird. »Il est très probable que

¹⁾ Diese Berichte XIII, 1946. Chem. Soc. J. 1880, 631.

la portion non attaquée par l'acide chromique était riche en métachlorotoluène. Transformée en acide sulfoconjugué et en sel de baryum elle nous a fourni le sel de baryum α en grande quantité et une proportion plus petite de sel β que dans les expériences avec le toluène chloré brute. L'acide α chlorocrésylsulfureux et, partant, l'orcine paraissent donc dériver du métachlorotoluène. — Si l'on considère en même temps la formation de l'acide salicylique dans la réaction, qui nous a fourni l'orcine, on arrive pour cette dernière à la formule 1.3.5.«

Nach diesen den damaligen Kenntnissen angepassten Betrachtungen waren Vogt und Henninger allerdings berechtigt, die Constitution 1.3.5 als wahrscheinlich für Orcin und die α -Chlortoluolsulfosäure aufzustellen. Wir rechnen jedoch gegenwärtig die Salicylsäure nicht zu den Meta-, sondern zu den Orthoverbindungen und es ist jetzt sichergestellt, dass bei jener Art der Chlorirung oder Bromirung Para- und Orthochlortoluol resp. -Bromtoluol entstehen. Ferner bilden sich bei Sulfurirung des Toluols mit Schwefelsäure Ortho- und Paratoluolsulfosäure. Allerdings braucht letztere Gesetzmässigkeit bei der Sulfurirung des Ortho- und Parachlortoluols nicht stattzuhaben, sie ist jedoch auch hier als wahrscheinlich anzunehmen, da nach der umfassenden Arbeit von W. Körner (Gazz. chim. ital. 1874, 305) die Sulfogruppe ein Bestreben hat, in die Metastellung zu Chlor zu treten.

Modificirt man also die Schlussfolgerungen von Vogt und Henninger's Betrachtungen nach unseren jetzigen Anschauungen, so wäre dem Orcin und der α -Chlortoluolsulfosäure oder Bromtoluolsulfosäure die Constitution 1.2.4 oder 1.2.6 zu geben. Mag nun Vogt und Henninger's α -Chlortoluolsulfosäure von dem Ortho- oder dem Parachlortoluol herkommen, sie ist jedenfalls kein Metametasubstitutionsprodukt des Toluols, sondern hat eine der folgenden Constitutionen: $1(\text{CH}_3)2(\text{Cl})6(\text{SO}_3\text{H})$; $1(\text{CH}_3)2(\text{Cl})4(\text{SO}_3\text{H})$; $1(\text{CH}_3)2(\text{SO}_3\text{H})4(\text{Cl})$.

Die metahalogenisirten Toluolmetasulfosäuren werden dagegen auf die in diesen Berichten XIII, 1940 angegebene Weise dargestellt. Wir haben an dieser Stelle XIII, 962 bewiesen, dass in diesen Säuren das Halogen sowohl als die Sulfogruppe in Metastellung zu Methyl sich befindet.

Das Orcin, welches Vogt und Henninger aus α -Chlortoluolsulfosäure oder Bromtoluolsulfosäure erhielten, verdankt hiernach seine Bildung einer Umlagerung im Molekül.

Reaktionen der Dioxytoluole.

	1.3.5	1.2.5	1.2.4	1.3.4
NH ₃ und feuchte Luft,	Orcin aus Flechten, aus Dinitrotoluol 1.3.5, aus <i>m</i> -Bromtoluol- <i>m</i> -sulfosäure. intensiv rothviolett, löslich in Alkalien mit rothviol. Farbe, Essigsäure fällt rothe Flocken,	dunkelbraun, löslich in Alkalien mit brauner Farbe, Essigsäure fällt braune Flocken,	röthlich, dann bräunlich, dann grünlich, dann blau: die Reaktion zeigt sich am besten bei Anwendung einer Lösung in verdünnter NaHO; das Blau wird durch Essigsäure roth ohne stichtb. Fällung. gelb.	—
Chlorkalk,	tief rothviolett, dann braun und gelb,	blaugrün (wie mit Alkali), dann braun; Chlorkalklösung bräunlichroth, bräunlichroth, in verdünnter Lösung gelb,	blau, bald verschwindend,	—
Feg Cl ₂ ,	tief schwarzviolett,	—	—	grün, die Farbe geht bei allmählichem Zusatz von NH ₃ oder Sodalösung in Blau und dann in Violett über.
NaHO und Lntf,	roth,	prachtvoll blaugrün, bald in dunkelbraun übergehend, braun,	rosenroth, dann bräunlich.	—
Chloroform,	roth, nach einiger Zeit grüne Fluorescenz und gelb bei durchfallendem Licht,	—	rosenroth.	—