

363. St. Niementowski und Br. Rożanski: Zur Geschichte der Nitrotoluylsäuren.

[Vorgelegt der Akademie der Wissenschaften in Kraków.]

(Eingegangen am 12. Juni.)

Vor längerer Zeit haben Laudolph¹⁾ und F. Fittica²⁾ durch Oxydation des flüssigen Nitrocymols mit Chromsäuregemisch eine neue sogenannte β -Nitrotoluylsäure gewonnen, die beim Erhitzen sublimiren soll, ohne vorher zu schmelzen. Ausserdem hat Fittica durch Oxydation des festen β -Nitrocymols noch eine zweite sogenannte γ -Nitrotoluylsäure erhalten, die in ihren Eigenschaften mit der β -Säure sehr nahe übereinstimmen soll. — Es sind nun im Laufe der Zeit fast die sämtlichen von der Kekulé'schen Theorie vorausgesehenen isomeren Nitrotoluylsäuren bekannt geworden, und keine derselben hat sich identisch erwiesen mit den von Laudolph und Fittica beschriebenen. Die Angaben dieser Forscher wurden noch dadurch in hohem Grade zweifelhaft gemacht, dass nach einer Untersuchung von Gerichten³⁾ das sogenannte feste β -Nitrocymol, welches Hr. Fittica bei der Oxydation die γ -Nitrotoluylsäure ergeben hat, hauptsächlich aus Paratoluylsäure bestehen soll, — während wieder das sogenannte flüssige Nitrocymol, einer Untersuchung von Widmann und Bladin⁴⁾ zufolge, nichts anderes als Paratolylmethylketon darstellt. — Trotzdem sind die Säuren von Laudolph und Fittica in die Lehrbücher der Chemie übergegangen, — Roscoe und Schorlemmer⁵⁾ haben einer derselben, der β -Säure, eine bestimmte Structurformel zugeschrieben, nämlich diejenige einer *o*-Nitro-*p*-Toluylsäure. — Wir haben gerade diese Säure, d. h. die *o*-Nitro-*p*-Toluylsäure, auf synthetischem Wege gewonnen, so dass kein Zweifel über die ihr zugeschriebene Structurformel herrschen kann, wir haben uns weiter bemüht, sie genau zu charakterisiren, um dadurch einen sicheren Beitrag zur Klärung der Frage nach der Constitution der isomeren Nitrotoluylsäuren zu liefern, — und wir wollen gleich bemerken, dass wir die *o*-Nitro-*p*-Toluylsäure grundverschieden von den Säuren von Laudolph und Fittica gefunden haben.

¹⁾ Laudolph, diese Berichte VI, 937.

²⁾ F. Fittica, Ann. Chem. Pharm. **172**, 316; diese Berichte VII, 1357.

³⁾ Gerichten, diese Berichte XI, 1092.

⁴⁾ O. Widmann und J. A. Bladin, diese Berichte XIX, 584.

⁵⁾ H. E. Roscoe und C. Schorlemmer, Lehrb. d. Chemie Bd. IV, 699.

o-Nitro-*p*-Toluylsäure, ($\text{COOH}:\text{NO}_2:\text{CH}_3 = 1:2:4$).

Das Ausgangsmaterial zur Gewinnung dieser Säure bildete das zuerst von R. Leuckart und Holzborn¹⁾ dargestellte, später von dem einen von uns²⁾ näher untersuchte *o*-Nitro-*p*-Tolunitril.

Nach vielen Vorversuchen haben wir folgendes Verfahren als das zweckmässigste zur Darstellung der *o*-Nitro-*p*-Toluylsäure befunden: Je 4 g des *o*-Nitro-*p*-Tolunitrils werden mit 12 ccm Salzsäure (spec. Gew. 1.17) in dickwandigen Röhren aus böhmischem Glase 8—10 Stunden lang auf ca. 195° C. erhitzt. Wenn die Reaction richtig verlaufen ist, so sind die Röhren nach dem Erkalten von einem Brei langer, weisser Nadeln der Säure erfüllt, — und sie öffnen sich dann ohne Druck. Wenn man aber etwa die Temperatur höher steigen lässt oder länger erhitzt, so ist der Röhreninhalt, in Folge einer tiefergehenden Zersetzung der Nitrosäure, dunkel gefärbt — und die als Spaltungsproduct in grösseren Mengen auftretende Kohlensäure kann dann auch das Zerplatzen der Röhren verursachen. Zur Reindarstellung wird die Säure mit kaltem Wasser ausgewaschen, in Soda gelöst, die Lösung behufs Entfernung geringer Mengen von Verunreinigungen mit Aether ausgeschüttelt und durch Salzsäure wieder ausgefällt. Sie scheidet sich dann in schneeweissen, mikroskopischen Nadeln vom Schmelzpunkt 158—161° C. ab. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus siedendem Wasser, welches mit etwas Salzsäure angesäuert ist, wird sie in centimeterlangen, ziemlich dicken Nadeln von gelblicher Farbe erhalten, welche bei 161° C. constant schmelzen. — Die Ausbeute beläuft sich auf 82 pCt. der theoretischen Zahl.

Bei den Verbrennungen wurden folgende Zahlen erhalten:

I. 0.2356 g Substanz (exsiccator trocken) gaben 0.4590 g Kohlensäure und 0.0885 g Wasser.

II. 0.09285 g Substanz gaben 6.2 ccm Stickstoff bei $t = 8^{\circ}\text{C}$. und 747.5 mm Barometerstand.

¹⁾ R. Leuckart und Holzborn, diese Berichte XIX, 175.

²⁾ St. Niementowski, diese Berichte XXI, 1535. — Bei dieser Gelegenheit möchte ich einen Irrthum corrigiren, der sich in diese meine Arbeit eingeschlichen hat. Es ist mir nämlich entgangen, dass schon in vorigem Jahre die Hrn. A. Weddige und H. Finger (Journ. f. pr. Chemie 35, 262), die Einwirkung der salpetrigen Säure auf *o*-Amidobenzamid studirt haben, und dass sie dabei ebenfalls eine Azimidoverbindung erhalten haben. Den genannten Herren gebührt somit die Priorität der Entdeckung dieser interessanten Körperklasse, die sie auch schon, wie mir Hr. Weddige mittheilt, nach verschiedenen Richtungen hin mit günstigem Resultate näher untersucht haben. Es ist einleuchtend, dass ich angesichts dieser Thatsachen auf eine nähere Untersuchung des Toluylazimids, wenigstens vorläufig, verzichten muss.

St. Niementowski.

III. 0.2988 g Substanz (exsiccatortrocken) gaben 0.5838 g Kohlensäure und 0.1116 g Wasser.

IV. 0.1668 g Substanz (exsiccatortrocken) gaben 11.8 ccm Stickstoff bei $t = 20^{\circ} \text{C}$. und 737 mm Barometerstand.

	Gefunden				Berechnet
	I.	II.	III.	IV.	für $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \begin{matrix} \text{NO}_2 \\ \text{COOH} \end{matrix}$
C	53.13	—	53.28	—	53.04 pCt.
H	4.17	—	4.15	—	3.87 »
N	—	7.89	—	7.86	7.73 »

Die *o*-Nitro-*p*-Toluylsäure ist in kaltem Wasser fast ganz unlöslich, schwer löslich in siedendem Wasser. Sehr leicht löslich in Alkohol. Löslich in siedendem Aether, Chloroform und Benzol, bedeutend weniger in der Kälte. Aus verdünntem Alkohol, sowie aus Benzol krystallisirt sie bei langsamem Erkalten in hübschen Säulchen, die nach einer Mittheilung von Prof. Dr. K. Haushoffer dem monoklinen System angehören. Derselbe theilt uns über die Krystallform der *o*-Nitro-*p*-Toluylsäure folgendes mit:

Krystallsystem monoklin.

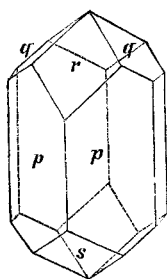
$$a : b : c = 0.7564 : 1 : 0.8226$$

$$\beta = 82^{\circ} 46'.$$

Kleine prismatische Krystalle der Combination (vergl. d. Fig.):

$$\infty P(110) = p, \infty P(011) = q, P(\bar{1}01) = s,$$

— $P(101) = r, \infty P(010) = b$. Die Flächen b sind meist sehr schmal entwickelt, die Flächen r stets so stark gekrümmt, dass auch eine annähernde Messung nicht möglich war.



	Gemessen	Berechnet	
$p : p = (110) (\bar{1}\bar{1}0) =$	$*106^{\circ} 23'$	—	—
$p : q = (110) (011) =$	$*117^{\circ} 42'$	—	—
$q : q = (011) (0\bar{1}\bar{1}) =$	$*101 35'$	—	—
$q : b = (011) (010) =$	129 25	129 ^o	11'
$s : p = (\bar{1}01) (\bar{1}10) =$	123 28	123	49
$q : p = (011) (\bar{1}\bar{1}0) =$	107 41	107	32
$q : s = (011) (\bar{1}0\bar{1}) =$	118 45	118	57

Die Auslöschungsrichtungen auf p schneiden die Prismenkante unter circa 43° .

Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt sublimirt die Säure ohne Zersetzung in schneeweissen, haarfeinen, concentrisch gruppirten Nadeln.

Den Aethyläther der Säure darzustellen ist uns nicht gelungen, weder beim Behandeln des Silbersalzes der Nitrotoluylsäure

mit Aethylbromid noch durch Einleiten von Chlorwasserstoffsäure in die alkoholische Lösung der Nitrosäure. Wir erhielten allerdings in beiden Fällen sehr geringe Mengen eines Oeles, das aber nicht krystallisiren wollte und auch zur Analyse nicht ausreichte, neben unveränderter *o*-Nitro-*p*-Toluylsäure. (Die Analysen III. und IV. der Säure sind gerade mit einer solchen Substanz ausgeführt, die bei einem Aetherificirungsversuche wiedergewonnen wurde.)

Das Ammoniumsalz krystallisirt in Nadeln oder Blättchen, die in Wasser sehr leicht löslich sind.

Mit Bleiacetat liefert dasselbe einen weissen, käsigen Niederschlag des Bleisalzes, welches in siedendem Wasser schwer löslich ist und beim Erkalten der Lösung in feinen Nadeln krystallisirt.

Mit Eisenchlorid ein rehbrauner, amorpher Niederschlag.

Mit Mercurinitrat entsteht ein weisser, käsiger Niederschlag, der in siedendem Wasser schwer löslich ist und daraus in feinen concentrisch gruppirten Nadeln krystallisirt.

Mit Nickel-, Cobalt- und Zinksalzen wurden keine Niederschläge erhalten.

Silbersalz, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{COO Ag}$,

wurde erhalten durch Kochen der wässerigen Lösung der *o*-Nitro-*p*-Toluylsäure mit Silberoxyd. Krystallisirt in concentrisch gruppirten Nadeln, die kein Krystallwasser enthalten. In kaltem Wasser, sowie in Weingeist unlöslich -- schwer löslich in siedendem Wasser.

I. 0.1345 g Substanz gaben 0.0499 g Silber.

II. 0.2613 g Substanz gaben 0.0978 g Silber.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
Ag	37.12	37.42	37.50 pCt.

Baryumsalz, $(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{COO})_2 \text{Ba} + 4 \text{aq}$,

wurde erhalten durch Kochen der wässerigen Lösung der Säure mit Baryumcarbonat. Aus den stark eingedampften Filtraten wurde es durch Zusatz von Alkohol ausgeschieden. Krystallisirt in perlmutterglänzenden, zu Rosetten gruppirten Blättchen, welche 4 Molekel Krystallwasser enthalten, dass schon theilweise im Exsiccator, über Schwefelsäure, entweicht.

Alles Wasser verliert das Salz erst beim Trocknen bei etwa 135° C. — es wird dabei theilweise in eine glasige Masse umgewandelt.

In Wasser äusserst leicht löslich — in absolutem Alkohol ziemlich schwer löslich.

I. 0.54825 g Substanz (lufttrocken) verloren bei 135° C. 0.06875 g Wasser.

II. 0.7825 g Substanz (getr. bei 135°) gaben 0.3661 g Baryumsulfat.

	Gefunden	Ber. für das wasserhaltige Salz
H ₂ O	12.54	12.65 pCt.
		Ber. für das wasserfreie Salz
Ba	27.50	27.56 pCt.

Calciumsalz, (CH₃.C₆H₃.NO₂COO)₂Ca.

Dargestellt in analoger Weise wie das Barymsalz. Es ist in Wasser bedeutend schwieriger löslich als jenes. Krystallisirt in sehr gut ausgebildeten, ziemlich grossen, prismatischen Kryställchen, die schwach gelblich gefärbt sind. Es enthält kein Krystallwasser.

0.4926 g Substanz (bei 120° getrocknet) gaben 0.0682 g Calciumoxyd.

0.4474 g Substanz (bei 120° getrocknet) gaben 0.0624 g Calciumoxyd.

	Gefunden	Berechnet
Ca	9.88 9.96	10.00 pCt.

Kupfersalz, (CH₃.C₆H₃.NO₂.COO)₂Cu + 1 aq,

wurde erhalten durch Fällen der wässrigen Lösung des Ammoniumsalzes mit Kupfersulfat. Es scheidet sich dabei in kleinen, bläulich-grün gefärbten Schuppen ab. In kaltem Wasser und in Alkohol ist es fast völlig unlöslich, in siedendem Wasser löst es sich ein wenig und krystallisirt dann nach dem Eindampfen in kleinen rhombischen Täfelchen. Beim längeren Kochen mit Wasser wird es zersetzt.

I. 0.38935 g Substanz (exsiccatr.) gaben bei 130° C. 0.01625 g Wasser.

II. 0.3065 g Substanz (exsiccatr.) gaben bei 130° C. 0.0123 g Wasser.

III. 0.2570 g Substanz (exsiccatr.) gaben 0.4065 g Kohlensäure u. 0.0808 g Wasser.

IV. 0.3060 g Substanz (exsiccatr.) gaben 0.04455 g Kupfer (bestimmt elektrolytisch).

V. 0.2838 g Substanz (getr. bei 130° C.) gaben 0.4681 g Kohlensäure und 0.0784 g Wasser.

		Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	IV.	für das wasserhaltige Salz
H ₂ O	4.17	4.00	—	—	4.07 pCt.
C	—	—	43.13	—	43.48 »
H	—	—	3.49	—	3.17 »
Cu	—	—	—	14.55	14.38 »
		V.			Ber. für das wasserfreie Salz
		C	44.98		45.34 pCt.
		H	3.07		2.83 »

Die sämmtlichen Salze der *o*-Nitro-*p*-Toluylsäure verpuffen beim Erhitzen auf dem Platinblech.

Amid, CH₃.C₆H₃.NO₂.CO.NH₂.

Zur Darstellung des Amids wurde das *o*-Nitro-*p*-Tolunitril bis zu dem Punkte mit überschüssiger Kalilauge erhitzt, wo sich schon

alles Nitril aufgelöst hat und eine deutliche Ammoniakentwicklung sich bemerkbar macht. Beim Abkühlen, zweckmässig bis auf den Nullpunkt, scheidet sich das Amid am Boden des Gefässes als ein gelber, undeutlich krystallinischer Niederschlag aus. Derselbe wurde gereinigt durch wiederholtes Umkrystallisiren aus 95 procentigem Weingeist.

I. 0.11205 g Substanz (exsiccatr.) gaben 15.5 cem Stickstoff bei $t = 15^{\circ}$ C. und 724 mm Barometerstand.

II. 0.1495 g Substanz (exsiccatr.) gaben 21.1 cem Stickstoff bei $t = 17^{\circ}$ C. und 724 mm Barometerstand.

N	Gefunden		für $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{CONH}_2$
	I.	II.	
	15.48	15.66	15.56 pCt.

Das *o*-Nitro-*p*-Toluylamid schmilzt bei 153° C. Es ist in Alkohol leicht löslich und krystallisirt daraus beim langsamen Erkalten in undeutlich ausgebildeten Säulchen oder Blättchen. Löslich in Wasser, Methylalkohol und siedendem Aether. Aus siedendem Benzol und aus siedendem Petroläther (Fr. 110— 125°) (in letzterem ist es sehr schwer löslich) krystallisirt es in haarfeinen, langen Nadeln.

Durch einstündiges Kochen mit concentrirter Salzsäure wird es zu *o*-Nitro-*p*-Toluylsäure (Schmelzpunkt 161° C.) verseift.

Das *o*-Nitro-*p*-Toluylamid ist einer kurzen Mittheilung von R. Leuckart¹⁾ zufolge von demselben und Hrn. Holzborn bei der Reduction des *o*-Nitro-*p*-Tolunitrils mit Schwefelwasserstoff beobachtet worden. Doch sind unseres Wissens die näheren Angaben über diesen Körper von den genannten Herren noch nicht gemacht worden.

Reduction der *o*-Nitro-*p*-Toluylsäure.

Die *o*-Nitro-*p*-Toluylsäure lässt sich im Gegensatz zu den Säuren von Laudolph und Fittica durch Zinn und Salzsäure reduciren. Sie liefert dabei die von dem einen von uns²⁾ beschriebene *m*-Homooanthranilsäure. Dieselbe wird bei dieser Reaction mit ausnehmender Leichtigkeit und, nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol, in analysenreinem Zustande erhalten. Die Ausbeute beträgt 46 pCt. der theoretischen.

Da wir auf diesem Wege leicht zu grösseren Mengen der *m*-Homooanthranilsäure gelangen konnten, so haben wir versucht, dieselbe in eine Homophthalsäure überzuführen, nach Muster der von Traugott Sandmeyer³⁾ ausgeführten Synthese der Phtalsäure aus Anthranilsäure. Indessen sind wir bei der Ausführung dieses Vorhabens auf

¹⁾ R. Leuckart und A. Hermann, diese Berichte XX, 31.

²⁾ St. Niementowski, diese Berichte XXI, 1539.

³⁾ Traugott Sandmeyer, diese Berichte XVIII, 1499.

grosse Schwierigkeiten gestossen. Sowohl beim Eintragen der Lösung des Diazosalzes in die auf etwa 80—90° C. erwärmte Lösung von Kupfercyanürzinkkalium, wie auch beim Arbeiten bei einer 0° C. nicht übersteigenden Temperatur, konnte die Einführung der Cyangruppe an Stelle der Diazogruppe nicht erreicht werden. In beiden Fällen erhält man schliesslich die in Nadeln krystallisierende, bei 175° C. (uncorr.) schmelzende *m*-Homosalicylsäure, die sich nach unseren Erfahrungen leicht sublimiren lässt und die im übrigen alle die für sie angegebenen charakteristischen Eigenschaften besass.

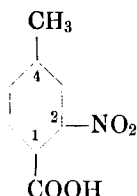
Bei einer Analyse derselben wurden auch ganz gut mit der Theorie stimmende Zahlen erhalten.

0.2245 g Substanz (exsiccatr.) gaben 0.5189 g Kohlensäure und 0.1095 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{OH} \end{matrix}$
C	63.03	63.15 pCt.
H	5.41	5.26 »

Es scheint somit, dass bei derartigen Diazokörpern, die in der *o*-Stellung zur Diazogruppe eine COOH- oder eine OH-Gruppe enthalten, die Einführung der Cyangruppe nach der Methode von Sandmeyer bei weitem schwieriger erfolgt als bei anderen Diazokörpern; — es sprechen wenigstens dafür die schon von Sandmeyer selbst bei der Anthranilsäure, von F. Ahrens ¹⁾ bei dem *o*-Amido-Phenol und von uns bei der Homoanthranilsäure gemachten Erfahrungen. — Uebrigens möchten wir noch bemerken, dass wir die Versuche in der angedeuteten Richtung noch weiter fortzusetzen gedenken.

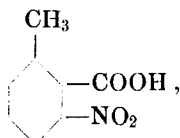
Der Weg, auf dem die beschriebene Nitrotoluylsäure erhalten worden ist, sowie die Ueberführung derselben in die *m*-Homoanthranilsäure und schliesslich in die *m*-Homosalicylsäure lassen es unzweifelhaft erscheinen, dass derselben die folgende Structurformel zukommt:



Sie stellt somit die zweite theoretisch mögliche, bis jetzt noch fehlende Nitroparatoluylsäure vor, — denn die *m*-Nitro-*p*-Toluylsäure ist bereits seit 1847 bekannt, in welcher Zeit sie zum ersten Male

¹⁾ F. Ahrens, diese Berichte XX, 2953.

von H. Noad ¹⁾ durch Einwirkung der Salpetersäure auf Cymol erhalten worden ist. In der Reihe der *m*-Toluylsäure sind bereits alle vier theoretisch möglichen Nitrosäuren bekannt, — dagegen in der Reihe der *o*-Toluylsäure hat man bis jetzt die Constitution von nur drei Nitrosäuren mit Sicherheit festgestellt, es erübrigt somit noch eine Nitrotoluylsäure darzustellen, nämlich diejenige von der Constitution



die sich wahrscheinlich identisch erweisen wird mit einer von W. Ahrens (Zeitschr. für Chem. 1869, 103) durch Nitriren der rohen Toluylsäure dargestellten Nitrotoluylsäure vom Schmelzpunkt 217—218° C.

Lwów, 8. Juni 1888.

Technische Hochschule, Laboratorium für allgemeine Chemie.

364. H. E. L. Horton: Ueber einige Hexamethylenamin-derivate.

(Eingegangen am 23. Juni.)

Als ich mich mit Darstellung von Formaldehyd und Hexamethylenamin beschäftigte, erregte das von Legler ²⁾ kurz beschriebene Verhalten des Hexamethylenamins gegen Brom und Jod meine Aufmerksamkeit.

Legler theilt mit, dass Hexamethylenaminlösungen mit Brom und Jod Niederschläge geben, und beschreibt ein schwefelgelbes Hexamethylenamindibromür, welches aus einem orangegelben bromreicheren Körper beim Liegen an der Luft entsteht.

Da keine weitere Angaben erschienen sind, schien mir interessant, die obige Angaben durch nähere Versuche zu vervollständigen, um womöglich mehrere Additionsproducte des Hexamethylenamins zu charakterisiren; und dies ist mir in der That gelungen.

¹⁾ H. Noad, Ann. Chem. Pharm 63, 297.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 3350.