

Ein zweiter Beweis für die in dem beschriebenen Nitroorthoxylole und dem Orthoxylole vorhandene Stellung 1, 2, 4 liegt in der That-  
sache, dass durch Oxydation des ersteren (vergl. die folgende Mit-  
theilung) zwei Nitroorthotoluylsäuren entstehen, von denen bei der  
Ueberführung in Oxytoluylsäuren keine die eisenbläuende Säure  
 $C_6H_3 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{2}{CO_2H} \cdot \overset{3}{OH}$  liefert.

#### 42. Oscar Jacobsen: Ueber Nitroorthotoluylsäuren.

[Mittheilung aus dem chem. Universitäts-Laboratorium zu Rostock.]

(Eingegangen am 25. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Für die Oxydation des in der vorigen Mittheilung beschriebenen  
1, 2, 4 Nitroorthoxylole wurden je 25 g des letzteren mit einem Ge-  
misch von 250 ccm Salpetersäure (spec. Gewicht 1.4) und 500 ccm  
Wasser 48 Stunden lang am Rückflusskühler im Sieden erhalten. Es  
resultirten zwei Nitroorthotoluylsäuren.

Ihre Trennung wurde durch Krystallisation der Baryumsalze be-  
wirkt, welche sich freilich gleichzeitig, aber in so verschiedenen Formen  
ausscheiden, dass eine mechanische Auslese sehr leicht ausführbar ist.

Von diesen beiden Nitroorthotoluylsäuren schmilzt die eine bei  
179°. Sie ist identisch mit derjenigen der durch Nitriren der Ortho-  
toluylsäure erhaltenen Mononitrosäuren, welche ich als  $\alpha$ -Nitroortho-  
toluylsäure bezeichnet habe.<sup>1)</sup>

Die zweite durch Oxydation des Nitroorthoxylole erhaltenen  
Säuren, — sie mag als  $\gamma$ -Nitroorthotoluylsäure bezeichnet werden, —  
schmilzt bei 152°. Sie ist mit keiner der beiden durch Nitriren der  
Orthotoluylsäure erzeugten Säuren identisch.

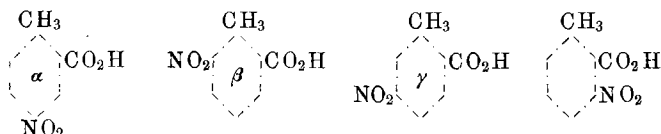
Auch die aus Nitroorthoxylole gewonnenen beiden Säuren habe ich  
jetzt zum Zweck der Constitutionsbestimmung in Amidosäuren und  
diese in die Oxyssäuren übergeführt. Die erhebliche Quantität, in  
welcher diese leicht zugänglichen und leicht zu trennenden Säuren  
dabei zur Anwendung kommen konnten, gestattete eine vollständigere  
Reinigung und eine eingehendere Untersuchung der daraus entstehenden  
Oxyssäuren, als sie mir bei den aus Orthotoluylsäure gewonnenen  
Nitrosäuren möglich war.

Dabei stellte sich heraus, dass ich bei Angabe der Constitution  
der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Nitroorthotoluylsäure<sup>1)</sup> einen Fehler begangen habe, den  
ich mich freue, schon jetzt berichtigen zu können.

<sup>1)</sup> Vergl. im Uebrigen: diese Berichte XVI, 1958.

Für die richtige Deutung aller drei nunmehr bekannten Nitroorthotoluylsäuren kommt zunächst in Betracht, dass aus keiner derselben die bei  $168^{\circ}$  schmelzende eisenbläuernde Oxytoluylsäure  $C_6H_3 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{2}{CO_2H} \cdot \overset{3}{OH}$  erhalten wird. Alle drei liefern Oxytoluylsäuren, welche mit Eisenchlorid durchaus keine blaue oder violette Färbung, sondern nur braune Niederschläge geben.

Damit ist erwiesen, dass unter den jetzt dargestellten drei Nitroorthotoluylsäuren die letzte der folgenden vier möglichen Säuren sich nicht befindet:



Die  $\gamma$ -Nitroorthotoluylsäure ist die einzige der drei bekannten Isomeren, welche eine durch Salzsäure spaltbare Oxytoluylsäure (die Metahomoparaoxybenzoësäure) liefert. Die aus der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Nitroorthotoluylsäure entstehenden Oxysäuren werden durch Salzsäure bei  $200$ — $220^{\circ}$  nicht gespalten, was mit den für diese Nitrosäuren übrig bleibenden Stellungen im Einklang steht.

Der bei  $152^{\circ}$  schmelzenden  $\gamma$ -Nitroorthotoluylsäure kommt also die dritte der obigen Formeln zu.

Die bei  $179^{\circ}$  schmelzende  $\alpha$ -Nitrosäure, welche nicht nur durch Nitriren von Orthotoluylsäure, sondern auch durch Oxydiren des 1, 2, 4 Nitroorthoxylols erhalten wird, kann nunmehr schon nach dieser letzteren Bildungsweise nur die Constitution  $C_6H_3 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{2}{CO_2H} \cdot \overset{4}{NO_2}$  besitzen. Ich habe aber jetzt auch die daraus entstehende Oxysäure in völlig reinem Zustande dargestellt. Dieselbe schmolz scharf bei  $172^{\circ}$  und stimmte in ihren Eigenschaften und ihrem chemischen Verhalten durchaus überein mit der Parahomometaoxybenzoësäure. Mein früherer Irrthum bestand darin, dass ich diese damals nicht genügend gereinigte Oxytoluylsäure für identisch hielt mit der aus Sulfoorthotoluylsäure durch Kalischmelzung gewonnenen Säure  $C_6H_3 \cdot \overset{1}{OH} \cdot \overset{2}{CH_3} \cdot \overset{3}{CO_2H}$ .

Für die bei  $145^{\circ}$  schmelzende  $\beta$ -Nitroorthotoluylsäure bleibt hier nach nur die zweite der obigen Formeln übrig, und so ist es nicht von Belang, dass ich diese Säure, weil sie mir eben bei der Oxydation des Nitroorthoxylols nicht wieder begegnen konnte, einer nochmaligen Untersuchung nicht unterzogen habe. Für die früher daraus gewonnene, durch Salzsäure nicht spaltbare Oxytoluylsäure gab ich den Schmelzpunkt  $172$ — $175^{\circ}$  an. Im reinen Zustande hätte sie bei  $183^{\circ}$  schmelzen müssen.

In folgendem sind die Eigenschaften der jetzt bekannten drei Nitroorthotoluylsäuren zusammengestellt:

$\alpha$ -Nitroorthotoluylsäure,  $C_6H_3 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{2}{CO_2H} \cdot \overset{4}{NO_2}$ , entsteht neben der  $\beta$ -Säure beim Nitriren der Orthotoluylsäure, neben der  $\gamma$ -Säure bei der Oxydation des Nitroorthoxylols. Schmelzpunkt 179°.

Die entsprechende  $\alpha$ -Amidoorthotoluylsäure schmilzt bei 196° und liefert bei der Behandlung mit salpetriger Säure die bei 172° schmelzende Parahomometaoxybenzoësäure.<sup>1)</sup>

$\beta$ -Nitroorthotoluylsäure,  $C_6H_3 \cdot \overset{1}{NO_2} \cdot \overset{2}{CH_3} \cdot \overset{3}{CO_2H}$ , entsteht neben der  $\alpha$ -Säure beim Nitriren der Orthotoluylsäure. Schmelzpunkt 145°.

Die entsprechende  $\beta$ -Amidosäure schmilzt bei 191°.<sup>1)</sup>

$\gamma$ -Nitroorthotoluylsäure,  $C_6H_3 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{2}{CO_2H} \cdot \overset{5}{NO_2}$ , wird neben der  $\alpha$ -Säure zu ungefähr gleichen Mengen bei der Oxydation des Nitroorthoxylols mittelst verdünnter Salpetersäure erhalten. Schmelzpunkt 152°.

Die Säure ist in Alkohol und in siedendem Wasser sehr leicht, in kaltem Wasser sehr schwer löslich. Beim Erkalten der wässrigen Lösung krystallisirt sie ausgezeichnet schön in sehr langen, spröden, glasglänzenden Nadeln.

Ihr Baryumsalz  $(C_8H_6NO_4)_2 Ba + 5 H_2O$  ist leicht löslich und krystallisirt in sehr grossen, durchsichtigen, flachen Prismen. Von dem Baryumsalz der  $\alpha$ -Nitrosäure, welches weiche, undurchsichtige, aus äusserst kleinen Nadeln bestehende Massen bildet, lässt es sich leicht mechanisch trennen.

Die entsprechende  $\gamma$ -Amidoorthotoluylsäure,  $C_6H_3 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{2}{CO_2H} \cdot \overset{5}{NH_2}$ , löst sich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser, äusserst leicht in Alkohol. Aus heissem Wasser krystallisirt sie sehr gut in langen, flachen Nadeln. Bei ziemlich raschem Erhitzen schmilzt sie bei etwa 165°, entwickelt aber schon bei dieser Temperatur allmählich Kohlensäure, wobei der Schmelzpunkt sich erniedrigt. Längere Zeit gegen 200° erhitzt, hinterlässt sie Metatoluidin. Ihre Salzsäureverbindung ist in salzsäurehaltigem Wasser nur mässig leicht löslich und krystallisirt in sehr langen, feinen, biegsamen Nadeln.

Durch salpetrige Säure wurde die  $\gamma$ -Amidosäure in die bei 179° schmelzende Metahomoparaoxybenzoësäure übergeführt und diese durch Erhitzen mit Salzsäure auf 200° in Kohlensäure und Metakresol gespalten.

<sup>1)</sup> Vergl. im Uebrigen: diese Berichte XVI, 1958.