

wie Weidel aus dem Chinolepidin die Cinchoninsäure erhielt, misslang. Die grösste Menge des Lepidins blieb unverändert, und der oxydirte Theil schien eine tiefere Zersetzung erlitten zu haben.

In Bezug auf Oxydation zeigt also das α -Methylchinolin dieselben Eigenschaften, wie das Chinaldin.

Voraussichtlich wird es sich ähnlich verhalten gegen Salpetersäure und gegen Phtalsäureanhydrid (nach E. Jacobsen und C. L. Reimer) und hoffe ich demnächst über die Nitrochinolincarbonsäure und das Chinolingelb berichten zu können.

364. Oscar Jacobsen und F. Wierss: Ueber einige Derivate der Orthotoluylsäure.

[Mittheilung aus dem Universitäts-Laboratorium zu Rostock.]

(Eingegangen am 23. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Orthotoluylsäure, welche zur Gewinnung der hier zu beschreibenden Derivate diente, wurde nach der Weith'schen Methode aus Orthotoluidin dargestellt. Was den praktischen Werth der Senfölschwefelung betrifft, über welchen abweichende Angaben vorliegen, so bestätigte sich uns die Erfahrung, dass eine befriedigende Ausbeute nur dann erreicht wird, wenn man ganz oxydulfreies Kupferpulver anwendet. Wir wurden dahin geführt, das letztere unmittelbar vor seiner Verwendung nochmals im Wasserstoffstrome zu reduciren, es in einer Wasserstoffatmosphäre erkalten zu lassen und aus dieser direkt in das Senföl einzutragen. Die Ausbeute an völlig reiner, mit Wasserdämpfen destillirter und aus ihrem Calciumsalz wieder abgeschiedener Orthotoluylsäure betrug dann ungefähr 30 pCt. der aus dem Senföl berechneten Menge.

Bromorthotoluylsäure, $C_6H_5 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{2}{CO_2}H \cdot \overset{3}{Br}$. Die Orthotoluylsäure wurde in sehr überschüssigem Brom gelöst und das Brom nach mindestens 24stündiger Einwirkung schliesslich in der Wärme abgedunstet. Selbst bei viel länger fortgesetzter Einwirkung gelingt es nicht, alle Orthotoluylsäure in bromirte Säure überzuführen. Das aus der ammoniakalischen Lösung des Verdunstungsrückstandes durch Salzsäure gefällte Produkt ist ein Gemenge einer Monobromorthotoluylsäure mit unveränderter Säure. Die Trennung dieser Säuren gelingt nur höchst unvollständig durch fraktionirte Krystallisation der Calcium- oder Baryumsalze. Für die vollständige Reinigung muss man die bromirte Säure wiederholt aus grossen Mengen kalten Wassers krystallisiren, oder zweckmässiger ihre concentrirte ätherische Lösung

zunächst einer mehrmaligen fraktionirten Fällung durch Petroleumäther unterwerfen, wobei ebenfalls die Orthotoluylsäure bis zuletzt gelöst bleibt.

Bei den ersten Reinigungsoperationen stösst man regelmässig auf ein Gemenge, welches ziemlich scharf bei 120—122° schmilzt und dadurch den Schein erweckt, als wenn zwei bromirte Säuren entstanden wären. Die reine Monobromorthotoluylsäure schmilzt nämlich erst bei 167°¹⁾. Sie ist sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, fast unlöslich in Petroleumäther und in kaltem Wasser, schwer löslich in siedendem Wasser. Aus letzterem krystallisirt sie sehr gut in ziemlich langen Nadeln. Sie ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig.

Ihre Salze sind nicht gut krystallisirbar.

Das Baryumsalz, $(C_8H_7BrO_2)_2Ba + 5H_2O$, kann in warzenförmig vereinigten, leicht löslichen Blättchen erhalten werden.

Das weniger leicht lösliche Calciumsalz scheidet sich beim Verdampfen in dichten, strahlig krystallinischen Krusten ab, die lufttrocken $1H_2O$ zu enthalten scheinen. Die Lösung des Kaliumsalzes trocknet zu einer syrupdicken Flüssigkeit ein, ohne zu krystallisiren.

Bei gelindem Schmelzen der Säure mit Kaliumhydroxyd entsteht die Oxytoluylsäure, $C_8H_7 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{2}{CO_2}H \cdot \overset{3}{OH}$. (S. die folgende Mittheilung.)

Nitroorthotoluylsäuren. Wird Orthotoluylsäure in kalt gehaltene rauchende Salpetersäure eingetragen oder mit nicht rauchender Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.4 im Wasserbade bis zur Beendigung der Reaktion erhitzt, so fällt auf Wasserzusatz ein Gemenge von zwei Mononitrosäuren heraus, welches ziemlich scharf bei 145° bis 146° schmilzt. Der Schmelzpunkt 145° ist bereits von Fittig und Bieber²⁾ sowie von Weith³⁾ für das durch Nitrirung der Orthotoluylsäure entstehende Produkt beobachtet worden. Man kann die rohe Säure aus verdünntem Weingeist in anscheinend ganz homogenen, ziemlich langen, spiessigen Nadeln krystallisirt erhalten, man kann sie mit Wasserdämpfen fraktionirt destilliren, ohne dass wenigstens die Hauptmenge derselben ihren Schmelzpunkt änderte. Unveränderte Orthotoluylsäure ist nicht darin vorhanden. Die Analyse dreier verschiedener Proben der rohen und der einmal umkrystallisirten Säure ergab übereinstimmend 7.80—7.97 pCt. Stickstoff, während sich für Mononitrosäure 7.73 pCt. berechnen. Trotzdem liegt keine einheitliche

¹⁾ Quecksilberfaden, wie bei allen folgenden Schmelzpunktbestimmungen fast ganz eintauchend.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 146, 245.

³⁾ Diese Berichte VI, 420.

Substanz vor. Man erkennt dies beim Schmelzen etwas grosserer Säuremengen im Kugelröhrchen schon daran, dass ein erheblicher Antheil der Säure selbst über 160° ungeschmolzen bleibt. Deutlicher tritt es hervor, wenn man die Säure in Baryum- oder Calciumsalz verwandelt und die aus den krystallisirten Salzen wieder abgeschiedene Säure mit der aus der Mutterlauge gewonnenen durch Bestimmung der Schmelzpunkte vergleicht. Bei beiden Salzen häuft sich in den letzten Mutterlaugen eine im reinen Zustande erst bei 179° schmelzende Säure an. Kleine Mengen derselben lassen sich auf diesem Wege rein gewinnen, ein grosser Theil aber bleibt stets bei der wesentlich bei 145—146° schmelzenden Säure der ersten SalzkrySTALLISATIONEN zurück. Um eine vollständige Trennung der beiden Nitrosäuren zu erreichen, muss man ihr Gemenge einer oft wiederholten fraktionirten Krystallisation aus heissem, sehr verdünntem (5—10procentigen) Weingeist unterwerfen, aus welchem sich die bei 179° schmelzende Säure zuerst ausscheidet. Der grösste Theil dieser Säure kann auf diesem Wege rein erhalten werden, während die bis zuletzt gelöst bleibende niedriger schmelzende Säure schliesslich in Calciumsalz verwandelt und aus diesem umkrystallisirten Salz wieder abgeschieden werden muss. Sie schmilzt dann constant bei 145°, besitzt also auffallenderweise denselben Schmelzpunkt, welchen trotz dem sehr erheblichen Gehalt an höher schmelzender Säure auch das rohe Gemenge der Nitrosäuren zeigt.

α -Nitroorthotoluylsäure, $C_6H_3 \cdot NO_2 \cdot CH_3 \cdot CO_2H$. Schmelzpunkt 179°. Selbst in siedendem Wasser nur sehr wenig löslich. Sehr leicht löslich in Alkohol. Beim Erkalten scheidet sie sich aus Wasser in mikroskopischen, derben, durchsichtigen Prismen, aus sehr verdünntem Weingeist in kleinen Nadeln aus. Mit Wasserdämpfen ist sie schwer flüchtig.

Das Baryumsalz ist sehr leicht löslich. Die weit eingedampfte Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer weichen, aus feinen Nadeln bestehenden Masse. Das Salz enthält 2 Moleküle Krystallwasser.

Das Calciumsalz bildet harte, spiessige Nadeln, die namentlich in der Hitze sehr leicht löslich sind und ebenfalls 2 Moleküle Krystallwasser enthalten.

Das Kaliumsalz krystallisirt sehr gut mit 1 Molekül Wasser in langen, durchsichtigen Nadeln.

β -Nitroorthotoluylsäure, $C_6H_3 \cdot NO_2 \cdot CH_3 \cdot CO_2H$. Schmelzpunkt 145°. Sehr leicht löslich in Alkohol, auch in heissem Wasser oder sehr verdünntem Weingeist leichter, als die vorige Säure; beim Erkalten in ziemlich langen Nadeln krystallisirend. Mit Wasserdämpfen schwer flüchtig.

Das Baryumsalz ist demjenigen der α -Säure äusserst ähnlich und enthält wie dieses 2 Moleküle Wasser.

Das Calciumsalz scheidet sich beim Verdampfen oder beim Erkalten seiner Lösung in Krystallkrusten mit 2 Molekülen Krystallwasser aus. Seine Löslichkeit nimmt mit der Temperatur nicht sehr erheblich zu.

α -Amidoorthotoluylsäure, $C_6H_5 \cdot NH_2 \cdot CH_3 \cdot CO_2H$. Die α -Nitrosäure wurde mit Zinn und Salzsäure reducirt und die freie Amidosäure aus ihrer in leicht löslichen, flachen Prismen krystallisirenden Salzsäureverbindung durch essigsäures Natrium abgeschieden. Sie ist leicht löslich in heissem, schwer in kaltem Wasser, sehr leicht in heissem Weingeist. Beim Erkalten der heiss gesättigten wässrigen Lösung krystallisirt sie durch die ganze Flüssigkeit in hübschen kleinen Prismen, die sich an der Luft bräunen. Schmelzpunkt 196° .

β -Amidoorthotoluylsäure, $C_6H_5 \cdot NH_2 \cdot CH_3 \cdot CO_2H$. Selbst in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich, aus der heiss gesättigten Lösung in warzenförmigen Gruppen kleiner, glasglänzender Nadeln krystallisirend, die an der Luft allmählich braun werden. Schmelzpunkt 191° .

Die Constitution dieser Nitro- und Amidosäuren ergab sich aus der Ueberführung der letzteren in Oxytoluylsäuren. Hierbei lieferte die β -Amidoorthotoluylsäure eine bei 172 — 175° schmelzende, in der Kälte schwer, in der Hitze leicht lösliche Oxytoluylsäure, welche in wässriger Lösung durch Eisenchlorid hellbraun gefällt und durch Erhitzen mit Salzsäure auf 200° nicht gespalten wurde. Nach ihrer Entstehung und ihren Eigenschaften konnte dies nur die im reinen Zustande bei 172° schmelzende Parahomometaoxybenzoësäure sein¹⁾, da die aus der α -Nitroorthotoluylsäure gewonnene Oxysäure sich als die bisher nicht bekannte Orthohomometaoxybenzoësäure (1, 2, 3) erwies. (S. die folgende Mittheilung.)

Dinitroorthotoluylsäure, $C_6H_5 \cdot NO_2 \cdot NO_2 \cdot CH_3 \cdot CO_2H$. Wird α - oder β -Nitroorthotoluylsäure in ein kaltes Gemisch von gleichen Volumen Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure eingetragen und die Flüssigkeit nach 24 Stunden in Wasser gegossen, so erhält man in beiden Fällen eine und dieselbe Dinitrosäure, deren Constitution damit gegeben ist. Sie löst sich ziemlich leicht in siedendem Wasser und krystallisirt daraus in sehr langen, spröden Nadeln, die bei 206° schmelzen.

Sulfoorthotoluylsäure, $C_6H_5 \cdot SO_3H \cdot CH_3 \cdot CO_2H$. Erhitzt man Orthotoluylsäure mit der fünffachen Menge gewöhnlicher Schwefel-

¹⁾ Diese Berichte XIV, 41.

säure 2—3 Stunden lang auf 160°, so wird die kaum gefärbte Lösung durch Wasser nicht mehr gefällt. Fügt man nur wenig Wasser hinzu und kühlt auf 0° ab, so erstarrt nach einiger Zeit das Ganze zu einer weichen, langfasrig krystallinischen Masse, von der sich die überschüssige Schwefelsäure grösstentheils absaugen lässt. Die zurückbleibende Sulfoorthotoluylsäure ist in reinem Wasser äusserst leicht, in verdünnter Schwefelsäure weniger leicht löslich.

Ihr leicht lösliches Baryumsalz krystallisirt in weichen Krusten, die aus mikroskopischen, feinen Nadeln bestehen. Das Natriumsalz trocknet zu einer gummiartigen, hygroskopischen Masse ein.

Beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd liefert das Natriumsalz dieselbe Oxytoluylsäure, welche aus der α -Nitrosäure erhalten wurde.

Disulfoorthotoluylsäure, $C_6H_3 \cdot SO_3^1H \cdot SO_3^3H \cdot CH_3 \cdot CO_2^5H$. Wird reine Orthotoluylsäure mit der vierfachen Menge krystallisirter Pyroschwefelsäure mehrere Stunden auf schliesslich 170° erhitzt, so entsteht ohne Entwicklung von schwefliger Säure und ohne erhebliche Bräunung die Disulfosäure. Ein Theil derselben scheidet sich nach vorsichtigem Zusatz von wenig Eis aus der schwefelsauren Lösung allmählich als eine aus mikroskopischen Nadeln bestehende, in reinem Wasser äusserst leicht lösliche Masse aus.

Das sehr leicht lösliche Baryumsalz trocknet amorph ein. Auch das Natriumsalz wurde nicht krystallisirt erhalten.

Beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd liefert dieses Natriumsalz nur eine einzige Dioxorthotoluylsäure, die als Kresorsellinsäure bezeichnet werden mag.

Kresorsellinsäure, $C_6H_2 \cdot OH^1 \cdot OH^2 \cdot CH_3 \cdot CO_2^5H$. Die möglichst concentrirte Lösung der Kalischmelze wird mit Salzsäure stark übersättigt, der ausgeschiedene Krystallbrei von Chloriden, sowie die Flüssigkeit mit grossen Mengen Aether wiederholt ausgeschüttelt und der ätherischen Flüssigkeit, nachdem die Hauptmenge des Aethers abdestillirt ist, die Dioxysäure durch kohlen-saures Ammoniak entzogen. Aus der concentrirten Lösung des Ammoniaksalzes krystallisirt nach Zusatz überschüssiger Salzsäure beim Erkalten die Kresorsellinsäure heraus. Wird die noch viel schwefligsaures Salz enthaltende ammoniakalische Lösung nur mit soviel Salzsäure versetzt, dass nicht diese, sondern nur schweflige Säure im freien Zustande vorhanden ist, so scheidet sich beim Erkalten nicht die freie Kresorsellinsäure, sondern ihr ebenfalls sehr gut krystallisirendes Ammoniaksalz aus.

Die Kresorsellinsäure löst sich bei 0° in 116 Theilen Wasser. In siedendem Wasser ist sie sehr leicht löslich und krystallisirt daraus sehr schön in langen, harten, glasglänzenden Nadeln. Alkohol löst die Säure sehr leicht. Die Lösungen reagiren sehr stark sauer. Die

Säure schmilzt ziemlich scharf bei 245° , wobei sie sich indess schon bräunlich färbt. Bei etwa 320° beginnt sie unter Aufschäumen zu verkohlen.

Eisenoxydsalze färben die wässrige Lösung der Säure schwarzbraun und werden dabei momentan zu Oxydulsalz reducirt. Ammoniakalische Silberlösung wird schon in mässiger Wärme, alkalische Kupferlösung bei Siedhitze schnell reducirt.

Die Lösung der Kresorsellinsäure in concentrirter Schwefelsäure färbt sich in der Kälte allmählich gelblich. Bei mässigem Erwärmen, schnell beim Erhitzen auf $90-100^{\circ}$ nimmt sie eine prachtvolle und sehr beständige fuchsinrothe Farbe an. Nach dem Verdünnen mit sehr viel Schwefelsäure giebt die rothe Lösung zwei starke Absorptionsstreifen im Grün. Bei stärkerer Färbung wird zunächst das Blau, bei noch intensiver das ganze Spektrum bis auf einen Theil des Roth und Orange ausgelöscht. Die mit Schwefelsäure eintretende Reaktion ähnelt durchaus derjenigen der symmetrischen Dioxybenzoessäure, mit welcher die Kresorsellinsäure homolog ist. Beim Verdünnen der fuchsinrothen Schwefelsäurelösung mit Wasser färbt sie sich gelb. Grösserer Wasserzusatz fällt gelbe, amorphe Flocken, die sich in Alkalien mit höchst intensiver, goldgelber Farbe lösen.

Ammoniaksalz, $C_6H_2 \cdot CH_3 \cdot (OH)_2 \cdot CO_2(NH_4) + 2H_2O$. In eiskaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem sehr leicht löslich. Das Salz krystallisirt beim Erkalten ausgezeichnet schön in sehr grossen, derben, durchsichtigen Prismen, die schon unter 100° verwittern. Bei $150-155^{\circ}$ wird nicht nur alles Krystallwasser, sondern auch das Ammoniak vollständig abgegeben, so dass die reine Säure zurückbleibt.

Das Baryumsalz ist sehr leicht löslich und scheidet sich erst aus seiner dickflüssigen Lösung als harte, aus mikroskopischen Nadeln bestehende, warzige Kruste aus.

Mit der concentrirten Lösung des Ammoniaksalzes giebt salpetersaures Silber einen krystallinischen, aus sternförmig gruppirten Prismen bestehenden Niederschlag, schwefelsaures Kupfer erst allmählich einen hellgrünen Niederschlag, der aus feinen Nadeln besteht. Blei- und Cadmiumsalze geben keine Fällung, auch Eisenoxydulsalze weder Fällung noch Färbung.

Die Kresorsellinsäure ist mit keiner der bisher bekannten Homodioxybenzoessäuren identisch. Auf ihre in der oben gegebenen Formel ausgedrückte Constitution, d. h. auf die Metastellung beider Hydroxylgruppen zum Carboxyl wird man schon aus ihrem Verhalten beim Erhitzen mit Salzsäure oder mit Barytlösung schliessen dürfen. Bei stundenlangem Erhitzen der concentrirten Baryumsalzlösung mit überschüssigem Baryumhydroxyd auf 200° tritt keine Zersetzung ein. Durch anhaltendes Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf $220-225^{\circ}$ wird ebenfalls keine Kohlensäure abgespalten, aber es scheidet sich hierbei

in dunkeln Flocken eine Substanz (Homoanthrachryson?) ab, deren rothbraune alkoholische Lösung namentlich nach Zusatz von etwas Alkali eine prachtvolle dunkelgrüne Fluorescenz zeigt. Ein sehr grosser Ueberschuss von Alkali färbt die Flüssigkeit unter Aufhebung der Fluorescenz intensiv purpurroth.

Bei der Destillation mit Kalk liefert die Kresorsellinsäure ein öliges Destillat, welches in der Kälte nur zum Theil zu einer strahligh krystallinischen Masse erstarrt. Die möglichst getrennte feste Substanz gab beim Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid ein Fluorescein, zeigte überhaupt alle Reaktionen des Resorcins mit Ausnahme der Brunner'schen Reaktion mit Nitrobenzol und Schwefelsäure. Sie verhielt sich hierin also durchaus wie das von Knecht¹⁾ beschriebene Kresorcin. Ihre Menge war zu gering, um eine für die Schmelzpunktvergleichung genügende Reinigung zu gestatten.

Auch das Schmelzen mit Natriumhydroxyd, durch welches Barth und Schreder²⁾ aus der symmetrischen Dioxybenzoësäure Resorcin gewannen, führte bei der Kresorsellinsäure nicht zu einer glatten Spaltung. Bei längerem Schmelzen in mässiger Hitze wird anscheinend die Methylgruppe oxydirt und eine mit Eisenchlorid sich rothviolett färbende Phenolsäure gebildet. In höherer Temperatur wird freilich Kohlensäure abgespalten, aber das aus viel Petroleumäther krystallisirte Produkt scheint nicht Kresorcin, sondern Resorcin oder ein Gemenge beider zu sein, insofern es jetzt ausser den übrigen Resorcinreaktionen auch die von Brunner angegebene erkennen lässt.

365. Oscar Jacobsen: Oxytoluylsäuren und Oxyphthalsäuren.

V. Mittheilung.

[Aus dem chem. Univers.-Laborat. zu Rostock.]

(Eingegangen am 23. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hr. A. Pinner.)

Aus der in der vorstehenden Mittheilung beschriebenen Bromorthotoluylsäure wurde durch gelindes Schmelzen mit Kaliumhydroxyd die Säure $C_6H_3 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{2}{CO_2H} \cdot \overset{3}{OH}$, ferner aus der α -Nitroorthotoluylsäure durch salpetrige Säure, besser aus der Sulfoorthotoluylsäure durch Kalischmelzung die Säure $C_6H_3 \cdot \overset{1}{OH} \cdot \overset{2}{CH_3} \cdot \overset{3}{CO_2H}$ gewonnen, und endlich die letztere Säure in die zweite Oxyorthophthalsäure $C_6H_3 \cdot \overset{1}{OH} \cdot \overset{2}{CO_2H} \cdot \overset{3}{CO_2H}$ übergeführt. Damit sind die zehu mög-

¹⁾ Diese Berichte XV, 301, 1071.

²⁾ Diese Berichte XII, 1258.