

Wasserbade nach einiger Zeit hellgelbe, büschelförmig zusammengestellte Nadeln ab, die mit verdünntem Weingeist gewaschen wurden. Sie schmolzen unter Schäumen bei 213°.

0.1659 g Sbst.: 14 ccm N (22°, 768 mm).

$C_{16}H_{14}O_4N_2$ . Ber. N 9.39. Gef. N 9.66.

$C_{16}H_{12}O_3N_2$ . » » 10.00.

### 608. Waldemar Findeklee: Ueber Nitro-*m*-toluylsäuren.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 14. October 1905.)

Durch Nitriren des *m*-Cyantoluols wird, wie in der vorangehenden Arbeit ausgeführt worden ist, als Hauptproduct das bei 93° schmelzende Nitro-cyan-toluol von der Constitution  $CH_3:CN:NO_2 = 1:3:4$  erhalten.

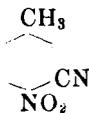
Die angegebene Constitution ist zweifellos, da das Product die 1.3.4-Methylphtaläure liefert.

Die aus dem Nitronitril durch Verseifen mit 10 Theilen rauchender Salzsäure bei 150° (2 Stunden) erhaltene Säure schmilzt bei 134°, enthält also  $CH_3:CO_2H:NO_2 = 1:3:4$ , und diese giebt mit Zinn und Salzsäure eine Aminosäure  $CH_3:CO_2H:NH_2$  vom Schmp. 175°.

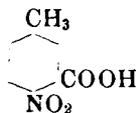
Man hat mithin die Reihe



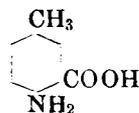
Sdp. 212°



Schmp. 93°



Schmp. 134°



Schmp. 175°.

Hiermit steht eine der Angaben im Beilstein, II, 1337—38 im Widerspruch, der zu Folge die 4-Nitrotoluylsäure bei 219° und die zugehörige 4-Aminotoluylsäure bei 172° schmelzen. Die fragliche Nitrosäure vom Schmp. 219° soll beim Nitriren von *m*-Toluylsäure (neben 2-Nitrotoluylsäure vom Schmp. 182°) entstehen. Vergleicht man nun diese Schmelzpunkte mit den in der Originalarbeit von Jacobsen<sup>1)</sup> aufgeführten, so zeigt sich, dass er gerade umgekehrt den Schmp. 182° für die 4-Nitro- und den Schmp. 219° als den der 2-Nitro-Toluylsäure angiebt. Diese Umkehrung ist durch eine Arbeit von Panaotowicz<sup>2)</sup> veranlasst, auf welche ich weiter unten zurückkommen werde.

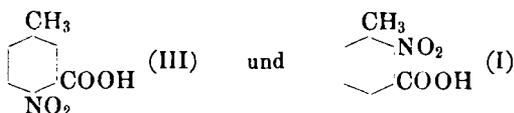
Um zunächst die Angaben Jacobsen's nachzuprüfen, stellte ich eine grössere Menge *m*-Toluylsäure dar, indem ich das *m*-Tolunitril

<sup>1)</sup> Diese Berichte 14, 2353 [1881].    <sup>2)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 33, 62.

mit der zehnfachen Menge Salzsäure ( $d = 1.19$ ) im Schüttelbade 6 Stunden auf  $100^{\circ}$  erhitzte, und nitrirte das völlig reine Material.

Zu dem Ende wurden je 3 g *m*-Toluylsäure portionsweise in 30 ccm kalt gehaltener, rauchender Salpetersäure eingetragen. Nach kurzer Zeit schieden sich reichlich Krystalle (I) aus, die sich nach dem Absaugen der Salpetersäure als die bei  $219^{\circ}$  schmelzende Säure erwiesen und ihren Schmelzpunkt beim Umkrystallisiren nicht mehr änderten (1.2 g). Die salpetersaure Mutterlauge wurde nun mit Eisstücken versetzt, wodurch eine zweite Fällung farbloser Krystalle entstand. Nach dem Absaugen und Waschen mit Wasser zeigte dieses Material keinen einheitlichen Schmelzpunkt, sondern begann bei ca.  $120^{\circ}$  zu sintern und war erst bei ca.  $200^{\circ}$  völlig klar. Es wurde deshalb in viel heissem Wasser gelöst, woraus sich beim Erkalten eine schneeweisse Krystallisation (II) ergab (0.9 g), die jedoch unter dem Mikroskop nicht einheitlich erschien und auch unscharf schmolz. Die Mutterlauge von (II) wurde eingedampft; dabei trübte sich die Flüssigkeit, und es schied sich schliesslich ein Oel ab, das beim Erkalten erstarrte (III). Diese Substanz erwies sich nach dem Umkrystallisiren identisch mit der von mir oben beschriebenen 4-Nitrotoluylsäure vom Schmp.  $134^{\circ}$  aus Nitronitril vom Schmp.  $93^{\circ}$ ; denn auch eine Mischprobe zeigte den gleichen Schmelzpunkt: Es tritt also beim Nitriren der *m*-Toluylsäure u. a. die 4-Nitrotoluylsäure vom Schmp.  $134^{\circ}$  auf. Da der von Jacobsen angegebene Weg der Trennung der Nitrotoluylsäuren vermittelt der Baryumsalze mich bei der Bearbeitung der Mittelfraction (II) zu keinem sicheren Ergebniss führte, so versuchte ich eine Trennung des Gemisches durch Umkrystallisiren aus rauchender Salpetersäure. In der That ist es gelungen, weitere Mengen der Säure (I) als ersten Anschluss zu erhalten. Der in der Salpetersäure gelöst bleibende Antheil kann wieder durch Wasserzusatz gefällt werden. Löst man ihn in der nöthigen Menge Ammoniak und versetzt die Lösung mit Baryumchlorid, so fällt allerdings ein schwer lösliches Baryumsalz aus. Zersetzt man den schwer löslichen Theil desselben mit Säure, so resultiren Krystalle, welche nur annähernd bei  $182^{\circ}$ , d. i. der Schmelzpunkt, den Jacobsen für seine 4-Nitrosäure angiebt, schmelzen. Auch dieses Material ist aber, wie weiter unten ersichtlich wird, nicht einheitlich, sondern besteht wahrscheinlich aus einem Gemisch der Säuren I und III.

Es liess sich nun leicht zeigen, dass nicht nur in dem Producte III (Schmp.  $134^{\circ}$ ), sondern auch in der Säure I (Schmp.  $219^{\circ}$ ) die Nitrogruppen eine *o*-Stellung zum Carboxyl einnehmen, d. h. dass die Säuren



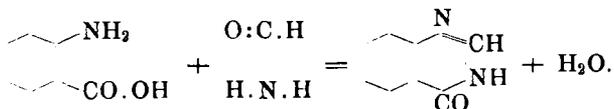
zu formuliren sind<sup>1)</sup>. Zu dem Ende reducirte ich sie zu den

<sup>1)</sup> Für das Product III war der Beweis der *o*-Stellung von  $\text{NO}_2$  und  $\text{COOH}$  auch schon durch die Umwandlung in Methylphthalsäure erbracht (s. Einleitung).

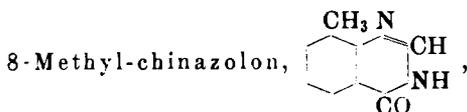
## Aminosäuren.

Die Reduction wird am besten mit Zinn und Salzsäure ausgeführt und das entstandene Zinnsalz durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Die vom Schwefelzinn abfiltrirte Lösung dampft man zur Trockne ein, nimmt den Rückstand mit warmem Wasser auf und setzt nach der Filtration die Aminosäure durch Natriumacetat in Freiheit. Die Nitrotoluylsäure (I) vom Schmp. 219° gab hierbei, wie auch Jacobsen anführt, eine Aminosäure vom Schmp. 172° (Ia), aus der Nitrotoluylsäure (III) vom Schmp. 134° entstand eine Aminosäure vom Schmp. 175° (IIIa; vgl. S. 3556).

Erhitzt man nach v. Niementowski<sup>1)</sup> eine Aminosäure, welche die Amino- und die Carboxyl-Gruppe in benachbarter Stellung enthält, mit Formamid auf ca. 130°, so findet Ringschluss statt zu einem Chinazolonderivate im Sinne der Gleichung



Die Aminosäure (Ia), Schmp. 172°, aus der Nitrotoluylsäure (I) vom Schmp. 219°, erfüllte diese Forderung und lieferte ein aus Alkohol in Nadelchen sehr schön krystallisirendes



vom Schmp. 251° (A). Die salzsaure Lösung dieser Base giebt mit Platinchlorwasserstoffsäure und Kaliumdichromat gut krystallisirende Salze.

0.1138 g Sbst.: 17.4 ccm N (20°, 760 mm).

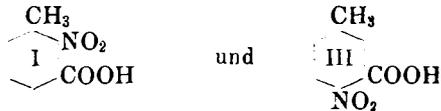
C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. N 17.50. Gef. N 17.49.

Die Aminosäure (IIIa) vom Schmp. 175° — aus der bei 134° schmelzenden Nitrotoluylsäure III gewonnen — reagirte unter denselben Bedingungen gleichfalls in dem angedeuteten Sinne mit Formamid. Das Product besteht aus haarfeinen, stark verfilzten Nadeln, die wie Glaswolle aussehen und bei 255° schmelzen (B). Die Substanz giebt ebenfalls mit Salzsäure, Platinchlorwasserstoffsäure und Kaliumdichromat gut krystallisirende Salze. Eine Mischprobe der Chinazolone (A) und (B) schmolz schon bei 231°, wodurch ihre Verschiedenheit, trotz der sehr nahe liegenden Schmelzpunkte, bestätigt

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 51, 564; diese Berichte 28, Ref. 782 [1895].

wird. Eine zweite Mischung des Chinazolons (B) mit dem von F. Ehrlich <sup>1)</sup> aus Aminotoluylsäure,  $(\overset{(1)}{\text{CH}_3}:\overset{(3)}{\text{CO}_2\text{H}}:\overset{(4)}{\text{NH}_2})$ , dargestellten Methylchinazolons (Originalpräparat) zeigte den unveränderten Schmp.  $255^\circ$ <sup>2)</sup>, wodurch die Identität dieser beiden nachgewiesen ist.

Hiernach enthalten also beide Aminosäuren (vom Schmp.  $172^\circ$  und  $175^\circ$ )  $\text{NH}_2:\text{COOH}$  in *o*-Stellung zu einander, und in gleicher Stellung befinden sich mithin  $\text{NO}_2:\text{COOH}$  in den beiden zugehörigen Nitro-*m*-toluylsäuren (vom Schmp.  $219^\circ$  und  $134^\circ$ ). Da nun von der *m*-Toluylsäure sich überhaupt nur zwei Nitrosäuren mit  $\text{NO}_2:\text{COOH}$  in *o*-Stellung ableiten können, nämlich



und die zweite Formel für die Säure vom Schmp.  $134^\circ$  (III) nachgewiesen ist, bleibt für die Nitrosäure vom Schmp.  $219^\circ$  nur die erstere Formel (I) übrig, d. h. sie ist 2-Nitro-*m*-toluylsäure. Die zugehörige Aminosäure ist also 2-Amino-*m*-toluylsäure<sup>3)</sup>. Mit dieser Auffassung der beiden Aminosäuren als



harmonieren auch die Eigenschaften der Oxytoluylsäuren, die man aus ihnen durch Ersatz von  $\text{NH}_2$  gegen  $\text{OH}$  gewinnt. Beim Diazotieren und Zersetzen mit Wasser erhält man nämlich aus (Ia) die Säure Ib

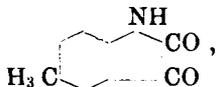
$\text{C}_6\text{H}_3(\overset{(1)}{\text{CH}_3})(\overset{(2)}{\text{OH}})(\overset{(3)}{\text{CO}_2\text{H}})$  vom Schmp.  $164^\circ$ , das ist *o*-Kresol-carbonsäure (wie bereits Jacobsen l. c. fand) und aus (IIa) die Säure IIIb  $\text{C}_6\text{H}_3(\overset{(1)}{\text{CH}_3})(\overset{(3)}{\text{CO}_2\text{H}})(\overset{(4)}{\text{OH}})$  vom Schmp.  $151^\circ$ , das ist Homosalicylsäure.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 3366 [1901].

<sup>2)</sup> Gegenüber  $251^\circ$  bei Ehrlich; er hat den Schmelzpunkt also um  $4^\circ$  zu niedrig angegeben.

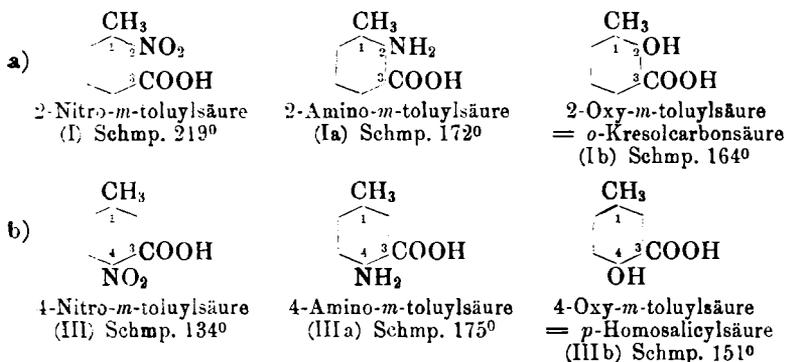
<sup>3)</sup> Die Mittelfraction (II) der Nitrotoluylsäure (s. o.) lieferte eine unscharf schmelzende Aminotoluylsäure (Schmp.  $134^\circ$ ,  $139^\circ$ ); in ihr liegt offenbar ein Gemisch vor, da sie mit Formamid ein bei  $243^\circ$  schmelzendes Chinazolons, anscheinend ein Gemisch des bei  $251^\circ$  und  $256^\circ$  schmelzenden Methylchinazolons ergab.

Letztere ist auch von Panaotowicz<sup>1)</sup> aus einer Aminotoluylsäure erhalten worden, die angesichts ihrer Gewinnung aus *p*-Toluidin über das *p*-Methylsatin,



als  $C_6H_3(CH_3)(CO_2H)(NH_2)$  anzusehen ist. Allerdings giebt Panaotowicz den Schmp. zu  $172^\circ$  statt  $175^\circ$  an.

Aus diesen Betrachtungen geht also hervor, dass die aufgeführten drei Paare isomerer Säuren wie folgt zusammengehören:



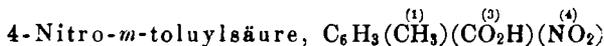
Weshalb diese Verhältnisse bisher nicht erkannt worden sind, ist im wesentlichen darauf zurückzuführen, dass der Schmelzpunkt der Säure IIIa um  $3^\circ$  zu niedrig, d. b. zu  $172^\circ$  statt  $175^\circ$  angegeben worden ist (Panaotowicz), also mit dem der Säure Ia zusammenfiel. Beide Säuren wurden mit einander verwechselt, was zu folgendem unrichtigen Schlusse Veranlassung gab:

Panaotowicz hatte die richtige 4-Aminosäure IIIa in Händen; da er aber ihren Schmelzpunkt zu  $172^\circ$  fand, statt zu  $175^\circ$ , glaubte er, sie sei identisch mit der von Jacobsen früher beschriebenen, aus 2-Nitro-*m*-toluylsäure vom Schmp.  $219^\circ$  gewonnenen 2-Amino-*m*-toluylsäure (Schmp.  $172^\circ$ ), obgleich es ihm nicht entgangen war, dass seine (d. i. 4-) Aminotoluylsäure beim Diazotiren eine Oxysäure vom Schmp.  $151^\circ$  ergab, während Jacobsen unter gleichen Bedingungen aus der seinigen eine bei  $163$ – $164^\circ$  schmelzende Oxysäure erhalten hatte. Auf diesen Irrthum hin ist Jacobsen's 2-Nitro-*m*-toluylsäure (Schmp.  $219^\circ$ ) fälschlich als 4-Nitro-*m*-toluylsäure im Beilstein aufgeführt worden, während die dort als 2-Nitro-*m*-toluylsäure (Schmp.

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 33, 62.

182°) bezeichnete Säure nach obigen Anführungen wahrscheinlich ein Gemisch darstellt.

Zum Schluss will ich noch einige Derivate der



beschreiben. Durch Verseifen des zugehörigen Nitronitrils vom Schmp. 93° mit rauchender Salzsäure im Rohr bei 150° gewonnen, zeigte sie den Schmp. 134°. Aus heissem Wasser schießt sie in derben, farblosen Nadeln an.

0.1198 g Sbst.: 0.2327 g CO<sub>2</sub>, 0.042 g H<sub>2</sub>O. — 0.1308 g Sbst.: 8.6 ccm N (18°, 768 mm).

$C_6H_7O_4N$ . Ber. C 53.03, H 3.86, N 7.73.

Gef. » 52.97, » 3.89, » 7.68.

Ihr Silbersalz,  $C_6H_6O_4NAg$ , scheidet sich als weisse Fällung ab.

0.1294 g Sbst.: 0.0486 g Ag.

$C_6H_6O_4NAg$ . Ber. Ag 37.50. Gef. Ag 37.55.

Bei einem Versuche, das Nitrotolunitril mit Salzsäure bei nur 100° zu verseifen, war fast nur das zugehörige Amid,  $C_6H_3(CH_3)(CO.NH_2)(NO_2)$ , entstanden; es ist in Wasser schwer, leicht in Weingeist löslich, woraus es in flachen, derben Nadeln vom Schmp. 176—177° anschießt.

0.1128 g Sbst.: 16 ccm N (22°, 754 mm).

$C_6H_8O_3N_2$ . Ber. N 15.56. Gef. N 15.91.

Durch Reduction der 4-Nitro-*m*-toluylsäure (Schmp. 134°) mit Zinn und Salzsäure entsteht. 4-Amino-*m*-toluylsäure vom Schmp. 175° (172.5° nach Ehrlich, 172° nach Panaotowicz).

Das zugehörige Amid,  $C_6H_3(CH_3)(CO.NH_2)(NH_2)$ , Krystalle vom Schmp. 179°, bildet sich leicht, wenn bei der Reduction des 4-Nitro-*m*-tolunitrils die Temperatur zu hoch steigt.

0.2092 g Sbst.: 0.4914 g CO<sub>2</sub>, 0.130 g H<sub>2</sub>O.

$C_8H_{10}N_2O$ . Ber. C 64.00, H 6.67.

Gef. » 64.00, » 6.90.

Das Amid ist unlöslich in Petroläther und Ligroin.