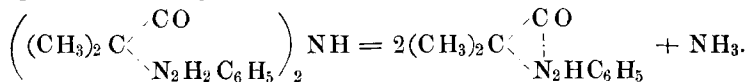
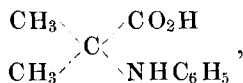


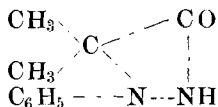
α -Phenylhydrazidoisobuttersäure erwies. Die Reaction verläuft nach folgender Gleichung:



Um nun auch von den Derivaten der α -Phenylhydrazidoisobuttersäure festzustellen, ob dieselben symmetrische oder unsymmetrische Abkömmlinge des Phenylhydrazins sind, wurde das α -Phenylhydrazidoisobuttersäureimid etwa acht Stunden lang mit Zinn und Salzsäure gekocht. Nach beendigter Reaction konnte beim Neutralisiren mit Natronlauge in der Flüssigkeit wohl Ammoniak, aber nicht Anilin nachgewiesen werden, und nach dem Ausfällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff wurde aus der sauren Lösung eine Substanz isolirt, welche durch den Schmelzpunkt von 184^0 , sowie durch ihre chemischen Reactionen als die von F. Tiemann¹⁾ untersuchte α -Anilidoisobuttersäure,



charakterisirt war. Die Constitution des inneren Anhydrids der α -Phenylhydrazidoisobuttersäure ist demnach folgende:



352. E. Bornemann: Ueber die Étard'sche Reaction zur Darstellung aromatischer Aldehyde und einige Abkömmlinge des Metatoluylaldehyds.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DLVI; mitgetheilt in der Sitzung vom 12. Mai von Hrn. Tiemann.]

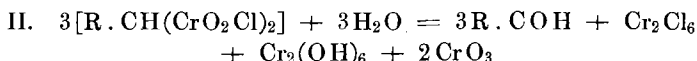
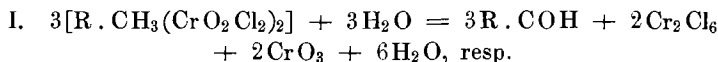
Um Methylgruppen aromatischer Kohlenwasserstoffe in Aldehydgruppen umzuwandeln, kann man sich verschiedener Methoden bedienen. Man kann in einer derartigen Methylgruppe ein oder zwei Wasserstoffatome gegen Chlor austauschen und entweder die nach der Formel $\text{R} \cdot \text{CH}_2 \text{Cl}$ zusammengesetzten Körper durch Kochen mit Bleinitratlösung²⁾ oder die nach dem Typus des Benzalchlorides (Benzyliden-

¹⁾ Diese Berichte XV, 2039.

²⁾ Lauth und Grimaux, Bulletin de la société chimique VII, 106.

chlorides) zusammengesetzten Verbindungen von der allgemeinen Formel $R \cdot CHCl_2$ durch Digestion mit Kalkmilch unter Druck in Aldehyde ¹⁾ überführen. Es ist bekannt, dass nach letzterem Verfahren zur Zeit grosse Quantitäten von Benzaldehyd aus Toluol dargestellt werden.

Wenn man, wie dies in wissenschaftlichen Laboratorien meist der Fall ist, in kleinerem Maassstabe zu arbeiten hat, so ist es nicht immer leicht, aus den Producten der Chlorirung aromatischer Kohlenwasserstoffe, welche Methylgruppen enthalten, die nach den allgemeinen Formeln: $R \cdot CH_2Cl$ und $R \cdot CHCl_2$ zusammengesetzten Verbindungen zu isoliren und mithin auf den soeben besprochenen Wegen von den erwähnten aromatischen Kohlenwasserstoffen aus zu Aldehyden zu gelangen. A. Étard ²⁾ hat vor einiger Zeit ein Verfahren angegeben, welches die Lösung dieser Aufgabe auch bei Inangriffnahme kleinerer Quantitäten von Kohlenwasserstoffen gestattet. A. Étard hat gezeigt, dass unter geeigneten Bedingungen die aromatischen Kohlenwasserstoffe sich mit Chromylchlorid zu charakteristischen, nach den Formeln: $K^* \cdot (CrO_2Cl_2)_2$, resp. K^* minus $2H(CrO_2Cl_2)$ zusammengesetzten Verbindungen vereinigen, welche, wenn eine Methylgruppe oder mehrere oder endlich andere Kohlenwasserstoffreste in der Seitenkette zugegen sind, die den Kohlenwasserstoffrest CH_3 enthalten, sich mit Wasser nach den Gleichungen:



zu Aldehyden umsetzen, während ketonartige Verbindungen entstehen, wenn direct am Kern oder in den Seitenketten Methylgruppen nicht vorhanden sind, und so z. B. die aus der Doppelverbindung von Benzol und Chromylchlorid unter Austritt von 2 Molekülen Salzsäure entstandene Substanz durch Wasser nach der Gleichung $3[C_6H_4(CrO_2Cl)_2] + 6H_2O = 3C_6H_4O_2 + Cr_2Cl_6 + 2Cr_2(OH)_6$ zu Chinon umgewandelt wird.

Die Étard'sche Reaction ist allem Anscheine nach zur Darstellung von Aldehyden aus aromatischen Kohlenwasserstoffen von anderen Chemikern bislang nur wenig angewandt worden. E. Paternò und S. Scichilone behaupten ³⁾, bei der Anwendung dieser Reaction auf

¹⁾ Siehe auch die Arbeiten von Gerhardt, Comptes rendus IV, 721; Cahours, Ann. Chem. Pharm. Spl. 2, 253; Limpricht, Ann. Chem. Pharm. CXXXIX, 319 und Oppenheim, diese Berichte II, 213.

²⁾ Annales de chimie et de physique 5^{me} série, tome XXII, 218, 1881.

^{*}) K gleich Kohlenwasserstoff.

³⁾ Gazzetta chimica italiana 1881, XI, 53.

Cymol keine Aldehyde erhalten zu haben. A. Étard¹⁾ hält demgegenüber seine früher²⁾ gemachten Angaben aufrecht.

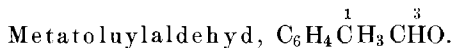
Bei dem Interesse, welches die Étard'sche Reaction aus den im Vorstehenden entwickelten Gründen beanspruchen darf, erscheint eine erneute Prüfung derselben besonders auf ihre Ausgiebigkeit wünschenswerth.

Auf Veranlassung meines hochverehrten Lehrers, des Hrn. Prof. Tiemann, habe ich diese Prüfung ausgeführt und berichte im Folgenden über die Ergebnisse der von mir angestellten Versuche.

Zunächst habe ich mich davon überzeugt, dass Tolnol und Chromylchlorid sich genau, wie dies Étard angiebt, zu der Doppelverbindung $C_6H_5CH_3(CrO_2Cl)_2$ vereinigen, und dass bei dem Zersetzen dieser Doppelverbindung mit Wasser reichliche Mengen von Benzaldehyd entstehen. Immerhin ist aber die sorgfältigste Beobachtung einer ganzen Reihe von Vorsichtsmaassregeln erforderlich, wenn die Ausbeuten befriedigend ausfallen sollen. Um etwas grössere Mengen von Metatoluylaldehyd zu erhalten, habe ich die Étard'sche Reaction zumal auf die Xylole ausgedehnt. Ich habe die Einzelheiten des Étard'schen Verfahrens bei Beschreibung der Darstellung des Metatoluylaldehydes nochmals dargelegt und dabei die Bedingungen besonders hervorgehoben, deren Innehaltung nach den von mir gemachten Erfahrungen für das Gelingen des Processes unerlässlich sind.

Darstellung der Toluylaldehyde.

Nach Étard³⁾ bildet sich bei der Einwirkung von Chromylchlorid auf ein Gemisch der isomeren Xylole ein Niederschlag, welcher bei dem Zersetzen mit Wasser reinen Metatoluylaldehyd liefert. Ich kann diese Beobachtung nicht bestätigen, sondern habe als Endproduct der Reaction stets ein Gemisch isomerer Toluylaldehyde erhalten, wenn ich von einem Gemisch isomerer Xylole ausging. Dieser Umstand hat mich veranlasst, Ortho-, Meta- und Paraxylole ein jedes für sich allein in reinem Zustande auf Chromylchlorid einwirken zu lassen. Ebenso wie Étard habe ich es für praktisch gefunden, mit Lösungen der Agentien in Schwefelkohlenstoff zu arbeiten.



Diese Verbindung lässt sich unschwer in folgender Weise bereiten: 35 Th. reines Metaxylole, entsprechend etwas mehr als 1 Mol., und 100 Th. Chromylchlorid, entsprechend 2 Mol., werden mit Schwefel-

¹⁾ Comptes rendus 1883, XCIII, 909.

²⁾ loc. cit.

³⁾ loc. cit.

kohlenstoff im Verhältniss von 15:100 verdünnt und die Chromylchloridlösung in Portionen von 10 bis 15 g der Xylollösung hinzugefügt. Nach einiger Zeit verschwindet die rothe Farbe des Chromylchlorids, und es lagert sich allmählich am Boden des Gefässes ein chokoladenbrauner, krystallinischer Niederschlag, die Doppelverbindung von Metaxylol und Chromylchlorid $C_6H_4 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{3}{CH_3} \cdot (CrO_2Cl_2)_2$, ab. Es tritt dabei starke Erwärmung ein, die 47° nicht überschreiten darf, wesshalb man, wenn nöthig, mit kaltem Wasser kühlen muss. Es ist durchaus nothwendig, im Anfange der Reaction nicht eher eine neue Portion der Chromylchloridlösung hinzuzubringen, als bis die rothe Farbe der Flüssigkeit einer chokoladenbraunen Nuancirung gewichen und die Temperatur hinlänglich gesunken ist. Andernfalls können unliebsame Explosionen unter Herausschleudern der Flüssigkeit eintreten. Gegen Ende der Reaction kann man, infolge der stärker werdenden Verdünnung der Lösung, etwas grössere Mengen der Chromylchloridlösung in Anwendung bringen. Nach Verlauf von 7 Stunden kann die letzte Portion hinzugegossen werden. Nachdem sich der Niederschlag vollkommen abgesetzt hat, was in etwa 12 Stunden geschieht, wird derselbe von der nunmehr fast farblos gewordenen Flüssigkeit über Glaswolle abgesaugt und mit Schwefelkohlenstoff sorgfältig trockengewaschen. Der Niederschlag ballt sich dabei zu einem Kuchen zusammen, enthält aber noch eine beträchtliche Menge von Kohlenstoffdisulfid. Um dasselbe auszutreiben, bringt man die Masse rasch in einen ganz trockenen Kolben, setzt einen gut schliessenden, mit Ableitungsrohr versehenen Korkstopfen auf, verbindet das Ableitungsrohr mit einer kräftig wirkenden Saugpumpe und erwärmt den Kolben unter häufigem Umschwenken auf dem Wasserbade. Nach etwa 45 Minuten ist die Operation beendet. Man erhält so circa 134 g der Doppelverbindung, welche in völlig trockenem Zustande pulverig, von hellbrauner Farbe und äusserst hygroskopisch ist. Ein längeres Erwärmen der Substanz auf dem Wasserbade ist nicht rathsam, da dieselbe dabei zuweilen unter stürmischer Gasentwicklung zersetzt wird. Diese tritt unter Umständen so plötzlich und heftig ein, dass der Trockenkolben zersprengt wird.

Ich habe die Ursache dieser explosionsartigen Zersetzung nicht ermitteln können, welche ich des Oeffteren bei in sorgfältigster Weise gewonnenen und getrockneten Niederschlägen beobachtet habe, und die um so merkwürdiger ist, als die betreffende Doppelverbindung in kleinen Mengen, ohne Zersetzung zu erleiden, auf $180-200^\circ$ erwärmt werden kann und erst über 200° , wie auch Étard¹⁾ dies angiebt,

¹⁾ Comptes rendus 1883, XCIII, 909.

unter Austritt von 2 Mol. Salzsäure in eine beständigere, allerdings durch Wasser noch immer unschwer im Sinne der oben sub II angeführten Gleichung zerlegbare Verbindung übergeführt wird.

Die getrocknete Doppelverbindung wird in kleinen Mengen in kaltes Wasser eingetragen und dabei nach der sub I angeführten Gleichung in Metatoluylaldehyd, Chromichlorid und Chromsäure zersetzt. Da die letztere oxydirend auf den entstandenen Aldehyd einwirkt, ist es nothwendig, sie entweder sofort durch Einleiten von schwefliger Säure zu zerstören und den Aldehyd unmittelbar danach durch Destilliren im Dampfstrom überzutreiben, oder aber den Aldehyd der chromsäurehaltigen Flüssigkeit alsbald durch Ausschütteln mit Aether zu entziehen. Behufs Reinigung führt man den Aldehyd in seine Natriumbisulfid-doppelverbindung über. Zu dem Ende wird eine nicht alzu verdünnte ätherische Lösung des Aldehyds mit einer concentrirten Natriumbisulfid-lösung kräftig und anhaltend durchgeschüttelt. Nach ungefähr 5 Minuten ist die Flüssigkeit mit einer gelblich gefärbten Krystallmasse erfüllt. Man setzt nun eine grössere Menge Aether und genügend viel starken Alkohol hinzu, um das in dem Krystallbrei befindliche Wasser zu binden und die gelöste Bisulfid-doppelverbindung auszufällen. Diese scheidet sich in deutlichen Krystallblättchen ab, welche durch Waschen mit Aether ohne jeglichen Verlust rein zu erhalten sind. Durch Zersetzen mit einer verdünnten Lösung von Natriumcarbonat und Abdestilliren im Dampfstrom wird daraus der Metatoluylaldehyd als ein farbloses, stark lichtbrechendes Oel erhalten, das bei 198—199° siedet, stechend nach bitteren Mandeln riecht und im Allgemeinen die von Gundelach¹⁾ und Étard²⁾ angegebenen Eigenschaften besitzt. An der Luft besonders bei gleichzeitiger Einwirkung des Sonnenlichtes verwandelt sich der auf die angegebene Weise dargestellte Metatoluylaldehyd unter Absorption von Sauerstoff rasch in reine, bei 109—110° schmelzende Metatoluylsäure. Dieser Schmelzpunkt ist bislang nur bei der durch Sublimation völlig gereinigten Metatoluylsäure beobachtet worden.

Elementaranalyse des Metatoluylaldehydes:

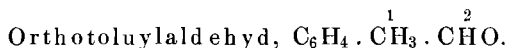
	Berechnet	Gefunden
C	80.00	79.89 pCt.
H	6.66	6.86 »

Befriedigende Resultate werden, das glaube ich an dieser Stelle nochmals hervorheben zu sollen, nur bei genauer Beobachtung aller angeführten Vorsichtsmaassregeln erhalten. Dieser Umstand allein hat mich veranlasst, bei Beschreibung der Darstellung des Metatoluyl-

¹⁾ Bulletin de la société chimique 1867, XXVI, 44.

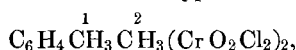
²⁾ loc. cit.

aldehyds die Einzelheiten des Étard'schen Verfahrens, sowie die nach meiner Erfahrung beste Methode zur Reinigung des Aldehydes mittelst Natriumbisulfit ausführlich darzulegen.



Nach Étard wirkt Chromylchlorid energischer auf Metaxylyl als auf Orthoxylyl ein. Ich habe in dieser Beziehung keinen Unterschied zwischen den beiden isomeren Xylole beobachten können.

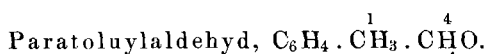
Das Orthoxylyl verbindet sich unter den beschriebenen Bedingungen leicht mit Chromylchlorid zu der Doppelverbindung



welche durch Wasser sehr energisch mit zischendem Geräusch zerlegt wird. Der genau ebenso wie der Metatoluylaldehyd dargestellte und gereinigte Orthotoluylaldehyd siedet bei 199—200° und riecht ebenfalls charakteristisch nach bitteren Mandeln. Schon an der Luft geht der reine Aldehyd ziemlich schnell in die bei 103° schmelzende Orthotoluylsäure über. Der so dargestellte Aldehyd zeigt demnach dieselben Eigenschaften, wie der von Raymann¹⁾ im Jahre 1877 aus dem Orthoxylylchlorid gewonnene Orthotoluylaldehyd.

Elementaranalyse des Orthotoluylaldehyds:

	Berechnet für C ₈ H ₈ O	Gefunden
C	80.00	79.79 pCt.
H	6.66	6.99 »



Auch das Paraxylyl lässt sich mit Hülfe des Étard'schen Verfahrens leicht in Paratoluylaldehyd umwandeln. Der so dargestellte Paratoluylaldehyd siedet bei 204—205°, riecht pfefferartig und oxydirt sich im reinen Zustande an der Luft rasch zu der bei 180° schmelzenden Paratoluylsäure. Diese Eigenschaften stimmen vollkommen überein mit denjenigen, welche Cannizzaro²⁾ über den von ihm durch trockene Destillation von paratoluylsaurem und ameisensaurem Calcium erhaltenen Paratoluylaldehyd angiebt.

Elementaranalyse des Paratoluylaldehyds:

	Berechnet für C ₈ H ₈ O	Gefunden
C	80.00	79.87 pCt.
H	6.66	6.96 »

¹⁾ Bulletin de la société chimique XXVII, 498.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 1882. 124, 245.

Bei Verarbeitung der isomeren Xylole habe ich im Durchschnitt 70—80 pCt. der theoretischen Ausbeute von den entsprechenden Aldehyden erhalten. Ein schnelles Arbeiten ist jedoch erforderlich, wenn diese Ausbeuten erreicht werden sollen. Die Bildung harziger Nebenproducte völlig zu vermeiden, ist mir niemals gelungen. Immerhin geht auch aus meinen Experimenten hervor, dass das Étard'sche Verfahren sich vorzüglich dazu eignet, zumal kleinere Mengen methylhaltiger aromatischer Kohlenwasserstoffe in die entsprechenden Aldehyde überzuführen.

Der Benzaldehyd gehört zu den best erforschten Verbindungen der organischen Chemie. Von seinen Homologen, den drei isomeren Toluylaldehyden, sind dagegen kaum Abkömmlinge bekannt. Ich habe, um zur Ausfüllung dieser Lücke beizutragen, eine Anzahl von Derivaten des Metatoluylaldehyds dargestellt, deren Beschreibung ich folgen lasse.

m-Xylidenphenylhydrazin, $C_6H_4 \overset{1}{CH_3} (CH : \overset{3}{N_2} C_6H_5)$.

Diese Verbindung bildet sich unter starkem Erwärmen bei directem Zusammenbringen von 1 Mol. *m*-Toluylaldehyd mit 1 Mol. Phenylhydrazin und wird durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in derben, gelblich gefärbten, bei 91° schmelzenden Prismen erhalten, welche sich an der Luft röthlich färben, schwierig von Wasser, aber leicht von den anderen gewöhnlichen Lösungsmitteln aufgenommen werden. Phenylhydrazin ist, wie E. Fischer ¹⁾ gezeigt hat, ein sehr empfindliches Reagens auf die meisten Aldehyde. Auch aus sehr verdünnter Lösung von Metatoluylaldehyd wird durch dieses Reagens sofort oder nach wenigen Augenblicken ein gelblicher, flockiger Niederschlag gefällt.

Elementaranalyse:

	Ber. für $C_{14}H_{14}N_2$	Gefunden
C	80.00	79.76 pCt.
H	6.67	7.04 »
N	13.33	13.49 »

m-Xylidenanilin, $C_6H_4 \cdot \overset{1}{CH_3} (CH : \overset{3}{N} C_6H_5)$

entsteht unter Austritt von Wasser und starker Wärmeentwicklung beim Vermischen gleicher Moleküle von *m*-Toluylaldehyd und Anilin. Die durch Trocknen über Schwefelsäure von anhaftendem Wasser befreite Verbindung ist ein leichtflüssiges, angenehm aromatisch

¹⁾ Diese Berichte XVII, 576.

riechendes Oel, welches constant bei 313—314° C. siedet. Verdünnte Mineralsäuren und Oxalsäure spalten die Verbindung schon in der Kälte in *m*-Toluyaldehyd und Anilin, während verdünnte Essigsäure und Weinsäure ohne Einwirkung sind.

Elementaranalyse:

	Ber. für C ₁₄ H ₁₃ N	Gefunden
C	86.15	84.80 pCt.
H	6.67	6.74 »
N	7.18	7.04 »

m-Methylmandelsäurenitril, C₆H₄.CH₃¹. [CH(OH)³CN]

wird als ein fast farbloses, leichtflüssiges Oel erhalten, wenn man 1 Mol. gepulvertes Cyankalium mit einer ätherischen Lösung einer äquivalenten Menge von *m*-Toluyaldehyd übergiesst, die zur Zersetzung des Cyankaliums erforderliche Menge Salzsäure hinzugefügt und den Aether verdunsten lässt.

Concentrirte Salzsäure löst das Nitril unter theilweiser Zersetzung bei ungefähr 60—70°. Durch Neutralisiren mit Ammoniak wird aus der mit Wasser verdünnten Lösung eine kleine Menge einer weissen Substanz abgeschieden, welche unzweifelhaft das dem Nitril entsprechende Amid ist. Ich habe es in völlig reinem Zustande nicht gewinnen können und daher nicht analysirt.

Concentrirte Schwefelsäure löst das *m*-Methylmandelsäurenitril mit rother Farbe leicht auf; Wasser fällt aus dieser Auflösung eine gelbe, voluminöse Masse, welche durch alkoholische Kalilauge in eine Verbindung mit sauren Eigenschaften umgewandelt wird. Mandelsäurenitril verhält sich unter gleichen Bedingungen analog. Ich habe die Untersuchung der auf diese Weise darstellbaren Substanzen, welche voraussichtlich aus den zunächst gebildeten Amiden der *m*-Methylmandelsäure resp. Mandelsäure durch Abspaltung von Wasser entstanden sind, nicht weiter verfolgt.

Das obige Nitril ist ohne Schwierigkeit in die correspondirende Säure umzuwandeln, wenn man in folgender Weise verfährt:

m-Methylmandelsäure, C₆H₄.CH₃¹. [CH(OH)³COOH].

m-Methylmandelsäurenitril wird mit der zehnfachen Gewichtsmenge rauchender Salzsäure auf 60—70° erwärmt. Man verdünnt mit heissem Wasser und kocht so lange, bis alles Nitril aufgelöst, resp. der daraus in kleiner Menge regenerirte Metatoluyaldehyd verharzt ist. Man lässt alsdann erkalten, filtrirt von entstandenen, harzigen Verunreinigungen ab und dampft ein, bis alle Salzsäure verjagt ist. Die gebildete *m*-Methylmandelsäure wird dem Rückstand durch Aether entzogen

und bleibt bei dem Verdunsten des Aethers als röthlich gefärbter, zähflüssiger Syrup zurück, welcher in diesem Zustande nur schwierig krystallinisch erstarrt. Behufs Reinigung führt man die *m*-Methylmandelsäure durch Kochen mit Bariumcarbonat in ihr Bariumsalz über. Die aus diesem Salz in Freiheit gesetzte und durch Ausschütteln mit Aether isolirte Säure wird zunächst als schwach gelblich gefärbter Syrup erhalten, welcher im luftverdünnten Raume rasch krystallisirt. Die durch Abpressen zwischen Fliesspapier, Auflösen in Benzol und Fällen mit Ligroin gereinigte Säure schießt aus heissem Benzol in kleinen, weissen, glänzenden Blättchen an, welche bei 84° schmelzen. Dieselben lösen sich leicht in Wasser, Aether, Alkohol, Chloroform, heissem Benzol, schwer in kaltem Benzol und gar nicht in Ligroin.

Elementaranalyse:

	Berechnet	Gefunden	
	für $C_9H_{10}O_3$	I.	II.
C	65.06	64.84	46.77 pCt.
H	6.02	6.33	6.42 »

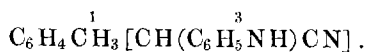
In einer wässrigen Lösung (1:50) des Ammoniumsalzes dieser Säure bringt Kupfersulfat einen hellblauen, krystallinischen, in heissem Wasser löslichen Niederschlag hervor, Ammoniak nimmt ihn mit lasurblauer Farbe auf; Bleiacetat erzeugt eine weisse, käsige Fällung; Zinksulfat scheidet ein weisses, krystallinisches Zinksalz aus; Silbernitrat giebt einen weissen, beim Auflösen in heissem Wasser sich rasch zersetzenden Niederschlag.

Das durch Kochen der *m*-Methylmandelsäure mit frisch gefälltem Bariumcarbonat sich bildende Bariumsalz krystallisirt aus Wasser in kleinen Warzen von blättrig krystallinischem Gefüge. Aus wässriger Lösung wird es durch Alkohol und Aether gefällt.

Eine Bariumbestimmung in dem bei 100° C. getrockneten Salz ergab folgendes Resultat:

Ber. für $(C_9H_9O_3)_2Ba$	Gefunden
Ba 29.33	29.13 pCt.

m-Toluylanilidoessigsäurenitril,



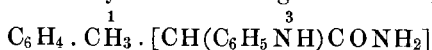
Wenn man 1 Mol. von dem in Aether gelösten *m*-Toluylaldehydcyanhydrin mit 1 Mol. Anilin in einer verschlossenen Flasche 4—5 Stunden bei 100° digerirt, so erhält man durch Umkrystallisiren der nach Verdunsten des Aethers gewonnenen Krystallmasse aus verdünntem Alkohol das Anilidonitril in kleinen, zarten, farblosen, lebhaft glänzenden, bei 95° schmelzenden Blättchen. Dieselben sind in Wasser

unlöslich, schwer löslich in Ligroïn. In alkoholischer Lösung tritt allmählich Zersetzung unter Entwicklung von Blausäure ein.

Elementaranalyse:

	Ber. für $C_{14}H_{16}N_2$	Gefunden
C	81.08	81.13 pCt.
H	6.31	6.68 »
N	12.61	12.97 »

m-Toluylanilidoessigsäureamid,



wird erhalten, wenn man das *m*-Toluylanilidoessigsäurenitril in concentrirter Schwefelsäure löst, die Lösung nach 24stündigem Stehen in Wasser giesst und mit Ammoniak übersättigt. Die ausgeschiedene Verbindung wird durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus sehr verdünntem Alkohol oder heissem Wasser in weissen, glänzenden Blättchen gewonnen. Aus Benzol krystallisirt der Körper in verfilzten Nadeln. Das Amid schmilzt bei 127—128° C., ist unlöslich in kaltem Wasser und Ligroïn, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform.

Elementaranalyse:

	Ber. für $C_{15}H_{16}N_2O$	Gefunden
C	75.00	75.07 pCt.
H	6.67	6.77 »
N	11.67	11.86 »

m-Toluylanilidoessigsäure, $C_6H_4 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot [CH(C_6H_5 \overset{3}{NH})COOH]$

entsteht durch mehrstündiges Kochen des Amids mit verdünnter Salzsäure. Dieselbe krystallisirt aus verdünntem Alkohol in kleinen, weissen, silberglänzenden Blättchen, welche leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, siedendem Wasser, unlöslich dagegen in Ligroïn sind und bei 137—139° unter Zersetzung schmelzen. Mit Mineralsäuren bildet die *m*-Toluylanilidoessigsäure unbeständige Salze.

Aus der Lösung ihres Ammoniaksalzes (Löslichkeitsverhältniss 1 : 50) wird durch Kupfersulfat ein hellgrünes, krystallinisches Kupfersalz, durch Bleiacetat ein in vielem Wasser lösliches Bleisalz, durch Zinksalz in concentrirteren Lösungen ein weisses Zinksalz und durch Silbernitrat ein weisses, käsiges, schwer lösliches, an der Luft sich rasch schwärzendes Silbersalz gefällt.

Elementaranalyse:

	Ber. für $C_{15}H_{15}O_2N$	Gefunden
C	74.66	74.46 pCt.
H	6.22	6.41 »
N	5.81	6.06 »

m-Toluylamidoessigsäure, $C_6H_4 \cdot CH_3 [CH(NH_2)COOH]$.

Wenn man 1 Mol. *m*-Methylmandelsäurenitril mit einer äquivalenten Menge alkoholischen Ammoniaks in einer verschlossenen Flasche etwa 8—9 Stunden bei 100° digerirt, so erhält man eine dunkelroth gefärbte Flüssigkeit, welche das gebildete Amidonitril enthält. Man versetzt diese Lösung mit concentrirter Salzsäure und soviel Alkohol, bis die durch Salzsäure entstandene ölige Ausscheidung verschwunden ist, und kocht am Rückflusskühler so lange, bis auf Zusatz von Wasser keine Ausfällung mehr stattfindet. Die Flüssigkeit wird unter wiederholtem Zusatz von Wasser auf ein geringes Volum eingedampft und die gebildete Amidosäure durch vorsichtiges Neutralisiren mit Ammoniak gefällt. Durch mehrmaliges Auflösen des Niederschlages in wenig Wasser sowie Fällen mit Alkohol und Aether gewinnt man die *m*-Toluylamidoessigsäure in mikroskopischen, weissen, sechsseitigen Blättchen, welche in absolutem Alkohol, Aether, Benzol, Ligroïn und Chloroform nahezu unlöslich sind. Dieselben sublimiren bei vorsichtigem Erhitzen, ohne Zersetzung zu erleiden, gegen 230°. Erhitzt man rasch, so tritt Zersetzung ein. Mit Säuren liefert die beschriebene Verbindung wenig charakteristische Salze.

Aus der Lösung ihres Ammoniaksalzes (Löslichkeitsverhältniss 1 : 50) erhält man durch Kupfersulfat, Zinksulfat und Bleiacetat weisse, schwer lösliche Fällungen; Silbernitrat erzeugt ein weisses, in vielem Wasser lösliches Silbersalz, das sich beim Erhitzen zersetzt. Die Chloride des Bariums, Calciums und Eisens rufen keine Niederschläge hervor.

Elementaranalyse:

Ber. für $C_9H_{10}NO_2$	Gefunden
C 65.45	65.26 pCt.
H 6.67	6.98 »
N 8.48	8.74 »

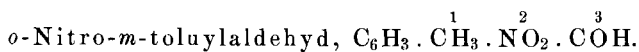
Nitroderivate des *m*-Toluylaldehydes.

Ein Nitroderivat des *m*-Toluylaldehydes ist von den Farbwerken vormals Meister, Lucius & Brüning¹⁾ bereits dargestellt worden. Dasselbe wird als ein in Wasser schwer, in Alkohol und Benzol leicht löslicher, mit Wasserdämpfen flüchtiger, öligler Körper beschrieben und als *o*-Nitro-*m*-methylbenzaldehyd bezeichnet, da es sich gegen Aceton und verdünnte Alkalilauge genau ebenso wie *o*-Nitrobenzaldehyd verhält, d. h. dabei in einen blauen, zur Indigogruppe gehörigen Farbstoff (*m*-Methylindigo) übergeführt wird.²⁾

¹⁾ Diese Berichte XVI, 817. (D. P. 21683 vom 2. Juli 1882.)

²⁾ Siehe auch: Bayer und Drewsen, diese Berichte XV, 2856 und D. P. der Badischen Anilin- und Sodafabrik, diese Berichte XV, 2649.

Durch Nitriren von *m*-Toluylaldehyd habe ich sowohl ein Mono- als auch ein Dinitroderivat dieser Verbindung erhalten.

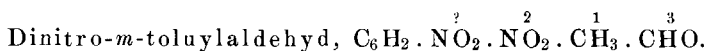


Diese Verbindung gewinnt man durch Eintropfen von 1 Mol. *m*-Toluylaldehyd in eine kalt gehaltene Lösung von etwas mehr als 1 Mol. Kaliumnitrat in concentrirter Schwefelsäure, Eingiessen der Lösung in kaltes Wasser und Ausschütteln des Reactionsproductes mit Natriumbisulfidlösung. Durch Zersetzen der gelblichen, krystallinischen Doppelverbindung mit verdünnter Sodalösung und Destilliren im Dampfstrom erhält man den *o*-Nitro-*m*-toluylaldehyd als ein gelbgrünes, leicht flüssiges Oel. Dasselbe ist in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform löslich und unlöslich in Ligroin sowie Wasser.

Um die Zusammensetzung der betreffenden Verbindung zu controliren, habe ich eine Natriumbestimmung in der Natriumbisulfiddoppelverbindung derselben ausgeführt und dabei das nachstehende Ergebnis erhalten:

Ber. für $C_8H_7NO_3 \cdot NaHSO_3$	Gefunden
Na 8.55	8.75 pCt.

Das obige Oel ist mithin wirklich ein Mononitroderivat des *m*-Toluylaldehydes. Es zeigt alle Eigenschaften der von den Farbwerken vormals Meister, Lucius & Brüning beschriebenen Substanz, geht zumal unter der Einwirkung von Aceton und verdünnter Alkalilauge leicht und glatt in *m*-Methylindigo über und ist demnach als *o*-Nitro-*m*-toluylaldehyd zu bezeichnen.



Lässt man 1 Mol. *m*-Toluylaldehyd unter Abkühlung in eine Lösung von etwas mehr als 2 Mol. Kaliumnitrat in concentrirter Schwefelsäure einfließen und erwärmt dann das Gemisch auf 80—90°, so tritt eine lebhaft Gasentwicklung ein. Nach Beendigung derselben giesst man das Reactionsproduct in Wasser. Es scheidet sich dabei das Dinitroderivat als eine weisse, flockige Masse aus. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man die Verbindung in centimeterlangen, wohl ausgebildeten, seideglänzenden, weissen Nadeln. Dieselben sind leicht löslich in Aether, Benzol, Chloroform und warmem Alkohol, schwieriger löslich in siedendem Wasser und kaltem Alkohol. Sie schmelzen bei 110—112°. Mit Aceton und verdünnter Alkalilauge behandelt, entsteht in gleicher Weise, wie beim Mononitroderivat, ein blauer zur Indigogruppe gehöriger Farbstoff, voraussichtlich ein nitrirter, methylirter Indigo. Diese Reaction zeigt, dass in dem Dinitrotoluylaldehyd eine der Nitrogruppen die Orthostellung zu der

Aldehydgruppe einnimmt. Mit dieser Folgerung steht im Einklange, dass der beschriebene Dinitro-*m*-toluylaldehyd leicht aus dem *o*-Nitro-*m*-toluylaldehyd durch weiteres Nitriren zu erhalten ist.

Elementaranalyse:

	Ber. für $C_8H_8N_2O_5$	Gefunden
C	45.71	45.46 pCt.
H	2.86	3.17 »
N	13.33	13.68 »

m-Methylzimmtsäure, $C_8H_8 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot (\overset{3}{CH} : \overset{3}{CH} \cdot COOH)$.

Wenn man 4 Th. *m*-Toluylaldehyd, 3 Th. trockenes Natriumacetat und 10 Th. Essigsäureanhydrid ungefähr 6 Stunden in gelindem Sieden erhält, das Reactionsproduct in mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser giesst, die Flüssigkeit mit Aether extrahirt und die ätherische Lösung mit Sodalösung ausschüttelt, so fällt beim Ansäuern des Auszuges die *m*-Methylzimmtsäure als schmutzig weisse, voluminöse Masse aus.

Weitere nicht unbeträchtliche Mengen dieser Säure werden erhalten, wenn man aus der mit Natriumcarbonat ausgeschüttelten, ätherischen Lösung den Aether verdunstet, das zurückbleibende Oel einige Zeit mit Kalilauge kocht und die alkoholische Lösung mit Schwefelsäure ansäuert.

Behufs Reinigung der isolirten Säure führt man dieselbe durch Kochen mit frisch gefälltem Calciumcarbonat in ihr Kalksalz über. Die daraus durch Salzsäure abgeschiedene *m*-Methylzimmtsäure wird durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser in gut ausgebildeten, dünnen, weissen, seideglänzenden Nadeln erhalten, welche bei 110—111° schmelzen. Dieselben sind in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform leicht löslich, schwer löslich in Ligroin.

Elementaranalyse:

	Ber. für $C_{10}H_{10}O_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	74.07	73.81	73.85 pCt.
H	6.17	6.27	6.32 »

In einer Lösung des Ammoniaksalzes der *m*-Methylzimmtsäure bewirkt Eisenchlorid, analog wie in einer Lösung des zimmtsauren Ammoniums, eine charakteristische eigelbe, in siedendem Wasser unlösliche Fällung; Zinksulfat erzeugt einen weissen, in vielem Wasser löslichen, Kupfersulfat einen hellblauen, in Wasser unlöslichen, in Ammoniak aber mit blauer Farbe löslichen Niederschlag; Bleiacetat giebt eine weisse, in Essigsäure leicht lösliche Fällung.

Silbernitrat fällt einen weissen, käsigen, in heissem Wasser löslichen, beim Erkalten wieder als krystallinisches Pulver sich auscheidenden Niederschlag, welcher sich rasch schwärzt.

Das in der Kälte gebildete Salz ist weit beständiger und kann unschwer analysirt werden.

Bei der Bestimmung des Silbers in diesem Salze wurden folgende Zahlen erhalten:

Ber. für $C_{10}H_9O_2Ag$	Gefunden.
Ag 40.15	40.25 pCt.

353. C. Böttiger: Ueber Digallussäure.

(Eingegangen am 9. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In diesen Berichten XVI, 2071 erwähnte ich, dass die Brenztraubensäure in kalter, concentrirter Schwefelsäure nicht sehr leicht mit Gallussäure, etwas leichter mit Gallussäureäthyläther condensire. Das genauere Studium der Reaktionsprodukte hat mir inzwischen gezeigt, dass der Rest der Brenztraubensäure in denselben gar nicht enthalten ist, dass dieselben vielmehr direkte Abkömmlinge der Gallussäure sind, zu deren Bildung die Brenztraubensäure auch nicht unumgänglich nothwendig ist, da sie ganz gut durch Glyoxylsäure ersetzt werden kann, dass aber andererseits die in Folgendem zu beschreibenden Körper nicht entstehen, wenn man genannte Säuren durch Eisessig ersetzt, denn in diesem Falle bleibt bei halbstündigem Erwärmen auf 100^0 die Hauptmenge der Gallussäure unverändert und es entsteht nur wenig Rufigallussäure, oder ganz weglässt, was die Bildung von Rufigallussäure zur Folge hat ¹⁾.

Zur Darstellung der Substanzen übergiesst man Gallussäure oder Gallussäureäthyläther mit Brenztraubensäure oder Glyoxylsäure, setzt

¹⁾ Man überzeugt sich von der Richtigkeit dieser Angaben leicht, wenn man die Versuche neben einander in Reagirröhren ausführt, den Inhalt derselben, welcher bei Verwendung von Brenztraubensäure oder Glyoxylsäure schaumig und dunkelrothbraun ist, in Wasser giesst und die schon durch die Färbung unterscheidbaren Flüssigkeiten, ohne auf die etwa darin enthaltenen rothgelben Niederschläge zu achten, welche übrigens bei Benutzung von Brenztraubensäure oder Glyoxylsäure gar nicht, bei Anwendung von Eisessig nur spurenweise auftreten, mit Essigäther ausschüttelt. Der Essigäther färbt sich nur dann braunroth, wenn Brenztraubensäure bezw. Glyoxylsäure benutzt worden war.