

575. R. Nietzki und Friedrich Ruppert: Zur Kenntniss
der Ortho- und Metakresotinsäure.

(Eingegangen am 25. November.)

Die isomeren Kresotinsäuren werden gegenwärtig mittels der Kolbe'schen Synthese von der Firma Heyden's Nachfolger technisch dargestellt, und kommen in grosser Reinheit in den Handel. Wir benutzten diesen Umstand um die in mancher Hinsicht noch mangelhafte Kenntniss dieser Säuren durch Darstellung einiger Derivate derselben zu erweitern, und legen nachstehend die dabei erhaltenen Resultate der Gesellschaft vor.

Amidoorthokresotinsäure.

Orthokresotinsäure lässt sich in bekannter Weise mit Diazobenzol zu einem Azofarbstoff condensiren, welcher durch Reduktion mit Zinnchlorür leicht in Amidokresotinsäure gespalten wird.

Durch Zusatz von concentrirter Salzsäure zu dem Reduktionsgemisch, wird Amidosäure fast vollständig in Form ihres Chlorhydrats abgeschieden.

Dieses salzsaure Salz ist in reinem Wasser leicht löslich, schwerlöslich in Salzsäure, lässt sich daher durch wiederholtes Auflösen und Ausfällen mit dieser Säure leicht rein erhalten. Es bildet schliesslich glänzende, farblose Nadeln.

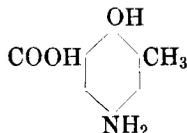
Durch Lösen in Natriumcarbonat und Uebersättigen mit Essigsäure erhält man die freie Amidoorthokresotinsäure in kleinen farblosen Blättchen, welche in Wasser und den meisten übrigen Lösungsmitteln sehr schwer löslich sind. Die Säure schmilzt erst über 300° unter Zersetzung.

Ber. für C ₈ H ₉ NO ₃		Gefunden		
		I.	II.	III.
C	57.49	57.46	57.10	— pCt.
H	5.39	5.96	5.78	— »
N	8.39	—	—	8.88 »

Die Constitution der Orthokresotinsäure entspricht nach Jacobsen der Stellung:



Da erfahrungsgemäss die Azogruppe zu einem Hydroxyl in die Parastellung tritt, sobald diese frei ist, so ist wohl anzunehmen, dass der Amidoorthokresotinsäure die nachstehende Constitutionsformel zukommt:



Bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat geht die Säure in ein Diacetylderivat über, welches wegen seiner Leichtlöslichkeit schwierig zu reinigen ist. Erwärmt man den Körper jedoch mit verdünnter Alkalilauge, so wird die am Hydroxyl befindliche Acetylgruppe verseift, und Säuren fallen jetzt aus der Lösung die Monacetylverbindung in kleineren farblosen, bei 275° schmelzenden Nadeln.

	Berechnet für $C_8H_9NO_3 \cdot C_2H_5O$	Gefunden	
		I.	II.
C	57.41	57.58	— pCt.
H	5.26	5.76	— »
N	6.70	—	6.95 »

Durch salpetrige Säure wird die Amidokresotinsäure in eine Diazoverbindung übergeführt, welche mit der Diazosalicylsäure die Schwerlöslichkeit und die grosse Beständigkeit gegen höhere Temperaturen theilt. Dieselbe kann sogar aus heissem Wasser umkrystallisirt werden. Durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure geht dieselbe in ein Hydrazin über.

Bei der Destillation mit Kalkhydrat oder Natriumcarbonat liefert die Amidokresotinsäure Paraamidoorthokresol, welches durch den Uebergang in Toluchinon bei der Oxydation leicht identificirt werden konnte. Hierdurch wurde der sichere Beweis für die vermuthliche Parastellung der Amidogruppe zum Hydroxyl geliefert.

Ein Versuch die Acetylamidokresotinsäure zu nitriren, zeigte, dass bei dieser Procedur die Carboxylgruppe abgespalten wird, und die Nitrogruppe in ihre Stelle tritt.

Es gelingt diese Reaction am besten durch Erwärmen der Acetylverbindung mit Eisessig und tropfenweisen Zusatz von rauchender Salpetersäure. Die durch Wasser ausgeschiedene Substanz krystallisirt aus Alkohol in dicken, gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 217°.

Die Analyse zeigte, dass hier ein Monacetylamidonitrokresol vorlag:

	Berechnet für $C_7H_5NO_2 \cdot OH \cdot NH_2$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	51.43	51.82	—	— pCt.
H	4.76	5.20	—	— »
N	13.33	—	13.53	13.73 »

Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird das Acetylderivat verseift.

Das entstandene Amidonitrokresol krystallisirt aus Alkohol in langen, braunrothen Nadeln vom Schmelzpunkt 118°.

	Berechnet für $C_7H_5NO_2 \cdot OH \cdot NH_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	50.00	49.66	— pCt.
H	4.76	4.91	— »
N	16.66	—	16.55 »

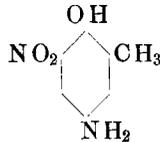
Mit Alkalien bildet der Körper schöne, rothe, krystallisirbare Salze. Durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat wird er, ebenso wie das obige Monacetylderivat in ein bei 146° schmelzendes, farbloses Diacetylderivat übergeführt.

Durch Behandlung mit salpetriger Säure geht das Amidonitrokresol in eine Diazoverbindung über. Letztere krystallisirt in gelben Nadeln, welche sich unverändert bei 70—80° trocknen lassen, bei höherem Erhitzen aber heftig explodiren.

Kochen mit Alkohol lässt den Körper ziemlich unverändert, die Diazogruppe liess sich aber ziemlich glatt entfernen, als dieses Kochen unter mässigem Zusatz von Alkalilauge vorgenommen wurde, eine Methode, die sich vielleicht noch auf andere, schwer zersetzliche, saure Diazokörper ausdehnen liesse.

Wurde die erhaltene Lösung nach dem Verjagen des Alkohols angesäuert, so konnte ein Nitrokresol erhalten werden, welches durch die leichte Flüchtigkeit und den bei 69.5° liegenden Schmelzpunkt als das von A. W. Hofmann und von Miller entdeckte Nitroorthokresol von der Stellung: $\text{CH}_3 : \text{OH} : \text{NO}_2$ erkannt wurde.

Es wird dadurch der Beweis geliefert, dass hier die Nitrogruppe in der That die Stelle der austretenden Carboxylgruppe einnimmt und dem Amidonitrokresol die nachstehende Constitutionsformel zukommt:

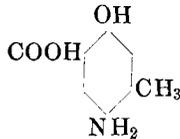


Wir haben die Metakresotinsäure in ganz analoger Weise behandelt.

Die erhaltene Amidokresotinsäure bildet farblose bei 265° schmelzende Blättchen und ist in ihren Eigenschaften der Orthosäure ähnlich.

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	
C	57.49	57.20	—	pCt.
H	5.39	5.90	—	»
N	8.39	—	8.41	»

Den Analogieen zu Folge kommt ihr die nachstehende Constitutionsformel zu:



Diese Formel wurde durch das Verhalten der Säure bei der Destillation mit Natriumcarbonat bestätigt. Hierbei entstand Paramidometakresol, welches bei der Oxydation Toluchinon liefert.

Durch Behandlung mit salpetriger Säure konnte aus der Säure eine Diazoverbindung und daraus durch Reduction ein Hydrazin gewonnen werden, Körper, welche den entsprechenden Orthoverbindungen sehr ähnlich sind.

Durch Essigsäureanhydrid und Natriumacetat wird die Metasäure analog der Orthoverbindung in ein Diacetylderivat verwandelt, welches bei der Behandlung mit verdünnter Natronlauge die am Hydroxyl befindliche Acetylgruppe leicht abspaltet.

Die so entstandene Monoacetylverbindung lässt sich in ähnlicher Weise nitriren, wie die Orthoverbindung, während aber dort nur eine Nitrogruppe eintritt, wurde hier unter Abspaltung der Carboxylgruppe ein Dinitroderivat erhalten.

Das entstehende Acetylamidodinitrometakresol bildet dicke gelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 225°. Es besitzt saure Eigenschaften und bildet ein in schön rothen Nadeln krystallisirendes Kaliumsalz. Durch verdünnte Schwefelsäure wird es leicht verseift. Das entstehende Amidodinitrokresol krystallisirt aus Alkohol in prachtvoll rubinrothen bei 160° schmelzenden Nadeln.

Ber. für $C_7H_5 \cdot OH \cdot NH_2(NO_2)_2$		Gefunden		
		I.	II.	III.
C	39.44	39.29	—	— pCt.
H	3.29	3.63	—	— »
N	19.71	—	19.82	19.60 »

Diese Verbindung hat sowohl saure als basische Eigenschaften. Mit nicht zu verdünnten Säuren bildet sie nahezu farblose Salze. Die Alkalisalze sind leicht löslich und zersetzen sich beim Kochen mit einem Alkaliüberschuss unter Ammoniakabspaltung.

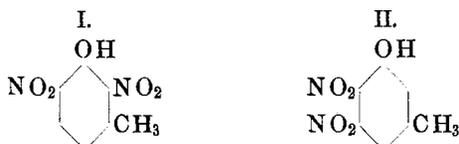
Durch Essigsäureanhydrid wird der Körper in ein bei 175° schmelzendes Diacetylderivat übergeführt.

Der Körper lässt sich durch salpetrige Säure in eine sehr explosive, in gelben Blättchen krystallisirende Diazoverbindung verwandeln. Die Elimination der Amidogruppe gelang auch hier nur durch Kochen mit Alkohol in schwach alkalischer Lösung. Das gebildete Dinitrometakresol bildet orangerothe, bei 99° schmelzende Nadeln.

Ber. für $C_7H_5OH(NO_2)_2$		Gefunden	
		I.	II.
C	42.42	42.51	— pCt.
H	3.03	3.35	— »
N	14.14	—	14.15 »

Ueber die Stellung der beiden Nitrogruppen lagen einige Anhaltspunkte vor. Wenn man annimmt, dass beim Nitriren der Acetamidokresotinsäure die eine Nitrogruppe ebenso wie bei der Isomeren an die Stelle der austretenden Carboxylgruppe tritt, so sind nur zwei

Combinations, entsprechend den beiden nachstehenden Formeln, möglich:



Bei einer der Formel II entsprechenden benachbarten Stellung der Nitrogruppen würde sich wohl die bei allen derartigen Körpern beobachtete Labilität der einen von diesen Gruppen geltend machen, da aber der Körper ein Kochen mit Alkalilauge ohne Veränderung erträgt, so ist die erste Formel die am meisten wahrscheinliche.

Für dieselbe spricht auch die Thatsache, dass zwei Nitrogruppen meistens zu einander in Metastellung und nur dann in Orthostellung zu einander treten, wenn für Jene kein Platz mehr vorhanden ist.

Das Dinitrometakresol konnte durch Behandeln seines Silbersalzes mit Jodäthyl in den Aethyläther übergeführt werden, welcher bei gewöhnlicher Temperatur ein Oel bildet, in einer Kältemischung aber zu gelbbraunen, bei $+22^{\circ}$ schmelzenden Blättchen erstarrt.

Durch Reduction wurde dasselbe in eine Diamidoverbindung übergeführt, welche ein gut krystallisirbares Chlorhydrat liefert. Aus dieser Verbindung liess sich durch Behandlung mit Orthodiketonen kein Azin oder Chinoxalin erhalten, ein Umstand, welcher ebenfalls gegen die Orthostellung und für die Metastellung der Amido- beziehungsweise Nitrogruppen spricht.

Basel. Universitätslaboratorium.

576. A. Michaelis und R. Herz: Ueber die Thionylamine, eine neue Reihe schwefelhaltiger Verbindungen.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 28. November.)

In früheren Mittheilungen hat der Eine von uns gezeigt, dass durch Einwirkung von Thionylchlorid auf primäre und secundäre, unsymmetrische Hydrazine Verbindungen entstehen, in denen die beiden Wasserstoffatome der Gruppe NH_2 durch das zweiwerthige Thionyl ersetzt sind. Es war daher nicht unwahrscheinlich, dass eine gleiche Substitution auch in den einfachen Aminen selbst möglich wäre, eine Vermuthung, die sich in der That bestätigt und hinsichtlich der Leichtigkeit