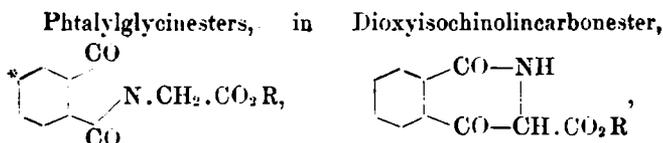


### 636. Victor Jürgens: Zur Kenntnis der *m*-Toluylsäure.

[Aus dem Berliner Chemischen Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 18. Oktober 1907.)

Aus den Untersuchungen von W. Findeklee<sup>1)</sup>, sowie von H. Kusel<sup>2)</sup> geht hervor, daß die von S. Gabriel und J. Colman aufgefundene Umlagerung des



mittels Natriumalkylat sich auch dann beobachten läßt, wenn der Phthalylglycinester in *m*-Stellung (bei \*) einen Substituenten wie Methyl oder Äthoxyl trägt.

Um prüfen zu können, ob auch eine in *o*-Stellung befindliche Gruppe, z. B. Methyl, den Reaktionsverlauf nicht beeinträchtigt, bedurfte ich als Ausgangsmaterial der  $\alpha$ -Methyl-phthalsäure,



Ich habe mich daher bemüht, diese Säure, die bis jetzt nur auf ziemlich unständlichem Wege aus dem schwer zugänglichen Methylhydrindon bereitet wird<sup>3)</sup>, nach einem anderen Verfahren zu gewinnen.

Zu diesem Zweck benutzte ich, auf Veranlassung des Hrn. Geheimrat Gabriel, als Ausgangsmaterial die 2-Nitro-*m*-toluylsäure,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{NO}_2)\text{CO}_2\text{H}$ <sup>3)</sup>, vom Schmp. 219°, die ich nach Findeklee (loc. cit.) durch Nitrieren der *m*-Toluylsäure in etwa 50 % Ausbeute erhielt<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **38**, 3542 [1905].    <sup>2)</sup> Diese Berichte **37**, 1971 [1904].

<sup>3)</sup> Young, diese Berichte **25**, 2106 [1892].

<sup>4)</sup> Aus der Mutterlauge dieser 2-Nitro-*m*-toluylsäure gewann ich durch Fällen mit Wasser ein Gemisch isomerer Nitrosäuren, aus welchem sich durch Verestern mit Holzgeist und Salzsäure ein einheitlicher Methyl ester,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{NO}_2)\text{CO}_2\text{CH}_3$ , in Nadeln vom Schmp. 81–82° isolieren ließ:

0.1652 g Sbst.: 0.3332 g  $\text{CO}_2$ , 0.0683 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_4\text{N}$ . Ber. C 55.38, H 4.61.

Gef. » 55.01, » 4.59.

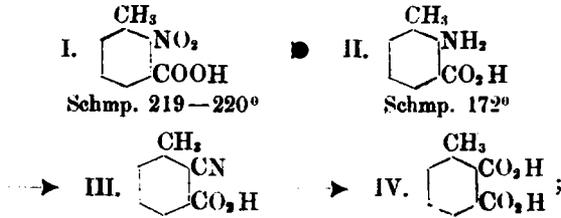
0.1228 g Sbst.: 7.5 ccm N (20°, 771 mm).

Ber. N 7.33. Gef. N 7.10.

Die zugehörige, daraus isolierte Nitro-*m*-toluylsäure schmolz bei 217°, ist nicht etwa identisch mit 2-Nitro-*m*-toluylsäure vom Schmp. 219–220°.

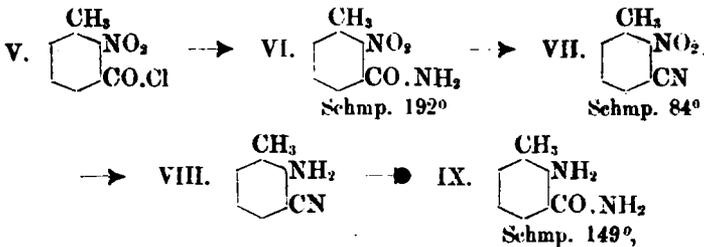
Ich will vorausschicken, daß mir die beabsichtigte Umlagerung nicht gelang, das orthoständige Methyl also offenbar eine sterische Hinderung hervorruft; ich kann mich daher darauf beschränken, zunächst die im Verlauf der Untersuchung durchgeführten Reaktionen kurz zu skizzieren und alsdann die erhaltenen neuen Verbindungen zu beschreiben.

Die Darstellung der 1-Methylphtalsäure (IV) war zunächst durch Umwandlungen im Sinne folgenden Schemas beabsichtigt:



allein die Durchführung mißglückte, da der Übergang von II in III nach dem Sandmeyerschen Verfahren sich nicht bewerkstelligen ließ, denn dabei trat für  $\text{NH}_2$  nicht  $\text{CN}$ , sondern  $\text{OH}$  ein. Ebenso wenig gelang diese Reaktion, als statt der Säure II ihr Methylester benutzt wurde.

Ich wollte deshalb das der Aminosäure entsprechende Nitril VIII in gleicher Richtung prüfen, das ich wie folgt zu bereiten versuchte:



doch trat bei der Reduktion von VII nicht das Aminonitril VIII, sondern das um  $\text{H}_2\text{O}$  reichere Amid IX auf.

Der dem neuen Nitroester (Schmp.  $81-82^\circ$ ) entsprechende Amino-*m*-toluylsäuremethylester schmilzt bei  $118^\circ$ .

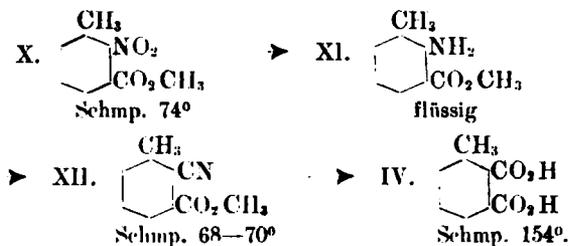
0.1264 g Sbst.: 0.3024 g  $\text{CO}_2$ , 0.0780 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1825 g Sbst.: 14 ccm N ( $20^\circ$ , 770 mm).

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}$ . Ber. C 65.45, H 6.70, N 8.48.

Gef. > 65.25, > 6.92, > 8.68.

Die Aufklärung der Konstitution dieser Nitrosäure hat Hr. cand. Erich Müller übernommen.

Schließlich gelangte ich zum Ziel durch eine Reaktionsfolge, die aus nachstehendem Schema ersichtlich ist:



Im folgenden gebe ich eine Beschreibung der erhaltenen neuen Verbindungen:

2-Nitro-*m*-toluylsäure-amid,  $(\text{CH}_3^1:\text{NO}_2^2:\text{CO}.\text{NH}_2^3)$ , wird gewonnen, wenn man 5.5 g Nitrosäure und 7 g Pentachlorphosphor auf dem Wasserbad erwärmt, das verflüssigte Gemisch im Vakuum bei  $70^\circ$  von Phosphoroxychlorid befreit, den krystallinischen Rückstand (Chlorid) in alkoholischem Ammoniak löst und die Lösung erkalten läßt. Das Amid schmilzt bei  $192^\circ$ .

0.1286 g Sbst.: 17.4 ccm N ( $22.5^\circ$ , 765 mm).

$\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3$ . Ber. N 15.55. Gef. N 15.47.

2-Nitro-*m*-tolunitril,  $(\text{CH}_3^1:\text{NO}_2^2:\text{CN}^3)$ , Schmp.  $84^\circ$ , entsteht, wenn man das vorbeschriebene Amid, mit Phosphorperoxyd (2 Teile) vermischt und im Vakuum destilliert; aus Alkohol krystallisiert es in Nadeln.

0.1352 g Sbst.: 20 ccm N ( $22^\circ$ , 761 mm).

$\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_2$ . Ber. N 17.28. Gef. N 17.01.

Mit alkoholischem Schwefelammonium im Rohr 2 Stunden auf  $100^\circ$  erhitzt, liefert es

2-Amino-*m*-toluylsäure-amid,  $(\text{CH}_3^1:\text{NH}_2^2:\text{CO}.\text{NH}_2^3)$ , das aus Wasser in Krystallen vom Schmp.  $149^\circ$  anschießt.

0.1391 g Sbst.: 0.3272 g  $\text{CO}_2$ , 0.0854 g  $\text{H}_2\text{O}$ , 15.6 ccm N ( $23^\circ$ , 760 mm).

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{ON}_2$ . Ber. C 64.00, H 6.67, N 18.67.

Gef. • 64.19, • 6.88, • 18.77.

2-Nitro-*m*-toluylsäure-methylester,  $(\text{CH}_3^1:\text{NO}_2^2:\text{CO}_2\text{CH}_3^3)$ .

Man löst 1.2.3-Nitrosäure bei gewöhnlicher Temperatur in der fünfzehnfachen Menge Methylalkohol auf und leitet in die klare Lösung (zuletzt unter Eiskühlung) bis zur völligen Sättigung trocknes Salzsäuregas. Nach einigen Stunden wird sie auf Eis gegossen. Dabei

scheidet sich der Nitroester sofort aus. Man saugt ab, schlämmt den Ester in Wasser auf, fügt verdünntes Ammoniak hinzu, schüttelt gut durch, um die event. unveresterte Nitrosäure aufzulösen, nutschts ab und wäscht mit kaltem Wasser nach. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Aus Methylalkohol umkrystallisiert, schmilzt der Ester bei 74°.

0.1824 g Sbst.: 8.2 ccm N (20°, 758 mm).

$C_9H_9O_4N$ . Ber. N 7.33. Gef. N 7.00.

2-Amino-*m*-toluylsäure-methylester,  $(CH_3^1:NH_2^2:CO_2CH_3^3)$ .

Eine Lösung von 5 g Nitroester in 20 ccm Methylalkohol wird mit etwa 10 g granuliertem Zinn versetzt. Hierzu läßt man 15 ccm 40-prozentiger Salzsäure langsam unter gleichzeitigem Turbinieren und Eiskühlung eintropfen. Es bildet sich eine klare Lösung, aus welcher sich unmittelbar darauf das Chlorhydrat des Amidoesters ausscheidet. Der Niederschlag wird abfiltriert, in ammoniakalischem Wasser aufgeschlämmt, gelinde erwärmt und nach der Abkühlung ausgeäthert. Beim Verdunsten des Äthers hinterbleibt der Ester als ein dickes, nach Apfelsinenschalen riechendes Öl. Statt seiner wurde das prächtig krystallisierende Chlorhydrat analysiert, welches 1 Mol. Wasser enthält.

0.1464 g des Chlorhydrats: 0.0954 g AgCl.

$C_9H_{11}NO_2 \cdot HCl + H_2O$ . Ber. Cl 16.17. Gef. Cl 16.12.

Das Salz wird bereits durch viel Wasser in seine Komponenten gespalten.

Ausbeute an Aminoester: ca. 75 % der Theorie.

2-Cyan-*m*-toluylsäure-methylester,  $(CH_3^1:CN^2:CO_2CH_3^3)$ .

3 g Amidoester versetzt man mit 15 ccm Wasser und 5 g konzentrierter Salzsäure. Es scheidet sich das Chlorhydrat des Amidoesters aus. Hierzu wird portionsweise unter Eiskühlung eine Lösung von 1.6 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser zugegeben. Bei kräftigem Umschütteln geht das Chlorhydrat allmählich in Lösung. Die letzten klümprigen Anteile zerreibt man mit dem Glasstab, wobei sie sich lösen. Die klare Diazolösung wird allmählich in eine heiße Lösung von Kaliumkupfercyanür eingegossen. Die letztere ist durch Auflösen von 5.5 g Kupfersulfat in 30 ccm Wasser und darauf folgenden Zusatz von 5 g Cyankalium bei 100° bereitet. Ist alles eingetragen, so kocht man das Reaktionsgemisch einige Minuten auf, gießt die untere wäßrige Schicht möglichst ab und treibt das in den öligen Klumpen enthaltene Nitril mit Wasserdampf über. Bereits im unteren Teil des Küblers krystallisiert das Nitril in weißen, verfilzten Flocken aus. Mit Äther ausgezogen und aus Ligroin umkrystallisiert, bildet es lange, spitze Nadeln vom Schmp. 68—70°.

0.1368 g Sbst.: 0.3402 g CO<sub>2</sub>, 0.0758 g H<sub>2</sub>O. — 0.1384 g Sbst.: 9.4 ccm N (24°, 768 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 68.57, H 6.40, N 8.0.  
Gef. » 68.32, » 6.21, » 7.7.

$\alpha$ -Methyl-phthalsäure, (CH<sub>3</sub>:CO<sub>2</sub>H<sup>2</sup>:CO<sub>2</sub>H<sup>3</sup>),

wird gewonnen, wenn man den vorstehenden Nitrilester mit dem zehnfachen Volumen 20-prozentiger Salzsäure in einem Kolben mit eingeschliffenem Rückflußkühler 3—4 Stunden kocht und darauf die Flüssigkeit in einer Porzellanschale auf die Hälfte einengt. Nach dem Abkühlen scheidet sich die  $\alpha$ -Methylphthalsäure aus. Sie ist in allen Lösungsmitteln, außer Benzol, Ligroin und Petroläther, äußerst leicht löslich. Aus drei Teilen Essigäther umkrystallisiert, bildet die Säure flache Nadeln und schmilzt unter Schäumen bei 154° (sintert bei 150°). Young gibt den Schmelzpunkt von 144° an. Der Schmelzpunkt variiert etwas mit dem Tempo des Erhitzens, da beim Schmelzen Wasser abgespalten wird.

0.1322 g Sbst.: 0.2908 g CO<sub>2</sub>, 0.0584 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 60.0, H 4.44.  
Gef. » 60.0, » 4.90.

Die mit Ammoniak neutralisierte, wäßrige Lösung der Säure gibt mit Silber- und Bleinitrat amorphe, weiße Fällungen, welche in heißem Wasser unlöslich sind, und mit Barium- und Calciumchlorid krystallinische Niederschläge.

Den Schmelzpunkt des Imids bezw. Anhydrids fand ich bei 187° resp. 114—115°, während Young für letzteres 109—110° angibt.

$\alpha$ -Methylphthalyl-glycin, CH<sub>3</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>:N.CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H.

0.8 g  $\alpha$ -Methylphthalsäureanhydrid wird mit 0.4 g Glykokoll im Xylolbad erhitzt, solange noch Wasserentwicklung zu beobachten ist. Zur Analyse krystallisiert man das Produkt aus heißem Wasser um, worin es ziemlich leicht löslich ist, und aus dem es in schneeweißen, verfilzten Nadeln vom Schmp. 195° ausschießt.

0.1098 g Sbst.: 0.2408 g CO<sub>2</sub>, 0.0472 g H<sub>2</sub>O.

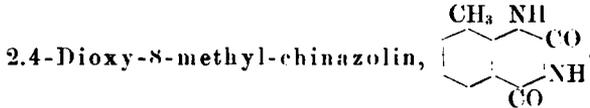
C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N. Ber. C 60.21, H 4.11.  
Gef. » 59.81, » 4.55.

Der aus der Säure in üblicher Weise bereite Methyl ester, C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>N.CH<sub>3</sub>, vom Schmp. 105° ließ sich, wie in der Einleitung bereits ausgeführt, mit Natriummethylat nicht umlagern.

0.1210 g Sbst.: 7 ccm N (23°, 762 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>4</sub>. Ber. N 6.01. Gef. N 6.33.

Anhangsweise beschreibe ich einige bicyclische Derivate, die sich von der oben erwähnten 2-Amino-toluylsäure ( $\text{CH}_3\text{:NH}_2\text{:CO}_2\text{H}$ ), Schmp.  $172^\circ$ , ableiten.

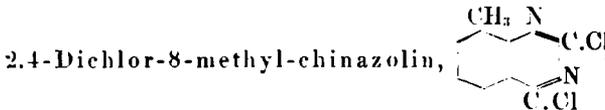


3 g Anidotoluylsäure mit 2 g cyansaurem Kalium werden in 30 ccm Wasser auf dem Wasserbad gelöst. Am anderen Tag verdunstet man die Lösung bis zur Trocknis, übergießt mit 10 ccm verdünnter Salzsäure und dampft wieder ein. Der Rückstand gibt, mit Wasser gewaschen und zweimal in absolutem Alkohol gelöst. Kristalle vom Schmp.  $283^\circ$ .

0.1761 g Sbst.: 0.3926 g  $\text{CO}_2$ , 0.0742 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2$ . Ber. C 61.35, H 4.70.

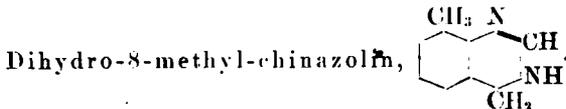
Gef. » 60.82, » 4.72.



1 g Dioxykörper wird mit 2.5 g Phosphorpentachlorid und 5 ccm Phosphoroxychlorid in einem Kolben mit eingeschliffenem Steigrohr 20—30 Minuten gelinde erwärmt. Die etwas abgekühlte, klare Lösung gießt man auf Eis, schüttelt bis zum Erstarren der Abscheidung, filtriert rasch ab, wäscht mit eiskaltem Wasser nach und trocknet auf Ton. Die ätherische Lösung des Körpers wird abfiltriert, der Äther verdampft und der trockne Rückstand im Vakuum destilliert. Aus absolutem Äther umkristallisiert, bildet er feine, weiße, verfilzte Flocken und schmilzt scharf bei  $140^\circ$ .

0.1176 g Sbst.: 0.1566 g  $\text{AgCl}$ .

$\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2\text{Cl}_2$ . Ber. Cl 33.33. Gef. Cl 33.04.



Je 0.1 g Dichlorkörper wird mit 1 ccm Eisessig, welcher bei gewöhnlicher Temperatur mit Jodwasserstoff gesättigt ist, durchgerührt und bis zur völligen Lösung gelinde erwärmt. Die Flüssigkeit wird dunkelbraun, dann schwarz. Man entfärbt sie mit einem Körnchen Jodphosphonium unter Zusatz einiger Tropfen Wasser und verdunstet

die überschüssige Jodwasserstoffsäure auf dem Wasserbad. Die im öligen Rückstand befindliche Base wird mit Alkali in Freiheit gesetzt und mit Äther ausgezogen. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterbleibt sie als gelbliches Öl, welches bald zu einem schönen, kristallinen Kuchen erstarrt. Außer in Ligroin ist die Base in allen Lösungsmitteln äußerst leicht löslich. Die Ausbeute beträgt etwa ein Fünftel der angewandten Substanz. Aus Ligroin umkristallisiert, bildet die Base kurze, zugespitzte Prismen vom Schmp.  $112^{\circ}$ . Chromat, Gold- und Platinsalz sind sämtlich gut kristallisiert. Aus Mangel an Material wurde nur das letztere,  $(C_7H_8N_2)_2 \cdot H_2PtCl_6$ , analysiert.

1.2328 g Platinsalz: 0.3454 g Platin.

Ber. Pt 27.92. Gef. Pt 28.01.

### 687. Otto Hahn: Über die Muttersubstanz des Radiums,

(Eingegangen am 30. Oktober 1907.)

Mit der fortschreitenden Erkenntnis des Wesens der radioaktiven Erscheinungen hat sich die Gewißheit ergeben, daß auch das äußerlich anscheinend unveränderliche Radium nicht ewig seine Aktivität behalten kann, daß es sich vielmehr im Laufe der Zeit in ein anderes inaktives Produkt umwandeln muß.

Über die Zeitdauer, in der diese Umwandlung des Radiums verläuft, ist man seit jüngster Zeit geteilter Ansicht. Doch gilt als höchster Wert für die sogen. Zerfallsperiode — die Zeit, in der eine gegebene Menge Radium zur Hälfte zerfällt — die Zahl: 2600 Jahre.

Bei dem ungeheuren Alter unserer festen Erdkruste wäre daher das Radium, auch wenn die ganze Erde nur aus solchem bestanden hätte, heute längst verschwunden, wenn wir nicht eine andere Voraussetzung machen würden, nämlich die, daß das Radium selbst beständig von neuem gebildet wird.

Diese Voraussetzung hat sich in jeder Beziehung bestätigt. Als die Stammsubstanz des Radiums hat sich das sich viel langsamer umwandelnde Uran mit Sicherheit ergeben. Doch ebenso sicher war es auch, daß zwischen dem Uran und dem Radium noch ein oder mehrere Zwischenprodukte existieren mußten, daß also das Uran oder genauer genommen das sogen. Uran X nicht die unmittelbare Muttersubstanz des Radiums sein konnte. Die Suche nach dem Zwischenprodukt hat nun seit einiger Zeit eine Anzahl Forscher eifrig beschäftigt.