

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Chemie der Benzolderivate oder der aromatischen Substanzen

Kekulé, August

1882

Mit der Benzoësäure homologe Säuren

arsinsäure entsteht bei der Oxydation von Tritolylarsin mit einer Lösung von Kaliumpermanganat und bildet aus der erhaltenen Lösung des Kaliumsalzes mit Salzsäure gefällt einen weissen, voluminösen Niederschlag, der zu einem kaum krystallinischen Pulver eintrocknet. Aus Alkohol oder Aether wird sie in krystallinischen Krusten erhalten. Bei der Reduction geht sie in tribenzarsenige Säure über.

Das Kaliumsalz: $\text{AsO}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{K})_3$, bildet krystallinische, in Wasser leicht lösliche Krusten.

p-Tribenzarsenige Säure, Arsentribenzoësäure:
 $\text{As} \left\{ \begin{array}{l} [1] \text{C}_6\text{H}_4 [4] \text{CO.OH} \\ [1] \text{C}_6\text{H}_4 [4] \text{CO.OH} \\ [1] \text{C}_6\text{H}_4 [4] \text{CO.OH} \end{array} \right.$, wird bei der Reduction der p-Tribenzarsinsäure mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor erhalten und bildet aus Aether krystallisirt kleine, farblose, erst bei hoher Temperatur unter Zersetzung schmelzende Nadeln.

Das Natronsalz krystallisirt mit 2 Mol. H_2O in feinen, kurzen Nadeln, das Silbersalz ist ein schwach gelblicher Niederschlag, der zu einer bräunlichen, spröden Masse eintrocknet.

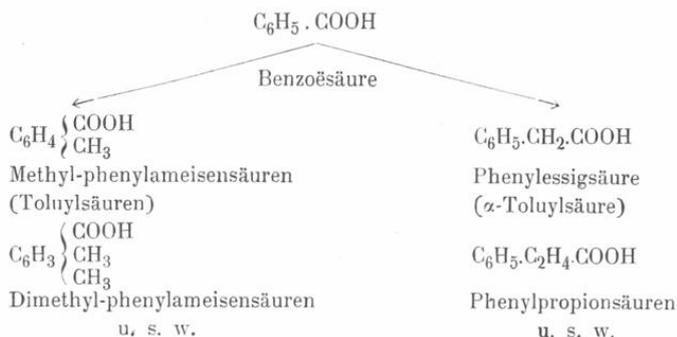
617.

Mit der Benzoësäure homologe Säuren.

[Bearbeitet von R. Anschütz.]

Die Constitution, die verschiedenen Arten der Homologie und die Isomerie der mit der Benzoësäure homologen Säuren ist in der Einleitung (§. 430) zu den einbasischen Säuren: $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}\text{O}_2$, ausführlich abgehandelt worden, und es findet sich dort eine Tabelle zusammengestellt, in welcher für diejenigen aromatischen einbasischen Säuren, die den vier einfachsten Formeln entsprechen, alle denkbaren Modificationen aufgeführt und gleichzeitig die dermalen bekannten Säuren angegeben sind.

Die verschiedenen Arten der Homologie werden bei den einbasischen aromatischen Säuren entweder durch Verlängerung der sauren Seitenkette, oder durch Vermehrung der Seitenketten, oder durch Verlängerung der als Seitenketten vorhandenen Alkoholradicale, oder Combinationen dieser Möglichkeiten veranlasst. Es lassen sich demgemäss die mit der Benzoësäure homologen Säuren in verschiedene homologe Reihen zusammenstellen, allein einigermassen vollständig sind nur die zwei Reihen, die nach den beiden zuerst angegebenen Veränderungsweisen: Verlängerung der sauren Seitenkette und Vermehrung der Seitenketten entstanden sind und deren erste Glieder sich beide unmittelbar von der Benzoësäure ableiten:



So viele Aehnlichkeiten im ganzen chemischen Charakter die einbasischen aromatischen Säuren alle untereinander zeigen, so stehen sich doch die einzelnen Glieder derselben homologen Reihe chemisch näher als zwei verschiedenen Reihen angehörige Säuren. Die α -Toluylsäure oder Phenylessigsäure ist mit der Hydrozimmtsäure in vielen Beziehungen näher verwandt als mit den drei anderen isomeren Toluylsäuren u. s. w.

Am längsten ist von den mit der Benzoëssäure homologen Säuren die Cuminsäure bekannt, die bereits 1841 von Gerhardt und Cahours entdeckt wurde. 1847 fand Noad die erste Toluylsäure und zwar die Para-Modification der Methyl-phenylameisensäure, 1855 Cannizzaro die isomere α -Toluylsäure oder Phenylessigsäure. 1862 gewann Erlenmeyer die Hydrozimmtsäure, 1867 Fittig die isomere Mesitylsäure u. s. w. Keine der mit der Benzoëssäure homologen Säuren ist annähernd in der Ausdehnung untersucht, wie die Benzoesäure selbst. Auch von der α -Toluylsäure oder Phenylessigsäure, der am sorgfältigsten studirten und in vielen Beziehungen wichtigsten und interessantesten hierher gehörigen Säure, wurden bis jetzt bei weitem noch nicht so viele Abkömmlinge dargestellt, wie von der Benzoëssäure, wenn auch fast alle den wichtigeren Benzoyl- und Benzenylverbindungen entsprechenden Phenylessigsäureabkömmlinge bekannt geworden sind.

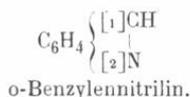
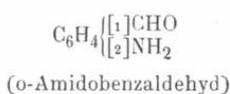
Der chemische Charakter der mit der Benzoëssäure homologen Säuren, ihre Bildungsweisen, ihre hauptsächlichsten Zersetzungen und die Metamorphosen, sowohl die durch Veränderung der Carboxylgruppe, als die durch Veränderung des Benzolrestes hervorgerufen sind früher (§§. 433, 434) ausführlich besprochen worden.

Es verdient an dieser Stelle hervorgehoben zu werden, dass bei keiner anderen Gruppe von aromatischen Substanzen die Umwandlungen, welche sie bei der Einführung in den Organismus erleiden, bis jetzt so genau untersucht ist, wie bei den einbasischen Säuren: $\text{C}_n\text{H}_{2n-8}\text{O}_2$. Die Benzoëssäure und die substituirten Benzoëssäuren verwandeln sich in Hippursäure oder Benzoylglycocoll, resp. in substituirte Hippursäuren. Die p-Toluylsäure geht in p-Toluylsäure, die Phenylessigsäure in Phenylacetursäure, die Cuminsäure in Cuminursäure über, während die Hydrozimmtsäure zu Benzoëssäure oxydirt wird und als Hippursäure im Harn erscheint.

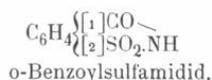
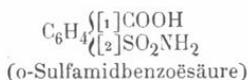
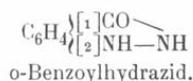
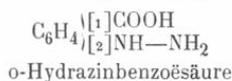
Gewisse Regelmässigkeiten in der Bildung der Substitutionsproducte, bei denen Substitution von Wasserstoffatomen des Benzolrestes stattgefunden hat, wie die vorzugsweise Entstehung von Ortho- und Para-Derivaten aus der Phenyllessigsäure, von Meta-Derivaten aus der p-Toluylsäure und der Cuminsäure, von α -Derivaten bei der directen Substitution der Mesitylsäure und Aehnliches, werden bei den einzelnen Säuren besprochen. §. 433 II wurde auch bereits darauf aufmerksam gemacht, dass gerade so wie die aromatischen Oxy-alkohole und Oxy-aldehyde auch die Oxy-säuren, bei denen also Wasserstoff des Benzolrestes durch den Wasserrest OH substituirt ist, ihrer Wichtigkeit wegen abgetrennt von den übrigen Substitutionsproducten in besondern Abschnitten abgehandelt werden. Ferner ist §. 433 III, IV auseinandergesetzt, dass die durch Veränderung längerer saurer Seitenketten, oder durch Veränderung in Kohlenwasserstoffseitenketten entstehenden Derivate der mit der Benzoësäure homologen Säuren, die bei der Benzoësäure selbst fehlen, bei dem in diesem Werke eingehaltenen System späteren Kapiteln vorbehalten bleiben.

Eine Kategorie von Abkömmlingen dagegen muss hier genauer betrachtet werden, auf die in den einleitenden Bemerkungen zu den einbasischen aromatischen Säuren (§§. 430—434) noch nicht näher eingegangen worden ist, nämlich die Klasse der durch eine eigenthümliche Art von Condensation entstandenen Körper, bei deren Bildung eine Verknüpfung einer kohlenstoffhaltigen und einer kohlenstofffreien Seitenkette stattgefunden hat.

Schon in dem im Anschluss an den o-Nitrobenzaldehyd abgehandelten o-Benzylennitrilin (§. 426) liegt wahrscheinlich eine Substanz vor, deren Bildung aus o-Nitro- resp. o-Amidobenzaldehyd analog derjenigen der hier zu besprechenden Körper erfolgt:

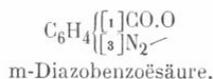


Bei den orthosubstituirten Benzoësäuren kamen gleichfalls verschiedene Beispiele solcher unter Wasseraustritt erfolgenden Verknüpfungen einer kohlenstoffhaltigen und einer kohlenstofffreien Seitenkette vor. Aus der o-Hydrazinbenzoësäure entsteht durch Salzsäure oder Essigsäure leicht das o-Benzoylhydrazid (§. 599), aus dem Kaliumsalz der o-Sulfamidbenzoësäure wird bei dem Versuch die Säure mit Salzsäure in Freiheit zu setzen sofort das o-Benzoylsulfamidid (§. 606) gebildet.



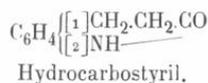
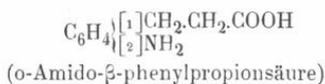
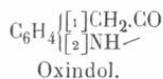
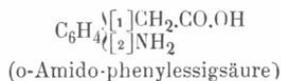
Eine in gewisser Hinsicht analoge Verbindung zweier Seitenketten, einer kohlenstoffhaltigen und einer kohlenstofffreien, findet indessen auch bei

einigen Benzoldisubstitutionsproducten statt, bei denen die substituierenden Gruppen nicht in Ortho-Stellung stehen. So nimmt man z. B. in der freien m-Diazobenzoësäure (§. 595) die in Meta-Stellung befindlichen substituierenden Gruppen miteinander verbunden an.



Gerade bei den Ortho-Derivaten scheinen jedoch solche innere Condensationen mit besonderer Leichtigkeit zu erfolgen und zwar in vielen Fällen so leicht, dass man die entsprechenden Muttersubstanzen, wie den o-Amidobenzaldehyd, die o-Sulfamidbenzoësäure u. s. w. bis jetzt nicht darstellen konnte, weil bei dem Versuch, sie in freiem Zustand abzuscheiden, sofort die Verbindung der kohlenstoffhaltigen und der kohlenstofffreien Seitenkette eintrat.

Ein hervorragendes Interesse beanspruchen die von einigen Homologen der Benzoësäure sich ableitenden inneren Ortho-Condensationsproducte, die zu den einfachsten Umwandlungsproducten des Indigos einer- und zu denen einiger Alkaloide andererseits in nächster Beziehung stehen. Die zwei Verbindungen, die hier aufgeführt werden müssen, sind das Oxindol (§. 655), das innere Condensationsproduct der o-Amidophenylessigsäure und das Hydrocarbostyryl (§. 682), das innere Condensationsproduct der o-Amido-β-phenylpropionsäure (o-Amidohydrozimmtsäure). Die beiden nicht condensirten Muttersubstanzen sind bis jetzt unbekannt.



Bei den zuletzt besprochenen Condensationsvorgängen fand die Verknüpfung der beiden in Ortho-Stellung befindlichen Seitenketten immer so statt, dass die Verknüpfung durch Stickstoff-Kohlenstoff-Bindung bewirkt wurde. Es muss hier bereits darauf hingewiesen werden, dass analoge Erscheinungen bei den später abzuhandelnden Oxyverbindungen vorkommen, nur sind dort die beiden in Ortho-Stellung stehenden substituierenden Reste durch Sauerstoff-Kohlenstoff-Bindung miteinander vereinigt, wie z. B. bei dem Salicylid und dem Cumarin.

Säuren: C₈H₈O₂.

618.

Die Säuren von der Formel: C₈H₈O₂, entsprechen den Aldehyden von der Formel: C₈H₈O (§. 428) und den primären Alkoholen: C₈H₁₀O (§. 405), als deren Oxydationsproducte sie aufgefasst werden können. Die Theorie lässt vier isomere Säuren: C₈H₈O₂, voraussehen, die sämmtlich bekannt sind (vergl. §. 432). Man unterscheidet sie in der Benennung als o-, m-, p-Toluylsäure und α-Toluylsäure oder als o-, m-, p-Methylphenylameisensäure resp. Phenylessigsäure. Während für die drei erst aufgeführten Säuren die Namen

o-, m-, p-Toluylsäure am gebräuchlichsten sind, bezeichnet man in neuerer Zeit die vierte Toluylsäure meist als Phenyllessigsäure.

Die den vier Toluylsäuren entsprechenden Alkohole und Aldehyde sind noch so wenig untersucht, dass, wie für die substituirten Benzoësäuren, die Gewinnung der Toluylsäuren aus den zugehörigen Alkoholen und Aldehyden den andern Darstellungsmethoden gegenüber ganz in den Hintergrund tritt.

619.

Ortho-toluylsäure.

o-Toluylsäure¹⁾, o-Methylphenyl-ameisensäure: $C_6H_4 \begin{matrix} [1]COOH \\ [2]CH_3 \end{matrix}$.

Die o-Toluylsäure wurde von Fittig und Bieber entdeckt bei der Oxydation von o-Xylol (von F. und B. durch Destillation der p-Xylolsäure §. 662 über Kalk erhalten) mit verdünnter Salpetersäure. Piccard zeigte, dass die o-Toluylsäure auch bei der Behandlung des Cantharens: C_8H_{12} (eines Dihydrürs des o-Xylols) mit Salpetersäure sich bildet. Ferner wurde ihre Entstehung von Weith beim Verseifen ihres mit Kupferpulver aus o-Toluylsenföhl dargestellten Nitrils beobachtet; aus dem mit Cyankalium und o-toluulsulfosaurem Kalium gewonnenen Nitril hatten sie Fittig und Ramsay früher bereits dargestellt. Kekulé lehrte den Uebergang des o-Jodtoluols (aus o-Toluidin) in o-Toluylsäure kennen, der leichter als nach der Kekulé'schen Methode (Einwirkung von Kohlensäure und Natrium) mittelst der Wurtz'schen Reaction durch Natriumamalgam und Chlorkohlensäureäther bewirkt wird. Schon vor Kekulé hatte Wurtz²⁾ bei der Synthese der p-Toluylsäure (Schmp. 176°) in Folge der Anwendung nicht völlig reinen, durch Bromiren von Toluol bereiteten Monobromtoluols neben der Parasäure eine bereits bei 90° schmelzende Säure erhalten, die er als identisch mit der Meta-toluylsäure ansah. Fittig machte darauf aufmerksam, dass es wahrscheinlicher nicht ganz reine o-Toluylsäure gewesen sei, da beim Bromiren des Toluols neben p-Bromtoluol sich bekanntlich nicht unbedeutliche Mengen der Orthoverbindung bilden. Hessert reducirte das früher für o-Phtalsäurealdehyd gehaltene, lactidartige Anhydrid der Benzol-o-alkohol-carbonsäure, das Phtalid: $C_6H_4 \begin{matrix} [1]CO \\ [2]CH_2 \end{matrix} >O$ durch Kochen mit bei 127° siedender Jodwasserstoffsäure zu o-Toluylsäure.

Darstellung. Sofort rein erhält man die Säure nach dem von Weith befolgten Verfahren. Meist mit p-Toluylsäure verunreinigte o-Toluylsäure resultirt bei der Oxydation des von p-Xylol schwer zu befreienden o-Xylols. Man kocht das o-Xylol mit einem grossen Ueberschuss verdünnter Salpetersäure (1 Vol. Salpeter-

¹⁾ Fittig und Bieber, Ann. Ch. (1870) **156**, 242. Zeitschr. f. Ch. (1869) N. F. **5**, 495. Ramsay und Fittig, Ann. Ch. (1873) **168**, 242. Zeitschr. f. Ch. (1871) N. F. **7**, 586. Weith, Berl. Ber. (1873) **6**, 419. Kekulé, Berl. Ber. (1874) **7**, 1007. Jannasch, Berl. Ber. (1874) **7**, 110. Piccard, Berl. Ber. (1879) **12**, 579. Hessert, Berl. Ber. (1878) **11**, 238.

²⁾ Wurtz, Ann. chim. phys. (1872) [4] **27**, 375; Compt. rend. (1870) **70** 350. Fittig, Zeitschr. f. Ch. (1870) N. F. **6**, 198. Anm.

säure von 1,4 spec. Gew. auf 2 Vol. Wasser) unter Rückflusskühlung, bis der Kohlenwasserstoff verschwunden ist. Die beim Erkalten der Oxydationsflüssigkeit sich abscheidende Säure wird der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, mit Zinn und Salzsäure von Nitroverbindungen befreit und aus Wasser umkrystallisirt. Von der p-Toluylsäure lässt sich die o-Toluylsäure nahezu vollständig durch Ueberführung in die Calciumsalze trennen, von denen das der o-Säure in Alkohol (von 0,83 spec. Gew.) wenig löslich ist. (Fittig und Ramsay.)

Eigenschaften. Aus verdünnter, wässriger Lösung scheidet sich die o-Toluylsäure in zolllangen, wasserhellen, glänzenden Spiessen ab, die bei 102° schmelzen, sich in kaltem Wasser wenig, in siedendem leichter und in Alkohol sehr leicht lösen (Fittig und Bieber). Bei der Oxydation mit saurem chromsaurem Kalium und Schwefelsäure wird die o-Toluylsäure völlig zu Kohlensäure und Wasser verbrannt (Fittig und Bieber; Jannasch). Dagegen gelingt die Umwandlung der in ihr enthaltenen Methylgruppe in die Carboxylgruppe, wenn man statt Chromsäure Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung (Weith¹) oder verdünnte Salpetersäure (Piccard) anwendet, in beiden Fällen entsteht die gewöhnliche oder o-Phthalsäure (Schmp. 182°). Concentrirte Salpetersäure verwandelt die o-Toluylsäure in eine Mononitro-o-toluylsäure (Fittig und Bieber).

Salze und Aether. Calciumsalz: $(C_6H_7O_2)_2Ca + 2H_2O$, kleine, in Wasser leicht lösliche Nadeln, schwer löslich in Alkohol (Fittig und Bieber); Baryumsalz: $(C_6H_7O_2)_2Ba + 3\frac{1}{2}H_2O$, in Wasser leicht lösliche Nadeln; Kupfersalz, grüner Niederschlag; Silbersalz, Nadeln (P. Bredt²). Der Aethyläther: $C_6H_4 \begin{matrix} [1]COOC_2H_5 \\ [2]CH_3 \end{matrix}$, ist eine farblose Flüssigkeit, die nach Bredt bei 223—225°, nach Ador und Rilliet³) bei 219,5 (Bar. 713 mm) siedet und bei —10° nicht erstarrt.

o-Toluylsäure-chlorid, o-Toluylchlorid: $C_6H_4 \begin{matrix} [1]COCl \\ [2]CH_3 \end{matrix}$. Das von Ador und Rilliet dargestellte Chlorid der o-Toluylsäure siedet bei 211° (bei 733 mm Quecksilberdruck), mit Aluminiumchlorid und Benzol behandelt geht es in o-Tolyl-phenylketon über.

o-Toluylsäure-amid, o-Toluylamid: $C_6H_4 \begin{matrix} [1]CONH_2 \\ [2]CH_3 \end{matrix}$. Erhitzt man das Nitril der Toluylsäure drei bis vier Stunden mit alkoholischem Kalihydrat auf 130°, so wird dasselbe zum geringsten Theil in das Kaliumsalz der Säure übergeführt. Es hinterbleibt nach dem Verdampfen des Alkohols ein braunes, krystallinisch erstarrendes Oel, in dem das o-Toluylamid vorliegt. Durch Umkrystallisiren dieses in seinen Eigenschaften dem Benzamid (§. 461) sehr nahe stehenden Körpers aus siedendem Wasser erhält man feine, lange, seidenglänzende Nadeln, die in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich sind und bei 138° schmelzen. Mit

¹) Berl. Ber. (1874) 7, 1057.

²) Inaug.-Dissert., Tübingen 1875; vergl. Städel's Jahresh. (1875) 3, 301.

³) Berl. Ber. (1879) 12, 2301.

concentrirter Salzsäure auf 180° erhitzt, geht das Amid in die o-Toluylsäure über (Weith¹).

o-Toluonitril, o-Methyl-benzonitril: $C_6H_4 \begin{Bmatrix} [1]CN \\ [2]CH_3 \end{Bmatrix}$. Die Bildung dieses Cyanides bewirkten bereits Fittig und Ramsay²), indem sie o-toluol-sulfosaures Kalium und Cyankalium destillirten, allein sie verseiften das Reactionsproduct sofort, ohne sich mit der Reindarstellung des Nitrils aufzuhalten. Weith³) dagegen gewann den Körper als Mittelglied einer Reihe von Reactionen, die von dem o-Toluidin zur o-Toluylsäure in analoger Weise wie vom Anilin zu der Benzoesäure (§. 434, 4 g; §. 435, 498) führen. Das o-Toluidin wird nämlich in das Senföl verwandelt, dieses mit Kupferstaub erhitzt, und das zunächst gebildete Isonitril durch einstündiges Erhitzen im Oelbad unter Rückfluss in das o-Toluonitril übergeführt. Als Nebenproduct bildet sich bei dieser Reaction ein hochsiedender, in feinen Nadeln krystallisirender Körper. Das reine o-Toluonitril ist eine farblose, stark lichtbrechende, bei $203-204^{\circ}$ (corr.) constant siedende Flüssigkeit. Durch Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 130° geht es in o-Toluylsäureamid, durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf $180-200^{\circ}$ in o-Toluylsäure über.

620. Substituirte o-Toluylsäuren. Die Theorie lässt zwei Kategorieen substituirter o-Toluylsäuren voraussehen, solche, bei denen die Wasserstoffatome der Methylgruppe und solche, bei denen die Wasserstoffatome des Benzolrestes substituirt sind. Die erste Kategorie von Substanzen wird dem in diesem Werk eingehaltenen System nach später abgehandelt bei den Verbindungen mit zwei Seitenketten, deren beide endständigen Kohlenstoffatome Veränderungen erlitten haben. Zu der zweiten Art, die hier besprochen wird, gehört nur eine bis jetzt bekannt gewordene Verbindung, eine der vier denkbaren Mononitro-o-toluylsäuren.

Mononitro-o-toluylsäure: $C_6H_3(NO_2) \begin{Bmatrix} [1]COOH \\ [2]CH_3 \end{Bmatrix}$, entsteht nach Fittig und Bieber⁴) beim Erwärmen von o-Toluylsäure mit concentrirter Salpetersäure. Die Säure ist in kaltem Wasser wenig, in heissem ziemlich leicht löslich und krystallisirt in farblosen, bei 145° schmelzenden Nadeln. Die Stellung der NO_2 -Gruppe ist noch nicht experimentell bestimmt.

Calciumsalz: $[C_6H_3(NO_2)O_2]_2Ca + 2H_2O$, leicht löslich, krystallisirt in feinen Nadeln (Fittig und Ramsay. Baryumsalz: $[C_6H_3(NO_2)O_2]_2Ba + 3H_2O$, Nadeln. Silbersalz, weisser Niederschlag (Bredt⁵).

Aethyläther: $C_7H_6(NO_2).CO_2C_2H_5$, farblose, etwa bei 300° siedende Flüssigkeit, die bei niederer Temperatur krystallinisch erstarrt (Bredt⁵).

1) Berl. Ber. (1873) 6, 420.

2) Ann. Ch. (1873) 168, 246.

3) Berl. Ber. (1873) 6, 419.

4) Ann. Ch. (1870) 156, 244.

5) Inaug.-Dissert., Tübingen 1875. Städel's Jahresb. (1875) 3, 301.

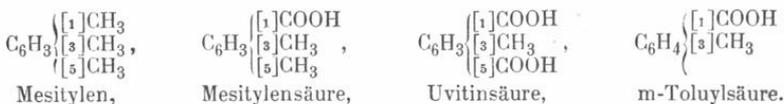
Meta-toluylsäure.

621.

m-Toluylsäure, m-Methylphenyl-ameisensäure¹⁾: $C_6H_4 \begin{Bmatrix} [1]COOH \\ [3]CH_3 \end{Bmatrix}$.

Bei der Oxydation des Steinkohlentheerxylols, das bekanntlich gewöhnlich grossentheils aus m-Xylol besteht, mit verdünnter Salpetersäure (1 Volum Salpetersäure und 3 Volum Wasser) erhielt Ahrens zuerst ein niedrig schmelzendes Säuregemisch (Schmp. 72—76°), das er nicht direct zu zerlegen vermochte. Er führte dasselbe in monobromte Producte über und reducirte die bei 205—206° schmelzende Monobrom-m-toluylsäure mit Natrium-amalgam, wodurch er eine bei 90—93° schmelzende Säure gewann. Etwas später, aber unabhängig von Ahrens fand Tawildarow die Isotoluylsäure gleichfalls bei der Oxydation des rohen Xylols mit Salpetersäure. Auch mit Kaliumpermanganat geht m-Xylol in m-Toluylsäure über (H. Schrötter²⁾). Völlig rein erhielt v. Richter die m-Toluylsäure durch Umwandlung des bei 45° schmelzenden p-Brom-o-nitrotoluols in das Nitril einer Brom-m-toluylsäure, durch deren Reduction mit Natriumamalgam die bromfreie Säure gewonnen wird. Böttlinger und Ramsay zeigten, dass bei der Destillation des Kalksalzes der bei der Oxydation des Mesitylens als zweites Oxydationsproduct entstehenden Uvitinsäure mit Kalkhydrat im Bleibad m-Toluylsäure resultirt. Weith und Al. Landolt stellten die m-Toluylsäure durch Erhitzen des bei der Destillation von m-Toluylsenföhl über Kupfer erhaltenen Nitrils mit concentrirter Salzsäure auf 180—200° dar.

Besonders wichtig ist die Bildung der m-Toluylsäure aus Uvitinsäure, wodurch die relative Stellung der Methylgruppe zur Carboxylgruppe festgestellt und eine der sicheren Grundlagen für die Ortsbestimmungen der substituierenden Gruppen in Benzoldderivaten gewonnen wurde. Folgende Formeln versinnlichen den Zusammenhang der m-Toluylsäure mit Mesitylen, dessen Constitution, als symmetrisches Trimethylbenzol, experimentell von Ladenburg³⁾ bewiesen worden ist:

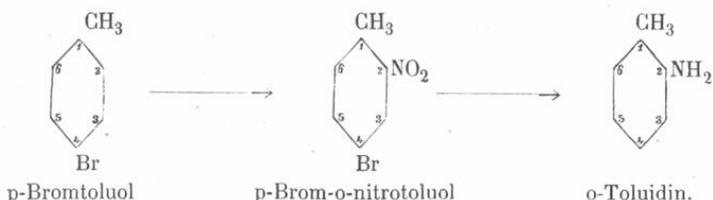


Zu der Ueberführung des bei 45° schmelzenden Nitro-bromtoluols in m-Toluylsäure ist Folgendes zu bemerken. Das bei 45° schmelzende Nitro-bromtoluol geht bei der Reduction in o-Toluidin über, während es aus p-Bromtoluol durch Nitriren erhalten wird, es hat daher folgende Constitution:

¹⁾ Ahrens, Zeitschr. f. Ch. (1869) N. F. 5, 106. Tawildarow, Berl. Ber. (1871) 4, 410; Zeitschr. f. Ch. (1870) N. F. 6, 418. v. Richter, Berl. Ber. (1872) 5, 424. Böttlinger und Ramsay, Ann. Ch. (1873) 168, 257. Weith und Al. Landolt, Berl. Ber. (1875) 8, 719.

²⁾ Privatmittheilung.

³⁾ Ladenburg, Ann. Ch. (1875) 179, 163.



Beim Erhitzen mit alkoholischem Cyankalium auf 220° liefert es das Nitril einer gebromten Toluylsäure, die bei der Reduction mit Natriumamalgam in *m*-Toluylsäure übergeht, bei der also die COOH-Gruppe, die anstatt der in Ortho-Stellung befindlichen NO_2 -Gruppe des *p*-Brom-o-nitrotoluols eingetreten ist, die *m*-Stellung einnimmt:



Eine analoge Wanderung der Cyangruppe findet, wie §. 504 erwähnt wurde, bei der Einwirkung von Cyankalium auf halogensubstituierte Nitrobenzole statt. In der dort citirten Abhandlung versucht v. Richter den Mechanismus dieser auffallenden Reaction zu interpretiren.

Darstellung. Brückner¹⁾ empfiehlt durch vorhergegangenes Kochen mit verdünnter Salpetersäure gereinigtes *m*-Xylol in Portionen von 5–10 grm mit verdünnter Salpetersäure (1 Vol. Säure auf 2 Vol. Wasser) in geschlossenen Röhren ein oder zwei Tage auf 130 – 150° zu erhitzen und mit Wasserdampf die *m*-Toluylsäure von den Nebenproducten zu trennen.

Eigenschaften und Umwandlungen. Die *m*-Toluylsäure bildet aus Wasser, in dem sie sich leichter als die Ortho- und Para-säure löst, krystallisirt feine farblose Nadeln, die bei 108 – 109° schmelzen und sich sublimiren lassen. Mit Wasserdampf ist die Säure leicht flüchtig (v. Richter; Böttinger und Ramsay). Durch Oxydation mit saurem chromsaurem Kalium und Schwefelsäure geht die *m*-Toluylsäure in die Isophthalsäure über.

Salze und Aether. Silbersalz: $\text{C}_7\text{H}_7.\text{COOAg}$, kleine, breite, glänzende, farblose Nadeln, die in heissem Wasser mässig, in kaltem nur wenig löslich sind (Weith und Al. Landolt). Calciumsalz: $(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{Ca} + 3\text{H}_2\text{O}$ (Böttinger und Ramsay), grosse Büschel von glänzenden, spießförmigen Krystallen, welche dem aus Wasser krystallisirten benzoësauren Kalk sehr ähnlich sehen. Baryumsalz: $(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$, glänzende Blättchen.

m-Toluylsäure-äthyläther: $\text{C}_7\text{H}_7.\text{CO.OC}_2\text{H}_5$, ist eine farblose Flüssigkeit, die bei $224,5$ – $226,5$ siedet.

m-Toluylsäure-chlorid: $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{Bmatrix} [1]\text{COCl} \\ [3]\text{CH}_3 \end{Bmatrix}$, entsteht durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Säure. Es siedet bei 218° (724mm) und liefert mit Benzol, unter dem Einfluss von Aluminiumchlorid, das

¹⁾ Berl. Ber. (1876) 9, 405.

m-Tolyl-phenyl-keton, welches im Anschluss an das m-Tolyl-phenyl-methan beschrieben werden soll (Ador und Rilliet¹⁾.

m-Tolursäure lag wahrscheinlich in der von Schultzen und Naunyn²⁾ im Harn nach dem Genuss von Xylol beobachteten Säure vor. Sie bildete farblose, in Alkohol, Aether und Alkalien lösliche Tropfen, die nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnten.

Silbersalz, schwer löslich in Wasser, scheidet sich aus der heissen Lösung in krystallinischen Körnern ab. Baryumsalz konnte nicht krystallisirt erhalten werden. Zinksalz: $[C_{10}H_{10}NO_3]_2Zn + 4H_2O$, weisse, silberglänzende Blättchen. Kupfersalz: $[C_{10}H_{10}NO_3]_2Cu + 6H_2O$, kleine blaugrüne Drusen mikroskopischer, stern- oder garbenförmig gruppirter Nadeln.

m-Toluonitril. Dieser Körper entsteht analog dem o-Toluonitril (§. 619), wenn m-Tolylsenfö: $C_6H_4 \begin{cases} [1]NCS \\ [3]CH_3 \end{cases}$, mit überschüssigem, frisch reducirtem Kupferpulver im Oelbad auf 200–230° erhitzt wird. Neben dem Nitril wurde eine kleine Menge eines in Nadeln krystallisirenden Körpers beobachtet. In völlig reinem Zustand ist das m-Toluonitril noch nicht dargestellt worden, es besitzt einen bittermandelölartigen Geruch und geht beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 180–200° in m-Toluylsäure über (Weith und Al. Landolt).

Chlor-m-toluylsäuren.

622.

Es sind bis jetzt keine Säuren bekannt geworden, die man mit voller Gewissheit als gechlorte m-Toluylsäuren ansehen dürfte.

Von Vollrath und von Hollemann sind durch Oxydation des aus Steinkohlen-theerxylo dargestelltten Mono- und Dichlorxylois zwei gechlorte Toluylsäuren erhalten worden, die wohl als gechlorte m-Toluylsäuren aufzufassen sind und zwar aus folgenden Gründen. Das Ausgangsmaterial war nicht nur kein reines p-Xylol, sondern bestand, wie spätere Untersuchungen gezeigt haben, sehr wahrscheinlich vorzugsweise aus m-Xylol. Die durch Chlorirung des Xylogemenges gewonnenen Producte sind Flüssigkeiten, die, selbst wenn sie einen annähernd constanten Siedepunkt zeigten, Gemenge von Isomeren sein konnten. Dass durch Oxydation des Toluylchlorids aus diesem Xylol gewöhnliche Toluylsäure erhalten wurde, beweist nicht allzu viel für die Natur dieses Xylois, denn die p-Toluylsäure wird aus dem Gemenge der Isomeren am leichtesten rein erhalten, da sie als die unlöslichste in der Säureausscheidung vorherrschen kann, selbst wenn die Paraverbindungen in den zur Oxydation gelangten Xylolderivaten in den Hintergrund traten. Als weiteres Argument kommt noch hinzu, dass aus dem Monochlor-p-xylo durch die von Vollrath angewandte Oxydationsmethode nach den beim Brom-p-xylo gemachten Erfahrungen offenbar die durch Oxydation des Chlorcymols erhaltene m-Chlor-p-toluylsäure entstehen müsste, die allen Angaben nach von der Vollrath'schen Chlor-toluylsäure verschieden ist. Der positive Beweis, dass die Vollrath'sche Mono- und die Hollemann'sche Dichlortoluylsäure substituirte m-Toluylsäuren sind, die Reduction zu den entsprechenden halogenfreien Toluylsäuren, ist noch nicht erbracht, trotzdem

¹⁾ Berl. Ber. (1879) **12**, 2300.

²⁾ Zeitschr. f. Ch. (1868) N. F. **4**, 29.

sind die beiden Chlortoluylsäuren im Anschluss an die m-Toluylsäuren abgehandelt, unter den von Vollrath und von Hollemann für dieselben gewählten Namen.

Para-chlortoluylsäure¹⁾ (Chlor-m-toluylsäure): $C_6H_3Cl \begin{matrix} (COOH \\ CH_3 \end{matrix}$, von Vollrath durch Oxydation des bei 183—184° siedenden Monochlorxylois mit saurem chromsaurem Kalium und Schwefelsäure erhalten. Die bei 203° schmelzende Säure ist in Wasser sehr schwer löslich.

Salze und Aether. Calciumsalz: $[C_6H_3ClO_2]_2Ca + 3H_2O$, feine, in Wasser leicht lösliche Nadeln. Baryumsalz: $[C_6H_3ClO_2]_2Ba + 3H_2O$, kleine, glänzende, in Wasser leicht lösliche Nadeln. Aethyläther: $C_7H_6Cl.CO_2C_2H_5$, farblose, schwere, angenehm riechende Flüssigkeit. Sdp. 260—265°.

Para-dichlortoluylsäure²⁾ (Dichlor-m-toluylsäure): $C_6H_2Cl_2 \begin{matrix} (COOH \\ CH_3 \end{matrix}$, aus Dichlorxylois (Sdp. 222°) dargestellt. Diese so erhaltene Säure ist in Wasser schwer, aber leichter als die Para-chlortoluylsäure löslich. In Alkohol ist sie sehr leicht löslich, diese Lösung bildet mit wenig Wasser eine der Kieselsäure ähnliche Gallerte. Schmp. 160—161°.

Salze. Silbersalz: $C_6H_2Cl_2O_2.Ag$, weisser, in Wasser wenig löslicher Niederschlag, der sich am Lichte violett färbt.

623. Brom-m-toluylsäuren.

Monobromsubstituirte m-Toluylsäuren sind von den vier theoretisch möglichen zwei bekannt, die beide durch Reduction in die m-Toluylsäure übergeführt sind. Die eine ist die durch v. Richter aus p-Brom-o-nitrotoluol erhaltene, nicht genauer charakterisirte Säure, die andere die von Ahrens, durch Oxydation von Bromxylois (aus Steinkohlentheerxylois) dargestellte, bei 205° bis 206° schmelzende Verbindung, bei welcher die Stellung des Bromatoms noch nicht experimentell nachgewiesen ist.

Im Anschluss an diese beiden Säuren muss noch eine Monobromtoluylsäure abgehandelt werden, die von Ahrens neben der bei 205—206° schmelzenden Brom-m-toluylsäure beobachtet wurde und dem verwendeten Rohmaterial nach vom m-Xylois abstammen könnte, die aber nicht zu der ihr entsprechenden bromfreien Säure reducirt worden ist.

Ferner wird eine vom Dibromxylois (aus Steinkohlentheerxylois) sich ableitende Dibromtoluylsäure, am wahrscheinlichsten also eine substituirte m-Toluylsäure, gleichfalls hier zu besprechen sein.

Die drei Brom-m-toluylsäuren werden als α -, β - und γ -Bromtoluylsäure bezeichnet, die Dibromtoluylsäure unter dem von Ahrens gewählten Namen „Paradibromtoluylsäure“ aufgeführt werden.

α -Brom-m-toluylsäure. Diese Säure erhielt v. Richter³⁾ durch Verseifen eines Cyanides, welches bei der Einwirkung von alkoholischem Cyankalium auf das bei 45° schmelzende p-Brom-o-nitrotoluol gewonnen wurde. Die einzige Angabe v. Richter's über diese Säure ist der Uebergang derselben bei der Einwirkung von Natriumamalgam in m-Toluylsäure. Der

¹⁾ Vollrath, Ann. Ch. (1867) **144**, 261.

²⁾ Hollemann, Ann. Ch. (1867) **144**, 268.

³⁾ Berl. Ber. (1872) **5**, 424.

ganze Cyclus von Reactionen, der vom p-Brom-o-nitrotoluol zur m-Toluylsäure führt, ist bei dieser genauer besprochen worden (§. 621).

β -Brom-m-toluylsäure (Para-bromtoluylsäure): $C_6H_3Br \begin{Bmatrix} [1]COOH \\ [3]CH_3 \end{Bmatrix}$, bildet sich nach Ahrens¹⁾ sowohl bei der Oxydation von reinem MonobromxyloI, als auch bei der Oxydation des bei 200—208° siedenden MonobromxyloIs mit Chromsäure; in letzterem Falle entsteht gleichzeitig die isomere γ -Säure. Sie lassen sich durch die Calciumsalze trennen, indem das der β -Säure leicht, das der γ -Säure schwer löslich ist. Die β -Bromsäure, von Ahrens als Para-bromtoluylsäure bezeichnet, scheidet sich aus der alkoholischen Lösung als krystallinisches, bei 205—206° schmelzendes Pulver ab, das in Wasser selbst in siedendem und in kaltem Alkohol sehr wenig, in heissem Alkohol ziemlich leicht löslich ist. Beim Behandeln mit Natriumamalgam geht die Para-bromtoluylsäure in m-Toluylsäure über, die auf diesem Wege von Ahrens entdeckt wurde. Durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure entsteht die Nitro-para-bromtoluylsäure.

Salze und Aether. Silbersalz: $C_8H_6BrO_2.Ag$, flockiger, in Wasser unlöslicher, am Licht sich färbender Niederschlag. Calciumsalz: $[C_8H_6BrO_2]_2Ca + 3H_2O$, krystallisirt in langen, baumförmig verästelten Nadeln. Baryumsalz: $[C_8H_6BrO_2]_2Ba + 4H_2O$, lange, farblose Nadeln, in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem leichter löslich. Aethyläther: $C_7H_6Br.CO_2.C_2H_5$, farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, die bei 270—275° ohne Zersetzung siedet und bei — 5° krystallinisch erstarrt.

γ -Bromtoluylsäure. Die Bildung dieser bei 185—190° schmelzenden Säure wurde neben der β -Säure von Ahrens²⁾ bei der Oxydation des bei 200—208° siedenden BromxyloIs beobachtet, von der sie durch die grössere Löslichkeit ihres Calciumsalzes getrennt wird.

Calciumsalz der γ -Bromtoluylsäure: $[C_8H_6BrO_2]_2Ca + 8H_2O$, kleine Nadeln.

Para-dibromtoluylsäure (Dibrom-m-toluylsäure³⁾): $C_6H_2Br_2 \begin{Bmatrix} COOH \\ CH_3 \end{Bmatrix}$, entsteht durch Oxydation des bei 69° schmelzenden, bei 255—256° siedenden DibromxyloIs mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure. Die Dibromtoluylsäure krystallisirt aus verdünntem Alkohol in mikroskopischen Nadeln, die bei 185—186° schmelzen. Sie ist in kaltem Wasser unlöslich, in siedendem Wasser und kaltem Alkohol wenig, in heissem Alkohol leicht löslich.

Salze. Silbersalz: $C_8H_3Br_2O_2.Ag$, amorpher, in Wasser unlöslicher Niederschlag. Baryumsalz: $[C_8H_3Br_2O_2]_2Ba + 9H_2O$, lange, seidenglänzende, in Wasser leicht lösliche Nadeln.

Nitro-m-toluylsäuren.

624.

α -Nitro-m-toluylsäure: $C_6H_3(NO_2) \begin{Bmatrix} [1]COOH \\ [3]CH_3 \end{Bmatrix}$. Zur Darstellung

¹⁾ Ann. Ch. (1868) **147**, 32. Zeitschr. f. Ch. (1869) N. F. **5**, 106.

²⁾ Zeitschr. f. Ch. (1869) N. F. **5**, 106.

³⁾ Ann. Ch. (1868) **147**, 36.

dieser Säure oxydirten Beilstein und Kreuzler¹⁾ je 20 grm Nitroxylol mit 40 grm saurem chromsaurem Kalium und 55 grm Schwefelsäure, die mit dem doppelten Volum Wasser verdünnt wurde. Nach sechs bis acht Stunden filtrirt man nach dem Erkalten und extrahirt die zähe grüne Masse mit überschüssiger Sodalösung unter Erwärmung. Die mehrere Mal aus dem Kalksalz wieder gefällte Säure schmilzt bei 211°, sublimirt in irisirenden Blättchen, oder langen, glänzenden Nadeln und löst sich sowohl in kaltem als in siedendem Wasser nur sehr wenig. Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure geht die α -Nitro-m-toluylsäure in die entsprechende, bei 167° schmelzende Amidosäure über.

Salze. Ammonsalz: $C_7H_6(NO_2)COONH_4 + 2H_2O$, bleibt beim Verdunsten seiner Lösung als strahlig krystallinische Masse zurück. Natriumsalz, sehr leicht löslich, efflorescirt stark. Magnesiumsalz: $[C_7H_6(NO_2)COO]_2Mg + 7H_2O$, sehr leicht löslich, efflorescirt stark. Baryumsalz: $[C_7H_6(NO_2)COO]_2Ba + 4H_2O$, feine, verfilzte, seideglänzende Nadeln, die sich leicht in Wasser lösen. Calciumsalz: $[C_7H_6(NO_2)COO]_2Ca + 2H_2O$, wird in zu Sternen vereinigten, langen, glänzenden, gelblichen Prismen erhalten, in kaltem Wasser schwer löslich. Das Bleisalz bildet einen voluminösen, käsigen, das Silbersalz einen durchscheinend gelatinösen Niederschlag.

α -Nitro-m-toluylsäure-äthyläther $C_6H_3(NO_2)\left\{\begin{smallmatrix} [1]COOC_2H_5 \\ [3]CH_3 \end{smallmatrix}\right.$, farblose, seideglänzende, geruchlose Nadeln oder schön ausgebildete Prismen, die sich in kaltem Alkohol wenig, leicht in heissem Alkohol lösen. Schmp. 55°. Er ist unzersetzt flüchtig.

α -Nitro-m-toluylsäure-amid: $C_6H_3(NO_2)\left\{\begin{smallmatrix} [1]CO.NH_2 \\ [3]CH_3 \end{smallmatrix}\right.$. Man lässt PCl_5 im Verhältniss gleicher Molecüle auf die Nitrosäure einwirken, destillirt bis 130° ab und giesst den Rückstand in gut gekühltes Ammoniak. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhält man das reine Amid in fast farblosen, perlmutterglänzenden Blättchen oder ausgebildeten Prismen. Es schmilzt bei 151° und ist in kaltem Wasser schwer löslich, etwas leichter in heissem. Beim Kochen mit überschüssigem Schwefelammonium geht es in das Amid der α -Amido-m-toluylsäure über.

α -Nitro-m-toluonitril: $C_6H_3(NO_2)\left\{\begin{smallmatrix} [1]CN \\ [3]CH_3 \end{smallmatrix}\right.$. Aus dem vorher beschriebenen Amid gewinnt man das Nitril durch Erhitzen von 3 Theilen Amid mit 4 Theilen PCl_5 . Nach dem Abdestilliren des Phosphoroxchlorids wäscht man mit Natronlauge und reinigt das Nitril durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Wasser. Aus Wasser erhält man es als Haufwerk feiner weisser Nadeln, aus Alkohol in langen dünnen Prismen. Es schmilzt bei 80° und ist mit Wasserdampf unter Verbreitung eines aromatischen Geruches flüchtig.

Durch Behandeln einer alkoholischen Lösung des Nitrils mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff resultirte statt des erwarteten Nitrils der entsprechenden Amidosäure ein in siedendem Wasser schwer löslicher Körper, der von Salzsäure aufgenommen wird. Er schmilzt bei 90°, besitzt die Formel: $C_8H_{10}N_2O$, und ist vielleicht ein Hydrat des α -Amido-m-toluonitrils.

¹⁾ Ann. Ch. (1867) 144, 168. Zeitschr. f. Ch. (1866) N. F. 2, 370.

Zwei weitere Nitro-m-toluylsäuren beobachtete Ahrens¹⁾ bei der Oxydation von mit p-Toluylsäure etwas verunreinigter m-Toluylsäure. Die beiden Säuren entstehen neben der bei 189° schmelzenden Nitro-p-toluylsäure, von der sie durch die Leichtlöslichkeit ihrer Calciumsalze getrennt werden. Die aus Alkohol wiederholt umkrystallisirten Säuren lassen sich mechanisch trennen, da ihre Krystalle verschieden sind. Die Beschreibung lässt keinen sicheren Schluss zu, ob eine der Nitrosäuren mit der bei 211° schmelzenden α -Nitro-m-toluylsäure identisch ist, daher sollen sie als β - und γ -Nitro-m-toluylsäure aufgeführt werden.

β -Nitro-m-toluylsäure, derbe, monokline, wasserklare Prismen, die bei 220° schmelzen.

γ -Nitro-m-toluylsäure, haarfeine, farblose, lange Nadeln, die bei 217—218° schmelzen.

Nitro- β -bromtoluylsäure (Nitro-para-bromtoluylsäure): $C_7H_5Br(NO_2)$. CO_2H , wurde von Ahrens²⁾ aus der bei 205—206° schmelzenden, von ihm als Para-bromtoluylsäure bezeichneten Verbindung durch gelindes Erwärmen mit rauchender Salpetersäure erhalten. Die aus Alkohol umkrystallisirte Säure bildet kleine, farblose Krystalle, die bei 175—176° schmelzen und in Wasser, sowie namentlich in Alkohol leichter löslich sind als die Para-bromtoluylsäure selbst.

Salze. Calciumsalz: $[C_6H_5(NO_2).Br.C_2]_2Ca + 3H_2O$, kleine, warzenförmige Aggregate. Baryumsalz: $[C_6H_5(NO_2).Br.C_2]_2Ba + 3H_2O$, lange, farblose, in Wasser leicht lösliche Nadeln.

Amido-m-toluylsäuren.

625.

Von den vier der Theorie nach möglichen Modificationen ist erst eine mit Sicherheit bekannt.

α -Monoamido-m-toluylsäure: $C_6H_5(NH_2) \left\{ \begin{array}{l} [1]COOH \\ [3]CH_3 \end{array} \right.$, wurde von Beilstein und Kreuzler³⁾ erhalten, als sie einen Theil der bei 211° schmelzenden Nitro-m-toluylsäure und zwei Theile Zinn mit concentrirter Salzsäure behandelten. Ohne dass sich ein Zinn doppelsalz bildet, scheidet sich die salzsaure Amido-m-toluylsäure in grossen Krystallen ab. Man löst die Krystalle in Ammoniak, versetzt [mit überschüssiger Essigsäure und krystallisirt den voluminösen, bald krystallinisch werdenden Niederschlag der freien Säure einmal aus Wasser um. Bei rascher Ausscheidung erhält man lange, glänzende, fast farblose Nadeln, die lebhaft irisiren, bei langsamer Ausscheidung kurze, dicke, anscheinend rhomboëdrische Krystalle. Die Säure schmilzt bei 167°; sie ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich. Beim Behandeln mit salpetriger Säure geht sie in eine Diazverbindung über.

Salze. Baryumsalz: $[C_7H_6(NH_2)CO_2]_2Ba + 10H_2O$, grosse, vollkommen durchsichtige Tafeln, die 8 Mol. H_2O im Exsiccator und $2H_2O$ erst bei 100° verlieren.

¹⁾ Zeitschr. f. Ch. (1869) N. F. 5, 105.

²⁾ Ann. Ch. (1868) 147, 34.

³⁾ Ann. Ch. (1867) 144, 177. Zeitschr. f. Ch. (1866) N. F. 2, 371.

Salzsaure Amidosäure: $C_6H_3 \begin{matrix} \{1\}COOH \\ \{3\}CH_3 \\ \{2\}NH_2 \cdot HCl \end{matrix}$, grosse, gut ausgebildete Kry-

stalle, die in Wasser leicht, in verdünnter Salzsäure schwer löslich sind. Diese Doppelverbindung entsteht auch, wenn man, um den Aethyläther darzustellen, Salzsäure in die alkoholische Lösung der Amidosäure leitet. Salpetersaure Amidosäure: $C_8H_6O_2.NH_2.NO_3H$, grosse, in Wasser leicht lösliche Prismen. Schwefelsaure Amidosäure: $[C_8H_6O_2.NH_2]_2.SO_4H_2 + 2H_2O$, lange, farblose, glänzende Prismen, die über Schwefelsäure kein Wasser verlieren. Die Verbindung ist in heissem Wasser leicht, in kaltem sehr schwer löslich

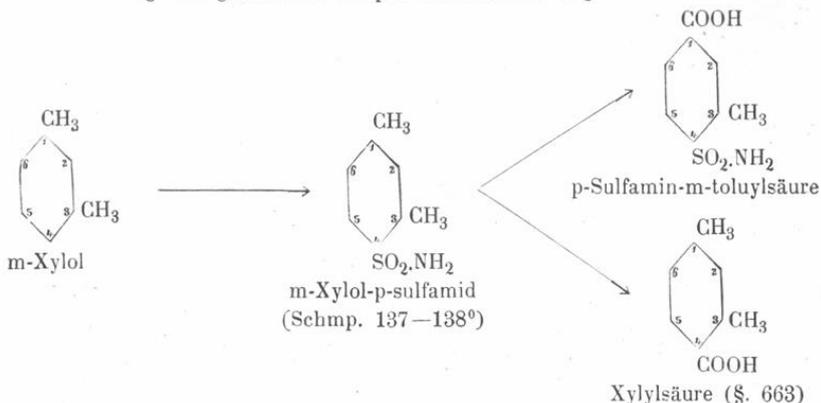
α -Amido-m-toluylsäure-amid: $C_6H_3 \begin{matrix} \{1\}CONH_2 \\ \{3\}CH_3 \\ \{2\}NH_2 \end{matrix}$. Aus der entsprechenden

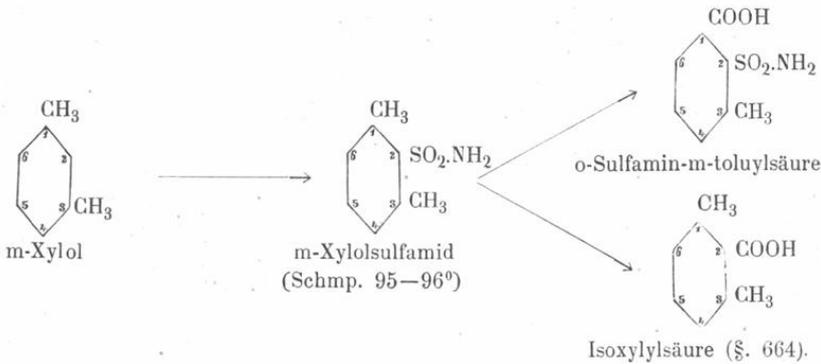
Nitroverbindung wird dieses Amid durch Kochen der concentrirten wässrigen Lösung mit überschüssigem Schwefelammonium erhalten. Das Amid ist nur in kaltem Wasser wenig löslich, schon in lauwarmem löst es sich reichlich. Aus der heiss gesättigten Lösung scheidet es sich stets flüssig ab und erstarrt erst nach einiger Zeit. Die wasserfreie Verbindung schmilzt bei 115° . Durch Kochen mit Kali zerfällt das Amid in Ammoniak und amido-m-toluylsaures Kalium.

α -Diazo-m-toluylsäure ist wohl der nicht genauer untersuchte orange-gelbe Niederschlag, der sich auf Zusatz einer alkoholischen Lösung von salpetriger Säure zu einer alkoholischen Lösung der α -Amido-m-toluylsäure abscheidet. In diesem Niederschlag befindet sich noch ein Körper, wahrscheinlich eine Nitro-oxy-m-toluylsäure. Beim Kochen der Diazoverbindung mit concentrirter Salzsäure entsteht eine bei 203° schmelzende Chlor-m-toluylsäure, beim Kochen mit Wasser eine entsprechende Oxy-m-toluylsäure.

626. Sulfo-m-toluylsäuren.

Von der m-Toluylsäure sich ableitende Sulfosäuren sind in freiem Zustand nicht bekannt. Die Versuche von Remsen, von Iles und Remsen und von Jacobsen haben dagegen zwei Amide solcher Sulfosäuren kennen gelehrt, bei denen der Hydroxylrest der Sulfo-Gruppe durch den Ammoniakrest ersetzt ist. Diese beiden Sulfamin-m-toluylsäuren entstehen durch Oxydation der entsprechenden m-Xylol-sulfamide, die sich in Xylylsäure und die Isoxylylsäure überführen lassen. Den Zusammenhang der genannten Körper versinnlicht folgendes Formelschema:





p-Sulfamin-m-toluylsäure: $\text{C}_6\text{H}_3 \left\{ \begin{array}{l} [1] \text{COOH} \\ [3] \text{CH}_3 \\ [4] \text{SO}_2\text{NH}_2 \end{array} \right.$. Diese Verbindung

entsteht durch Oxydation des bei 137–138° schmelzenden m-Xyloisulfamids mit saurem chromsaurem Kalium und Schwefelsäure (Iles und Remsen¹⁾, Jacobsen²⁾. Sie krystallisiert aus Wasser in langen, spröden, bei 254° schmelzenden Nadeln ohne Krystallwasser. In 100 Theilen Wasser von 15° lösen sich nicht ganz 2 Theile der Säure, in heissem Wasser ist sie reichlich, dagegen ziemlich schwer in Alkohol und Aether löslich.

m-Toluylsäure durch Erhitzen mit Salzsäure aus der Sulfamin-m-toluylsäure zu erhalten misslang. Durch Schmelzen mit Kalihydrat geht sie in die bei 174–175° schmelzende p-Oxy-m-toluylsäure, durch weitere Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung in das Kaliumsalz der Sulfaminisoptalsäure über. Die Behauptung Remsens, dass sich bei Abwesenheit von überschüssigem Kalihydrat bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Sulfo-iso-phthalsäure bilde, wird von Jacobsen bestritten.

Die Bildung von p-Oxy-m-toluylsäure: $\text{C}_6\text{H}_3 \left\{ \begin{array}{l} [1] \text{COOH} \\ [3] \text{CH}_3 \\ [4] \text{OH} \end{array} \right.$, aus der p-Sulfamin-

m-toluylsäure ist für die Constitution der letzteren beweisend und zeigt, dass bei der Einwirkung der Chromsäure auf m-Xyloisulfamid diejenige Methyl-Gruppe, neben der die Sulfamin-Gruppe sich befindet, durch die erstere vor der Oxydation geschützt war.

Salze. Natriumsalz, leicht löslich in Wasser, krystallisiert in zarten Nadeln. Calciumsalz: $[\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2\text{SO}_2\text{NH}_2]_2\text{Ca} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, kleine, concentrisch gruppirte, leicht lösliche Nadeln. Baryumsalz: $[\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2\text{SO}_2\text{NH}_2]_2\text{Ba} + 5\text{H}_2\text{O}$ (Iles und Remsen³⁾, + 4H₂O (Jacobsen⁴⁾), leicht löslich in Wasser, scheidet sich

¹⁾ Berl. Ber. (1877) **10**, 1042; (1878) **11**, 229, 462, 579, 889, 1326; vergl. Remsen, Berl. Ber. (1877) **10**, 1199; (1878) **11**, 465, 2087; (1880) **13**, 347. Remsen und Coale, Berl. Ber. (1879) **12**, 1436.

²⁾ Berl. Ber. (1878) **11**, 17, 895, 1529; (1879) **12**, 2318; (1880) **13**, 1554.

³⁾ Ibid. (1878) **11**, 231.

⁴⁾ Ibid. (1878) **11**, 896.

sich aus concentrirter warmer Lösung beim Erkalten als compacte, aus feinen Nadeln bestehende Masse ab, aus verdünnter Lösung in warzenförmigen Gruppen solcher Nadeln. Silbersalz: $C_7H_6SO_2NH_2CO_2Ag$, bildet, aus Wasser krystallisirt, Nadeln. Kupfersalz, feine Nadeln, beim Eindampfen seiner Lösung findet theilweise Zersetzung statt unter Abscheidung eines hellblauen, schwer löslichen Pulvers. Kobaltsalz, kleine compacte Nadeln (Iles und Remsen). Das Kaliumsalz giebt mit löslichen Salzen von Calcium, Magnesium, Zink, Mangan, Kobalt, Nickel und mit Quecksilberchlorid keine Fällung, wohl aber mit Mercurinitrat, Silbernitrat, Eisenchlorid, Kupfersulfat (Jacobsen).

o-Sulfamin-m-toluylsäure. Ueber die Entstehung einer bei 202—205° schmelzenden Säure, die sich durch Oxydation mittelst Chromsäure aus dem bei 95—96° schmelzenden m-Xylolsulfamid bildet und die er für die entsprechende Sulfamin-m-toluylsäure hält, machte Jacobsen ¹⁾ einige flüchtige Mittheilungen. Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefere sie eine bei 150—160° schmelzende Oxyssäure (1, 2, 3 Oxy-m-toluylsäure), durch Behandlung mit Kaliumpermanganat eine Sulfamin-isophthalsäure vom Schmp. 240—243°.

627.

Para-toluylsäure.

p-Toluylsäure, p-Methylphenyl-ameisensäure: $C_6H_4 \begin{matrix} ([1]COOH \\ [4]CH_3 \end{matrix}$.

Die p-Toluylsäure ist eine der am längsten bekannten aromatischen Säuren, sie wurde bereits im Jahre 1847 von Noad ²⁾ bei der Oxydation des Cymols mit Salpetersäure beobachtet. Neben der Toluylsäure tritt als Oxydationsproduct des Cymols Essigsäure auf, wovon sich Kekulé und Dittmar ³⁾ überzeugten. Im allgemeinen entsteht sie bei der Oxydation aller derjenigen Benzolkohlenwasserstoffe, die als eine Seitenkette eine Methylgruppe, als andere einen in p-Stellung befindlichen Kohlenwasserstoffrest aufweisen, einerlei wie viel Kohlenstoffatome der letztere enthält. Cymol (p-Methyl-propylbenzol), p-Aethyl-methylbenzol⁴⁾, p-Xylol⁵⁾ gehen durch andauernde Einwirkung von verdünnter Salpetersäure, letzteres auch durch Kaliumpermanganat⁶⁾ oder Chromsäurechlorid⁷⁾ in p-Toluylsäure über.

Auch aus einer Anzahl von Substanzen, die als Hydroderivate des Cymols, z. B. Terpentinöl⁸⁾, oder als Abkömmlinge solcher, z. B. Terpin⁹⁾, Anthemol¹⁰⁾ aufzufassen sind, wurde durch Einwirkung von verdünnter Salpetersäure neben anderen Oxydationsproducten p-Toluylsäure gebildet.

¹⁾ Berl. Ber. (1878) **11**, 902.

²⁾ Ann. Ch. (1847) **63**, 289.

³⁾ Ibid. (1872) **162**, 341.

⁴⁾ Jannasch und Dieckmann, Berl. Ber. (1874) **7**, 1514.

⁵⁾ Yssel de Schepper und Beilstein, Ann. Ch. (1866) **137**, 306. Zeitschr. f. Ch. (1865) N. F. **1**, 212.

⁶⁾ Berthelot, Bull. soc. chim. (1867) **7**, 134.

⁷⁾ Carstanjen, Berl. Ber. (1869) **2**, 635.

⁸⁾ Mielck, Ann. Ch. (1876) **180**, 49.

⁹⁾ C. Hempel, Ibid. (1876) **180**, 74.

¹⁰⁾ Köbig, Ibid. (1879) **195**, 106.

Zur Gewinnung keiner anderen aromatischen, einbasischen Säure der Formel: $C_nH_{2n-8}O_2$, sind die bei der Benzoëssäure beschriebenen Bildungsweisen in gleichem Umfang zur Anwendung gekommen wie bei der p-Toluylsäure, besonders deshalb, weil die Toluol-p-derivate von den möglichen drei isomeren monosubstituirten Toluolen am leichtesten zugänglich sind. Bei der nun folgenden Zusammenstellung der hierher gehörigen Reactionen muss in Betreff der detaillirten Erörterung auf das bei der Benzoëssäure (§. 435) Mitgetheilte verwiesen werden.

Die p-Toluylsäure entsteht aus dem p-Tolylaldehyd (§. 428) durch Kalihydrat neben p-Tolylalkohol (§. 405), durch Erhitzen der p-Tolursäure (vergl. d.) mit Salzsäure, aus der m-Brom-p-toluylsäure durch Einwirkung von Natriumamalgam (Landolf¹), aus der m-Sulfo-p-toluylsäure, resp. der m-Sulfamin-p-toluylsäure, durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 200° (Remsen und Iles²).

Synthetisch ist die p-Toluylsäure aus p-Bromtoluol, Natrium und Kohlensäure (Kekulé³), der p-Toluylsäure-äthyläther aus p-Bromtoluol, Natrium und Chlorkohlensäureäther (Wurtz⁴) erhalten worden. p-Toluolsulfosaures Kalium liefert mit ameisenurem Natrium verschmolzen p-Toluylsäure, wenn auch in geringer Menge (Remsen⁵).

Andere Synthesen der p-Toluylsäure beruhen auf der vorhergehenden Bildung von p-Toluylchlorid, p-Toluonitril etc., Derivaten der p-Toluylsäure, die sich nach bekannten Methoden in die Säure selbst überführen lassen. Durch allmähliches Vermischen von Chloraluminium mit einer Lösung von Chlorkohlenoxyd in Toluol können bei rechtzeitiger Unterbrechung der Reaction, die schliesslich zum p-Ditolylketon führt, durch Behandlung mit Wasser kleine Mengen p-Toluylsäure gewonnen werden. Die mit Hilfe des Aluminiumchlorids in das Toluol eingeführte COCl-Gruppe ersetzt folglich ein in Para-stellung zur Methylgruppe befindliches Wasserstoffatom (Ador und Crafts⁶). p-Toluolsulfosaures Kalium mit Cyankalium verschmolzen führt zum p-Toluonitril, das durch Verseifen mit Alkalien oder Säuren in p-Toluylsäure verwandelt wird (Merz⁷). Die Amido-gruppe im p-Toluidin kann durch die Carboxyl-gruppe ersetzt werden, wenn die Base durch Destillation mit Oxalsäure unter Bildung des Form-p-toluidids (A. W. Hofmann⁸), oder durch Darstellung von p-Tolylsenfölen und Entschwefeln des letzteren mit Kupferpulver (Weith⁹) zunächst in p-Isocyantolyl verwandelt wird, aus welchem sich durch Erhitzen das isomere p-Toluonitril bildet.

¹) Berl. Ber. (1872) **5**, 268.

²) Ibid. (1878) **11**, 230.

³) Ann. Ch. (1866) **137**, 184.

⁴) Ibid. (1870) Suppl. **7**, 127; vergl. o-Toluylsäure.

⁵) Berl. Ber. (1875) **8**, 1413.

⁶) Ibid. (1877) **10**, 2176.

⁷) Zeitschr. f. Ch. (1868) N. F. **4**, 33.

⁸) Ann. Ch. (1867) **142**, 126.

⁹) Berl. Ber. (1873) **6**, 421.

Ferner ist die p-Toluylsäure als Spaltungsproduct aromatischer Ketone beobachtet worden. Sie tritt auf beim Erhitzen von p-Tolyl-phenylketon mit Natronkalk auf 250—270° (Kollarits und Merz¹⁾), sowie bei mehrstündigem Sieden von p-Ditolylketon über geschmolzenem Aetzkali (Ador und Crafts²⁾).

Darstellung. Als Ausgangsmaterial zur Darstellung der p-Toluylsäure dient das Cymol. Kekulé und Dittmar³⁾ schlagen vor, Cymol in Quantitäten von 60 grm mit verdünnter Salpetersäure (1 Vol. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,38 auf 4 Vol. Wasser) einen oder mehrere Tage am Rückflusskühler zu erhitzen. Die nach dem Erkalten ausgeschiedene Säure wird zur Entfernung nicht oxydirten Kohlenwasserstoffs in Natronlauge gelöst und durch Behandeln mit Zinn und Salzsäure von einer geringen Menge Nitrosäure befreit. Zur Trennung von beträchtlichen Mengen gleichzeitig gebildeter Terephtalsäure behandelt man das Säuregemisch mit Aether, wodurch fast nur p-Toluylsäure in Lösung geht, während Terephtalsäure zurückbleibt. Schliesslich destillirt man die Toluylsäure mit Wasserdampf. Brückner⁴⁾ empfiehlt 1 Vol. Cymol mit 27 Vol. einer im Verhältniss von 2:7 verdünnten Salpetersäure einige Tage nahe bis zum Sieden zu erhitzen, mit Natriumcarbonat zu neutralisiren, unangegriffenes Cymol und etwa gebildete Nitrokohlenwasserstoffe durch Kochen zu verjagen und dann mit Salzsäure auszufällen. Die Toluylsäure wird, wie oben bereits auseinandergesetzt wurde, von den anderen Verunreinigungen getrennt.

Eigenschaften. Die p-Toluylsäure ist in kaltem und in siedendem Wasser weniger löslich als die Benzoësäure. Sie krystallisirt beim Erkalten der heissen wässrigen Lösung in kleinen weissen Nadeln, die sich leicht in Methylalkohol, Aethylalkohol und Aether lösen, durch Verdunsten dieser Lösungen erhält man grössere Krystalle. Sie sublimirt leicht, und zwar bei rascher Sublimation in feinen Nadeln, bei langsamer Sublimation in glänzenden Prismen. Den Schmelzpunkt der sublimirten sowohl, wie der aus Wasser krystallisirten Säure wurde bei 175—175°,5 gefunden (Kekulé⁴⁾). Der Siedepunkt liegt nach Cannizzaro⁵⁾ bei 264°, nach Fischli⁶⁾ bei 274—275° (corr.). Mit Wasserdämpfen ist die p-Toluylsäure flüchtig.

Zersetzungen und Umwandlungen. Destillirt man die p-Toluylsäure mit kaustischem Kalk oder Baryt, so zerlegt sie sich in Kohlensäure und Toluol (Noad⁷⁾). Durch weitere Oxydation mit saurem chromsaurem Kalium und Schwefelsäure geht die p-Toluylsäure in Terephtalsäure über (Yssel de Schepper und Beilstein⁸⁾); verdünnte Salpetersäure, sowie Kalium-

¹⁾ Berl. Ber. (1873) **6**, 540; vergl. Ador und Rilliet, Berl. Ber. (1879) **12**, 2299.

²⁾ Ibid. (1877) **10**, 2176.

³⁾ Ann. Ch. (1872) **162**, 339. Berl. Ber. (1870) **3**, 894.

⁴⁾ Ann. Ch. (1866) **137**, 184. Bei Cannizzaro, Ann. Ch. (1862) **124**, 253, findet sich wohl offenbar in Folge eines Druckfehlers der Schmelzpunkt der p-Toluylsäure zu 77—79° statt 177—179° angegeben.

⁵⁾ Ann. Ch. (1862) **124**, 254.

⁶⁾ Berl. Ber. (1879) **12**, 615.

⁷⁾ Ann. Ch. (1847) **63**, 292.

⁸⁾ Ibid. (1866) **137**, 308.

permanganat wirken offenbar in ähnlicher Art, da bei der Bereitung der p-Toluylsäure aus Cymol oder Xylol als Nebenproduct immer Terephtalsäure entsteht, oft in beträchtlicher Menge (Kekulé und Dittmar, Berthelot). Die p-Toluylsäure wirkt auf den thierischen Organismus nicht schädlich. A. W. Hofmann fand nach dem Genuss von p-Toluylsäure im ätherischen Extracte des Harns eine kleine Menge eines indifferenten, in kleinen, demantglänzenden Krystallen anschliessenden Körpers, von bis jetzt unaufgeklärter Natur; Kraut zeigte, dass die p-Toluylsäure im Harn in Form ihrer Glycocollverbindung der p-Tolursäure (vergl. d.) auftritt.

Lässt man bei 160–170° Bromdämpfe auf p-Toluylsäure einwirken, so wird dieselbe in der Methylgruppe substituiert. Die auf diese Weise entstehende p-Brommethyl-phenyl-ameisensäure wird erst später besprochen.

Bei der Einwirkung von Brom (Brückner), von concentrirter Salpetersäure (Fittig und Ramsay), von Schwefelsäure-anhydrid-dämpfen (Fischli) auf p-Toluylsäure entstehen immer m-substituirte p-Toluylsäuren, indem das eintretende einwerthige Atom oder die einwerthige Atomgruppe eine möglichst von der Carboxylgruppe entfernte Stelle aufsucht.

Salze¹⁾. Ammoniaksalz krystallisirt in kleinen Prismen. Natronsalz, sehr leicht löslich, konnte nicht krystallisirt erhalten werden. Kaliumsalz: $C_8H_7O_2K$, scheidet sich beim Versetzen seiner concentrirten, wässrigen Lösung mit Alkohol in feinen Nadeln ab. Silbersalz: $C_8H_7O_2Ag$, krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen Nadeln. Calciumsalz: $[C_8H_7O_2]_2Ca + 3H_2O$, krystallisirt in glänzenden, blendendweissen Krystallnadeln, die dem benzoësauren Calcium sehr ähnlich sehen. Baryumsalz konnte nicht in wohl ausgebildeten Krystallen erhalten werden. Magnesiumsalz: $[C_8H_7O_2]_2Mg$, in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. Bleisalz und Zinksalz, weisse Niederschläge, die sich beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser zu zersetzen scheinen. Kupfersalz: $[C_8H_7O_2]_2Cu$, wenig löslich in Wasser, gleicht sehr dem benzoësauren Kupfer.

Zersetzungen der Salze.

Destillirt man p-toluylsaurer Calcium für sich, so entsteht p-Ditolylketon (Fuchs); mit benzoësaurem Calcium gemischt: p-Tolyphenylketon (Radziszewski); zwei Substanzen, die im Anschluss an das p-Ditolylmethan resp. das p-Tolyphenylmethan abgehandelt werden sollen. Unterwirft man ein Gemisch von p-toluylsaurer Calcium und ameisensaurem Calcium der Destillation, so wird der §. 428 beschriebene p-Tolylaldehyd erhalten.

Aether.

p-Toluylsäure-methyläther: $C_6H_4 \begin{matrix} [1]CO_2CH_3 \\ [4]CH_3 \end{matrix}$, wurde von Fischli²⁾ durch Einwirkung von p-Tolylchlorid auf Methylalkohol erhalten. Er besitzt einen ausserordentlich angenehmen, intensiven Geruch, schmilzt bei 32° und siedet bei 217°.

¹⁾ Noad, Ann. Ch. (1847) **63**, 293. Yssel de Schepper und Beilstein, Ann. Ch. (1866) **137**, 304.

²⁾ Berl. Ber. (1879) **12**, 616.

p-Toluylsäure-äthyläther: $C_6H_4 \left\{ \begin{smallmatrix} [1] \\ [4] \end{smallmatrix} \right\} CO_2C_2H_5$. Dieser Aether wurde bereits von Noad¹⁾ beschrieben als Flüssigkeit von dem Zimmtsäure- oder Benzoësäure-äther ähnlichem Geruch und etwas bitterem Geschmack. Sein Sdp. liegt bei 228°.

p-Toluylsäure-phenyläther, p-Toluyl-phenol: $C_6H_4 \left\{ \begin{smallmatrix} [1] \\ [4] \end{smallmatrix} \right\} CO_2C_6H_5$. Dieser Aether ist von Kraut²⁾ durch Destillation der p-Toluylsalicylsäure: $C_6H_4 \left\{ \begin{smallmatrix} COOH[1] \\ [1] \\ [4] \end{smallmatrix} \right\} CO.O[2] \left\{ \begin{smallmatrix} [1] \\ [4] \end{smallmatrix} \right\} C_6H_4$, erhalten worden. Er bildet weisse, perlmutterglänzende Blättchen, die bei 71–72° schmelzen und einen geranienartigen Geruch besitzen.

628. p-Toluylverbindungen (vergl. S. 450).

p-Toluylchlorid: $C_6H_4 \left\{ \begin{smallmatrix} [1] \\ [4] \end{smallmatrix} \right\} COCl$. Das der p-Toluylsäure entsprechende Chlorid wurde bereits 1858 von Cahours³⁾ dargestellt. Es entsteht quantitativ beim Behandeln der Säure mit Phosphorpentachlorid in der Kälte und wird durch Rectification gereinigt. Offenbar bildet es sich auch im ersten Stadium der Reaction bei der Einwirkung von Kohlenoxychlorid auf Toluol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (Ador und Crafts; vgl. p-Toluylsäure). Die so erhaltene farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit ist schwerer als Wasser, sie besitzt das spec. Gew. 1,75 und raucht an der Luft. Der Siedepunkt liegt nach Cahours bei 214–216°, nach Ador und Rilliet bei 224° bis 226° (720 mm Bar.), nach Brückner⁴⁾ bei 218°.

Durch Wasser geht das Chlorid in die Säure, durch Methyl- oder Aethylalkohol in den Methyl- resp. Aethyl-p-toluylsäureäther, durch Zusammenreiben mit trockenem kohlensaurem Ammoniak in das Amid (Cahours); mit Anilin in das p-Toluyl-anilid über (Fischli⁵⁾). Behandelt man das Chlorid in Benzollösung mit Aluminiumchlorid, so entsteht das später im Anschluss an p-Tolyl-phenyl-methan abzuhandelnde p-Tolyl-phenylketon vom Schmp. 50° (Ador und Rilliet⁶⁾).

p-Toluylamid: $C_6H_4 \left\{ \begin{smallmatrix} [1] \\ [4] \end{smallmatrix} \right\} CO.NH_2$. Die Bildung des p-Toluylamid beobachtete zuerst Cahours⁷⁾ beim Zusammenreiben von p-Toluylchlorid mit trockenem kohlensaurem Ammon, ohne indess etwas über die Eigenschaften des Amids anzugeben. Durch Einwirkung von Ammoniak auf p-Toluylsäure erhielt Vollrath⁸⁾ das Amid rein. Unreines p-Toluylamid fand Spica⁹⁾ in den Rückständen, die bei der Bereitung von p-Toluonitrit mittelst Destillation von

¹⁾ Ann. Ch. (1847) **63**, 295.

²⁾ Ch. C. 1859, 84.

³⁾ Ann. Ch. (1858) **108**, 316.

⁴⁾ Ibid. (1880) **205**, 114.

⁵⁾ Berl. Ber. (1879) **12**, 616.

⁶⁾ Ibid. (1879) **12**, 2299.

⁷⁾ Ann. Ch. (1858) **108**, 317.

⁸⁾ Zeitschr. f. Ch. (1866) N. F. **2**, 489.

⁹⁾ Berl. Ber. (1876) **9**, 82 Corr. Gazz. chim. ital. (1875) **5**, 392.

p-Toluylsäure mit Kaliumsulfocyanat bleiben. Die genauen Angaben über das p-Toluylamid rühren von Fischli¹⁾ her, der dasselbe nach Cahours' Vorschrift gewann.

Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser bildet das p-Toluylamid farblose, bei 151° (Vollrath giebt 155° an) schmelzende Nadeln oder Blättchen, die in heissem Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht, in kaltem Wasser schwieriger löslich sind. Es bildet eine Silberverbindung, welche sich jedoch beim Umkrystallisiren zum Theil zersetzt.

p-Toluyl-anilid: $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} [1]CO.NH.C_6H_5 \\ [4]CH_3 \end{array} \right.$, entsteht durch Einwirkung von p-Toluylchlorid auf mit viel Aether verdünntes Anilin. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol bildet es weisse, bei 139° schmelzende Blättchen (Fischli²⁾).

p-Tolursäure, p-Toluylglycocoll: $C_{10}H_{11}NO_3 = C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} [1]CO.NH.CH_2.COOH \\ [4]CH_3 \end{array} \right.$. Die p-Tolursäure wurde von Kraut³⁾ nach dem Genuss von p-Toluylsäure im Harn entdeckt. Sie ist die der Hippursäure (§. 475) entsprechende p-Toluylsäure-Verbindung des Glycocolls. Zur Darstellung der p-Tolursäure verdunstet Kraut den Harn zum Syrup, zieht mit Alkohol aus, verdunstet abermals unter Zusatz von Oxalsäure und behandelt den Rückstand mit alkoholhaltigem Aether. Zur Trennung von Oxalsäure wurde die unreine Tolursäure mit kohlenurem Kalk ausgekocht, das aus dem Filtrat ausgeschiedene Kalksalz mehrere Male umkrystallisirt und durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure zersetzt.

Eigenschaften. Die p-Tolursäure krystallisirt in rhombischen, glas- oder perlmutterglänzenden Tafeln. Sie ist in kaltem und siedendem Alkohol leicht löslich, ebenso in siedendem Wasser, dagegen schwer löslich in alkoholfreiem Aether und kaltem Wasser. Ihr Schmp. liegt bei 160° bis 165°, bei stärkerem Erhitzen erleidet sie Zersetzung. Durch mehrstündiges Kochen mit Salzsäure wird sie in p-Toluylsäure und Glycocoll gespalten.

Salze. Natriumsalz krystallisirt (aus Wasser in federartigen Krystallnadeln, seine Lösung wird durch Bleizucker weiss, durch Eisenchlorid braun gelb gefällt. Silbersalz: $C_{10}H_{10}NO_3.Ag$, reichlich in kochendem Wasser löslich, aus dem es sich beim Erkalten in gut ausgebildeten Krystallen abscheidet. Calciumsalz: $[C_{10}H_{10}NO_3]_2Ca + 3H_2O$, schmale, der Länge nach stark gestreifte, plattenförmige Krystalle, die weich und seideglänzend sind, wahrscheinlich dem rhombischen System angehören und sich in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer lösen. Baryumsalz: $[C_{10}H_{10}NO_3]_2Ba + 5H_2O$, mikroskopische, wahrscheinlich rhombische Nadeln, die in heissem Wasser leicht löslich sind.

p-Toluenylverbindungen (vergl. §. 485).

629.

Thio-p-toluylamid (p-Toluothiamid): $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} [1]CSNH_2 \\ [4]CH_3 \end{array} \right.$. Analog

¹⁾ Berl. Ber. (1879) **12**, 615.

²⁾ Ibid. (1879) **12**, 616.

³⁾ Ann. Ch. (1856) **98**, 360.

dem Thiobenzamid (§. 489) entsteht das Thio-p-toluylamid 'nach Paternò und Spica¹⁾ durch Addition von Schwefelwasserstoff an in Alkohol gelöstes p-Toluonitril. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bildet das p-Toluothiamid bei 168° schmelzende Krystalle. Behandelt man das Thiamid mit nascentem Wasserstoff aus Salzsäure und Zink, so erhält man das p-Tolylylamin (§. 405).

p-Toluenyl-phenylenamid (Anhydro-toluyl-diamidobenzol²⁾)

$C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} [1]C \begin{array}{l} \diagup N \\ \diagdown NH \end{array} > C_6H_4 \\ [4]CH_3 \end{array} \right.$ lässt sich darstellen, indem man p-Toluyl-o-nitranilid durch

einen mit Zinn und Salzsäure hervorgebrachten Wasserstoffstrom reducirt. Es schmilzt bei 268°. Durch Oxydation der Methylgruppe zur Carboxylgruppe mittelst saurem chromsaurem Kalium und Schwefelsäure entsteht ein Terephtalsäureabkömmling, der im Anschluss an diese Säure abgehandelt wird.

p-Toluonitril: $C_6H_4 \begin{array}{l} [1]CN \\ [4]CH_3 \end{array}$. Die Methoden, nach denen die Nitrile, also auch das Nitril der p-Toluylsäure, das Cyanid des p-Tolylalkohols (§. 405) erhalten werden kann, sind bereits beim Benzonitril (§. 498) genauer besprochen. Vollrath³⁾ zeigte, dass sich p-Toluonitril bildet bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf p-Toluylamid. A. W. Hofmann⁴⁾ beobachtete die Entstehung des p-Toluonitrils bei der Destillation von p-Toluidin mit Oxalsäure. Merz⁵⁾ gewann eine kleine Menge (1 grm) p-Toluonitril bei der trocknen Destillation von toluol-p-sulfosaurem Kalium (30 grm) mit Cyankalium. Durch Erhitzen des p-Tolylsenöls mit Kupferpulver bereitete Weith⁶⁾ das p-Toluonitril, aber mit geringerer Ausbeute als bei der Meta-Verbindung. Nach der von Letts empfohlenen Methode zur Darstellung der Nitrile gelang es Paternò und Spica⁷⁾ zur Untersuchung ausreichende Mengen von p-Toluonitril durch Destillation von p-Toluylsäure mit Kaliumsulfocyanat darzustellen.

Eigenschaften und Umsetzungen. Das p-Toluonitril siedet bei 217°,8 (Paternò und Spica); 215° (Vollrath). Es erstarrt in einer Kältemischung und schmilzt alsdann erst bei 28°,5 zu einer stark lichtbrechenden, farblosen Flüssigkeit, die einen prononcirten Bittermandelölgeruch besitzt (Paternò und Spica).

Behandelt man das p-Toluonitril mit Salzsäure oder Kalilauge, so wird

¹⁾ Berl. Ber. (1875) **8**, 441 Corr. Gazz. chim. ital. (1875) **5**, 26.

²⁾ Hanemann, Berl. Ber. (1877) **10**, 1712. Stoddard, Berl. Ber. (1878) **11**, 293. Brückner, Ann. Ch. (1880) **205**, 114.

³⁾ Zeitschr. f. Ch. (1866) N. F. **2**, 489.

⁴⁾ Ann. Ch. (1867) **142**, 126. Compt. rend. (1867) **64**, 390.

⁵⁾ Zeitschr. f. Ch. (1868) N. F. **4**, 33; vergl. Engelhardt und Latschinoff, Zeitschr. f. Ch. (1869) N. F. **5**, 623.

⁶⁾ Berl. Ber. (1873) **6**, 421.

⁷⁾ Ibid. (1875) **8**, 441 Corr. Gazz. chim. ital. (1875) **5**, 25; vergl. Letts, Berl. Ber. (1872) **5**, 673.

es in die Säure übergeführt. Mit Schwefelwasserstoff vereinigt es sich in alkoholischer Lösung zu dem früher bereits abgehandelten Thio-p-toluylamid (Paternò und Spica).

Substitutionsproducte der p-Toluylsäure.

630.

Bis jetzt sind genauer nur monosubstituirte p-Toluylsäuren studirt worden, während über die disubstituirten p-Toluylsäuren, die man erhalten hat, wenige Angaben vorliegen. Im allgemeinen lassen sich die substituirten p-Toluylsäuren nach denselben Methoden wie die substituirten m-Toluylsäuren gewinnen. Erstens kann man die substituierenden Gruppen durch directe Einwirkung geeigneter Reagentien auf die p-Toluylsäure in diese Säure an Stelle am Kerne stehender Wasserstoffatome einführen und zweitens können durch Oxydation derjenigen substituirten homologen Benzolkohlenwasserstoffe, die nur zwei und zwar zu einander in Parastellung befindliche kohlenstoffhaltige Seitenketten besitzen, gleichfalls substituirte p-Toluylsäuren gewonnen werden.

Bei der Untersuchung der monosubstituirten p-Toluylsäuren hat es sich gezeigt, dass bei der Bildung dieser Säuren durch Einwirkung von Oxydationsmitteln auf die betreffenden monosubstituirten Kohlenwasserstoffe diejenige Seitenkette, neben der das in den Kohlenwasserstoff eingetretene negative Atom oder die negative Atomgruppe steht, vor der Oxydation bis zu einem gewissen Grade geschützt ist (Remsen, v. Gerichten). Andererseits ergibt eine Betrachtung der bekannt gewordenen Bildungsweisen von monosubstituirten p-Toluylsäuren von der Toluylsäure aus, dass bei der Einwirkung von Reagentien auf die p-Toluylsäure vorzugsweise leicht das möglichst fern von der Carboxylgruppe stehende Wasserstoffatom substituirt wird. Die nach beiden Methoden entstehenden meta-substituirten

p-Toluylsäuren von der allgemeinen Formel: $C_6H_3 \begin{Bmatrix} [1]COOH \\ [4]CH_3 \\ [3]X \end{Bmatrix}$, in der X ein ein-

werthiges negatives Atom oder eine einwerthige Atomgruppe bedeutet, sind folglich am genauesten bekannt geworden. Nicht nur durch ihre Bildungsweisen und ihre Umsetzungsproducte sind diese Säuren nahe mit einander verwandt, sondern auch in ihren Eigenschaften, so machten v. Gerichten und Rössler darauf aufmerksam, dass alle Baryumsalze der m-Chlor-, m-Brom-, m-Nitro-p-toluylsäure mit gleichviel, nämlich $4H_2O$, und die Calciumsalze mit $3H_2O$ krystallisiren.

Halogensubstituirte p-Toluylsäuren.

631.

m-Chlor-p-toluylsäure: $C_6H_3 \begin{Bmatrix} [1]COOH \\ [4]CH_3 \\ [3]Cl \end{Bmatrix}$. Diese Säure wurde

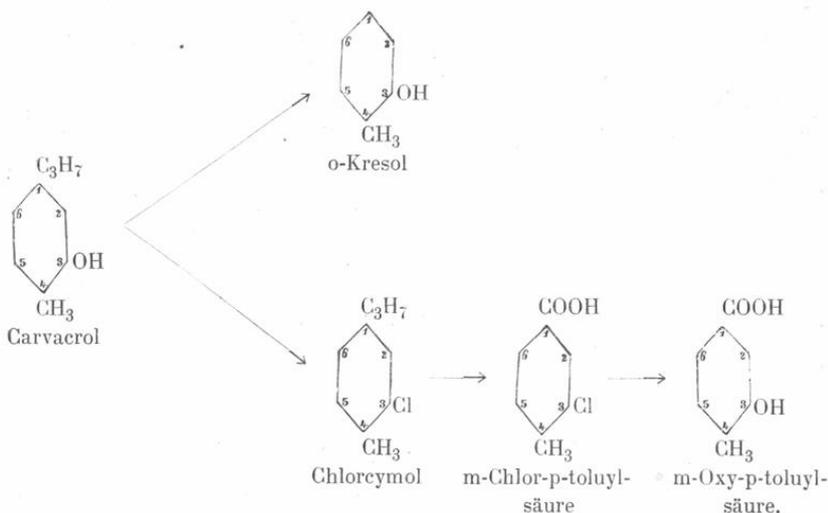
durch Oxydation des bei 214° siedenden Chlorcymols erhalten und zwar von Kekulé und Fleischer¹⁾ aus dem durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Carvacrol entstehenden Monochlorcymol; später stellte sie v. Gerichten²⁾ aus dem durch directes Chloriren von Cymol gebildeten Chlorcymol dar. Eine Chlortoluylsäure, die der Entstehung durch Einwirkung von Chlorwasser-

¹⁾ Berl. Ber. (1873) **6**, 1090.

²⁾ Ibid. (1877) **10**, 1250; (1878) **11**, 368.

stoffsäure auf Diazotoluy-amidotoluyssäure nach (vgl. diese im Anschluss an die m-Amido-p-toluyssäure besprochene Substanz) wohl mit m-Chlor-p-toluyssäure identisch ist, wurde von Griess¹⁾ flüchtig erwähnt. Durch Schmelzen mit Aetzkali geht die m-Chlor-p-toluyssäure nach v. Gerichten in die bei 202—204° schmelzende m-Oxy-p-toluyssäure über.

Da die Constitution des Carvacrols als m-Oxy-p-methyl-propylbenzol bekannt ist durch den Uebergang dieses Körpers beim Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid in o-Kresol²⁾, so folgt daraus die Constitution der ganzen Reihe von Substanzen, die aus dem Carvacrol mittelst glatter Reactionen erhalten werden, also auch der m-Oxy-p-toluyssäure, vorausgesetzt, dass beim Schmelzen der gechlorten Säure mit Aetzkali keine intramoleculare Atomwanderung eintritt. Diese Uebergänge sind daher für die ganze Reihe von meta-monosubstituirten p-Toluyssäuren, die alle dieselbe m-Oxy-p-toluyssäure liefern, von so grosser Bedeutung, dass sie in folgendem Formelschema nochmals versinnlicht sind:



Eigenschaften. Die m-Chlor-p-toluyssäure krystallisirt in grossen Blättern; sie ist schwer löslich in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol und schmilzt bei 194—196°.

Salze. Calciumsalz: $[\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}.\text{CH}_3.\text{CO}_2]_2\text{Ca} + 3\text{H}_2\text{O}$, warzenförmige Krystalldrusen. Baryumsalz: $[\text{C}_6\text{H}_3\text{ClO}_2]_2\text{Ba} + 4\text{H}_2\text{O}$, Nadeln (v. Gerichten).

m-Brom-p-toluyssäure: $\text{C}_6\text{H}_3 \begin{Bmatrix} [1]\text{COOH} \\ [5]\text{CH}_3 \\ [3]\text{Br} \end{Bmatrix}$. Aus einer ganzen Reihe

homologer Benzolkohlenwasserstoffe mit zwei in Para-stellung befindlichen Seitenketten sind beim Bromiren Monobromsubstitutionsproducte erhalten worden, die bei der Oxydation dieselbe m-Brom-p-toluyssäure ergeben. Lan-

¹⁾ Ann. Ch. (1861) **117**, 61.

²⁾ Kekulé, Berl. Ber. (1874) **7**, 1006.

dolf¹⁾ erhielt diese Säure aus Bromcymol (Sdp. 228—229°), aus Campher-cymol mit Salpetersäure, Fittica²⁾ aus Bromcymol, aus Ptychotiscymol und aus Thymocymol, gleichfalls mit verdünnter Salpetersäure, Morse und Remsen³⁾ durch Oxydation von Monobrom-p-äthylmethylbenzol mit saurem chromsaurem Kalium und Schwefelsäure, Jannasch und Dieckmann⁴⁾ durch Oxydation von Monobrom-p-xylol (Schmp. 10°) mit Chromsäure in Eisessig. Brückner⁵⁾ zeigte, dass sich bei der Einwirkung von überschüssigem Brom auf p-Toluylsäure gleichfalls m-Brom-p-toluylsäure bildet. Uebrigens hat Griess⁶⁾ schon 1861 bei der Zersetzung der Diazotoluyl-amido-toluylsäure mit Bromwasserstoffsäure eine Bromtoluylsäure erwähnt, die der Entstehungsweise nach (vgl. die im Anschluss an die m-Amido-p-toluylsäure besprochene Diazotoluyl-amido-toluylsäure) vermuthlich m-Brom-p-toluylsäure war.

Eigenschaften und Umsetzungen. Die m-Brom-p-toluylsäure ist in kaltem Wasser so gut wie unlöslich, schwer löslich in heissem Wasser, aus dem sie in kleinen Nadeln krystallisirt. Aus Alkohol, in dem sie leicht löslich ist, krystallisirt sie ebenfalls in feinen, büschelförmig vereinigten Nadeln. Sie schmilzt bei 204° und sublimirt in feinen Blättern.

Durch Behandlung mit Natriumamalgam geht die m-Brom-p-toluylsäure in p-Toluylsäure über (Landolf). Die m-Brom-p-toluylsäure mit Chromsäure zu oxydiren gelang Landolf nicht, wohl aber erhielt Fischli⁷⁾ durch Anwendung von Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung die Monobromterephthalsäure. Verschimlt man die m-Brom-p-toluylsäure, so liefert sie die bei 202—204° schmelzende m-Oxy-p-toluylsäure (v. Gerichten⁸⁾). Ganz concentrirte Salpetersäure führt die m-Brom-p-toluylsäure in eine Mononitro-m-brom-p-toluylsäure über (Landolf).

Die Betrachtung, nach der aus dem Uebergang in m-Oxy-p-toluylsäure die Constitution der m-Brom-p-toluylsäure folgt, ist bei der entsprechenden gechlorten Säure bereits entwickelt. Die Bildung der m-Brom-p-toluylsäure aus Monobrom-p-xylol machte es sehr wahrscheinlich, dass der von Remsen aufgestellte Satz, negative Atome oder Atomgruppen schützen bei homologen Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe mit mehr als einer Seitenkette die Alkoholradicale, neben denen sie stehen, vor der Oxydation (vgl. die einleitenden Bemerkungen zu den substituirten Para-toluylsäuren), den Thatsachen entspricht.

Salze. m-Brom-p-toluylsaurer Baryum: $[C_8H_6BrO_2]_2Ba + 4H_2O$, kurze, haarfeine, zu concentrisch gruppirten Krystallhäufchen vereinigte Nadeln, die sehr schwer löslich in kaltem, leichter löslich in kochendem Wasser sind.

¹⁾ Berl. Ber. (1872) **5**, 268.

²⁾ Ann. Ch. (1874) **172**, 312.

³⁾ Berl. Ber. (1878) **11**, 225.

⁴⁾ Ann. Ch. (1874) **171**, 82.

⁵⁾ Berl. Ber. (1876) **9**, 407.

⁶⁾ Ann. Ch. (1861) **117**, 61.

⁷⁾ Berl. Ber. (1879) **12**, 619.

⁸⁾ Ibid. (1878) **11**, 706.

Calciumsalz: $[\text{C}_8\text{H}_6\text{BrO}_2]_2\text{Ca} + 3\text{H}_2\text{O}$, krystallisirt in kurzen, harten, zu baumförmig gruppirten Büscheln vereinigten Nadeln und ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich.

m-Jod-p-toluylsäure: $\text{C}_8\text{H}_7\text{JO}_2$. Eine Säure von dieser Formel erhielt Griess¹⁾ bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Diazotoluy-amidotoluylsäure neben der jodwasserstoffsäuren Amidotoluylsäure. Diese Amidotoluylsäure war vermuthlich m-Amido-p-toluylsäure, wie bei dieser näher begründet ist, also war die aus ihr mittelst einer Diazoreaction entstandene jodhaltige Säure die m-Jod-p-toluylsäure und musste folglich im Anschluss an m-Chlor- und m-Brom-p-toluylsäure erwähnt werden.

Die Jodtoluylsäure krystallisirt in weissen zarten Blättchen oder Nadeln, welche sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Aether lösen.

632. Nitro-p-toluylsäuren.

m-Nitro-p-toluylsäure: $\text{C}_6\text{H}_3 \begin{matrix} \text{[1]COOH} \\ \text{[4]CH}_3 \\ \text{[3]NO}_2 \end{matrix}$. Die eine der beiden

denkbaren Nitrosäuren, die sich von der p-Toluylsäure ableiten können, ist wahrscheinlich zuerst von Noad²⁾, dem Entdecker der p-Toluylsäure, dargestellt worden durch Einwirkung sehr concentrirter Salpetersäure auf Cymol. Genau lässt sich dies nicht feststellen, da Noad keine Schmelzpunktangabe seiner Säure macht und die von ihm untersuchten Salze der Nitrotoluylsäure nur oberflächlich beschreibt, aber später haben sowohl Landolf³⁾ als Fittica⁴⁾ bei der Oxydation von Cymolen verschiedener Herkunft mit concentrirter heisser Salpetersäure die bei 189° schmelzende m-Nitro-p-toluylsäure beobachtet. Offenbar dieselbe Säure erwähnen Beilstein und Kreussler⁵⁾.

Nicht nur aus diesen homologen Benzolkohlenwasserstoffen, deren zwei Seitenketten zu einander die Parastellung einnehmen, kann beim Behandeln mit concentrirter Salpetersäure die bei 190° schmelzende Mononitro-p-toluylsäure entstehen, sondern auch durch Nitriren der p-Toluylsäure. Ahrens⁶⁾ hat durch Nitriren von jedenfalls p-Toluylsäure-haltiger m-Toluylsäure drei verschiedene Nitrosäuren gewonnen, von denen die bei 190° schmelzende Nitrosäure „aus dem schwer löslichen Calciumsalz“ wohl zweifellos m-Nitro-p-toluylsäure war. Fittig und Ramsay⁷⁾ zeigten, dass beim Erwärmen von reiner p-Toluylsäure mit rauchender Salpetersäure m-Nitro-p-toluylsäure vom Schmp. 188—189° erhalten wird.

Eigenschaften. Die m-Nitro-p-toluylsäure krystallisirt aus Wasser, in dem sie schwer löslich ist, in langen farblosen Nadeln, aus Alkohol in

¹⁾ Ann. Ch. (1861) **117**, 61.

²⁾ Ibid. (1847) **63**, 297.

³⁾ Berl. Ber. (1873) **6**, 937.

⁴⁾ Ann. Ch. (1874) **172**, 309.

⁵⁾ Ibid. (1867) **144**, 170. Zeitschr. f. Ch. (1866) N. F. **2**, 370.

⁶⁾ Zeitschr. f. Ch. (1869) N. F. **5**, 102.

⁷⁾ Ann. Ch. (1873) **168**, 250.

hellgelben, gut ausgebildeten, wahrscheinlich monoklinen Krystallen (Fittig und Ramsay). Durch Behandlung mit Zinn und Salzsäure geht die m-Nitro-p-toluylsäure in die m-Amido-p-toluylsäure über (Ahrens). Ueber das Verhalten der gewöhnlichen Nitrotoluylsäure gegen Natriumamalgam liegt eine kurze Angabe von Strecker¹⁾ vor, nach welchem ganz wie bei der Nitrobenzoësäure sich Azosäuren bilden, die indessen noch nicht genauer untersucht sind.

Salze und Aether. m-Nitro-p-toluylsaures Calcium: $[C_6H_3(NO_2).CH_3.COO]_2Ca + 3H_2O$, bildet anscheinend rhombische Prismen, die in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich sind (Ahrens). Baryumsalz: $[C_6H_3(NO_2).CH_3.COO]_2Ba + 4H_2O$, lange, strahlig vereinigte, farblose, glänzende Nadeln, verhält sich wie das Kalksalz gegen Wasser (Ahrens; Fittig und Ramsay). Basisches Bleisalz: $C_6H_3(NO_2).CH_3.COOPb.OH$, farblose Nadeln (Ahrens). Das Kalk- und Barytsalz wurden von Noad bereits untersucht, allein er gab den Wassergehalt dieser Salze nicht an; ausser ihnen erwähnt er das Silbersalz: $C_6H_3(NO_2).CH_3.COOAg$, das sich aus heissem Wasser in federartigen Krystallen absetzt; Kaliumsalz, kleine Nadeln; Natriumsalz konnte nicht krystallisirt erhalten werden; Ammonsalz, lange Nadeln. Strontiansalz, dem Baryumsalz sehr ähnlich; Kupfersalz.

Aethyläther: $C_6H_3(NO_2).CH_3.CO.OC_2H_5$, und Methyläther: $C_6H_3(NO_2).CH_3.CO.OCH_3$, sind beide bei gewöhnlicher Temperatur krystallinisch (Noad).

β -Mononitro-p-toluylsäure: $C_6H_3(NO_2) \left\{ \begin{array}{l} [1]COOH \\ [4]CH_3 \end{array} \right.$, entsteht durch Oxydation des flüssigen Mononitro-cymols mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure. Die freie Säure ist schwer in kaltem, leichter in siedendem Wasser, sehr leicht in Alkohol löslich. Sie sublimirt ohne Zersetzung und ohné zu schmelzen. Da der Theorie nach nur zwei Mononitro-p-toluylsäuren denkbar sind, so müsste in der β -Säure die Nitrogruppe in Orthostellung sich zur Carboxylgruppe befinden, was jedoch bis jetzt nicht direct nachgewiesen wurde.

Baryumsalz, sehr leicht löslich in Wasser, aus dem es sich in feinen weissen, sternförmig gruppirtten Nadeln ausscheidet.

Eine γ -Mononitro-p-toluylsäure denkt Fittica²⁾ erhalten zu haben, indem er das von Landolf gefundene, bei $124^{\circ},5$ schmelzende s. g. feste Nitrocymol oxydirte. Auf diese Säure, die sich einer der beschriebenen, der β -Säure in dem Verhalten ungemein nähert, braucht hier um so weniger Rücksicht genommen zu werden, als sie einmal mangelhaft genug charakterisirt ist, und ausserdem v. Gerichten³⁾ auf Grund seiner Analysen sehr bezweifelt, ob das bei $124^{\circ},5$ schmelzende vermeintliche Nitrocymol thatsächlich ein Nitrocymol ist.

Dinitro-p-toluylsäure⁴⁾: $C_6H_2(NO_2)_2 \left\{ \begin{array}{l} [1]COOH \\ [4]CH_3 \end{array} \right.$. Eine Säure von dieser Zusammensetzung erhielt Temple, als er die Noad'sche Nitro-p-

¹⁾ Ann. Ch. (1864) **129**, 148.

²⁾ Berl. Ber. (1874) **7**, 1357. Ann. Ch. (1874) **172**, 317.

³⁾ Berl. Ber. (1878) **11**, 1093.

⁴⁾ Temple, Ann. Ch. (1860) **115**, 277. Brückner, Berl. Ber. (1875) **8**, 168.

toluylsäure mit dem dreifachen Gewicht rauchender Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure längere Zeit digerirte. Angaben über charakteristische Eigenschaften dieser Dinitrosäure sind von Temple nicht gemacht worden, allein der Bildungsweise nach hatte er offenbar bereits dieselbe Substanz in Händen, die von Brückner neben Oxalsäure beim Kochen von p-Toluylsäure mit Salpeter-Schwefelsäure gewonnen wurde, bei der sich die eine Nitrogruppe zur Carboxylgruppe in Meta-stellung befindet.

Eigenschaften. Die Dinitro-p-toluylsäure ist leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in kaltem, leichter in siedendem Wasser, aus dem sie in hellgelben Blättern krystallisirt, oder in feinen Nadeln. Sie sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen in haarfeinen Spiessen und schmilzt bei 157—158°, unter Wasser dagegen schon unter 100°. Ihre wasserhaltigen Salze zeigen eine röthliche Färbung, die sie mit dem Krystallwasser verlieren.

Salze. Kaliumsalz: $C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CH_3 \cdot COOK + 2H_2O$, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol; es krystallisirt in aus Nadeln zusammengesetzten Drusen (Brückner). Silbersalz: $C_6H_3(NO_2)_2O_2Ag$, fast unlöslich in kaltem Wasser, krystallisirt aus heissem Wasser in aus sehr kleinen Nadeln bestehenden Aggregaten (Temple, Brückner). Calciumsalz: $[C_6H_3(NO_2)_2O_2]_2Ca + 2H_2O$, dicke Prismen. Baryumsalz: $[C_6H_3(NO_2)_2O_2]_2Ba + 2H_2O$, leicht löslich in siedendem, ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, aus dem es in feinen Nadeln krystallisirt (Brückner).

Mononitro-m-brom-p-toluylsäure: $C_6H_2(NO_2) \left\{ \begin{array}{l} [1]COOH \\ [4]CH_3 \\ [3]Br \end{array} \right.$, ent-

steht nach Landolf¹⁾, wenn man m-Brom-p-toluylsäure (§. 631) in ganz concentrirte Salpetersäure einträgt. Die Nitro-bromtoluylsäure ist in kaltem Wasser schwer, leichter in heissem Wasser löslich, aus welchem sie in nadel-förmigen Krystallen anschießt. In Alkohol, Aether, Benzol ist sie löslich und nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei gleichzeitig eintretender Zersetzung bei 170—180°.

Baryumsalz: $[C_6H_3(NO_2)Br]_2Ba + H_2O$, krystallisirt aus heissem, verdünntem Alkohol in sternförmig gruppirten Nadeln, aus Wasser schwierig in blättrigen Krystallen.

633. Amido-p-toluylsäuren.

m-Amido-p-toluylsäure: $C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} [1]COOH \\ [4]CH_3 \\ [3]NH_2 \end{array} \right.$, entsteht nach Ahrens²⁾

aus der bei 189—190° schmelzenden m-Nitro-p-toluylsäure durch Reduction mit Zinn und Salzsäure, Entfernung des Zinns durch kohlen-saures Natrium, Ausfällen der Amidosäure als Kupfersalz und Zerlegung des letzteren mit Schwefelwasserstoff. Schon mehrere Jahre vor Ahrens hat Griess³⁾ vermuthlich dieselbe Säure unter Händen gehabt, wenigstens macht er einige An-

¹⁾ Berl. Ber. (1872) 5, 268.

²⁾ Zeitschr. f. Ch. (1869) N. F. 5, 104.

³⁾ Ann. Ch. (1861) 117, 58, 61.

gaben über eine Diazotoluy-amido-toluylsäure, die er durch Diazotiren einer aus der Noad'schen Toluylsäure dargestellten Amidosäure gewann, ohne jedoch die letztere genauer zu beschreiben. Die von Griess erhaltene jodwasserstoffsäure Amidotoluylsäure und die von ihm als Diazotoluy-amido-toluylsäure bezeichnete Substanz werden daher im Anschluss an die m-Amido-p-toluylsäure abgehandelt. Das salzsaure Salz und das Platindoppelsalz einer Amidotoluylsäure beschrieb Cahours ¹⁾ flüchtig, er gewann die Säure durch Reduction der »Nitrotoluylsäure« mit Schwefelammonium, hatte also wahrscheinlich m-Amido-p-toluylsäure unter Händen.

Eigenschaften und Umwandlungen. Die in Wasser ziemlich leicht lösliche m-Amido-p-toluylsäure bildet umkrystallisirt zolllange, haarähnliche, schwach gelb gefärbte Nadeln, die bei 164—165° schmelzen.

Beim Behandeln mit salpetriger Säure geht die m-Amido-p-toluylsäure nach Ahrens in eine bei 187—188° schmelzende Nitro-m-oxy-p-toluylsäure über. v. Gerichten und Rössler ²⁾ erhielten bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf die salpetersaure Lösung der m-Amido-p-toluylsäure gleichfalls die von Ahrens bereits beobachtete Nitro-m-oxy-p-toluylsäure, aber eine bei 184° schmelzende Oxy-p-toluylsäure, wie Fittica angab, konnten sie nicht auffinden. Die der m-Amido-p-toluylsäure entsprechende, bei 202—204° schmelzende m-Oxy-p-toluylsäure gelang es v. Gerichten und Rössler, aus der schwefelsauren m-Amido-p-toluylsäure zu gewinnen, wodurch die Constitution festgestellt war (vgl. m-Clor-p-toluylsäure).

Salze. Silbersalz: $C_6H_3(NH_2).CH_3.CO_2Ag$, ist schwer löslich in kaltem Wasser und scheidet sich aus heissem Wasser in langen, seideglänzenden, farblosen Nadeln aus. Baryumsalz: $[C_7H_6(NH_2).CO_2]_2Ba + 1\frac{1}{2}H_2O$, in Wasser sehr leicht löslich. Kupfersalz: $[C_7H_6(NH_2).CO_2]_2Cu$, lebhaft grünes, krystallinisches Pulver, schwer löslich in Wasser. Bleisalz: $[C_7H_6(NH_2).CO_2]_2Pb$, gelber, pulveriger Niederschlag, schwer löslich in kaltem Wasser, scheidet sich aus heissem Wasser in sehr langen, gelblich gefärbten Nadeln aus (Ahrens).

Jodwasserstoffsäure Amidotoluylsäure: $C_8H_6O_2.NH_2.HJ$, weisse Nadeln (Griess).

Diazotoluy-amidotoluylsäure: $C_{16}H_{15}N_3O_4$. Mit diesem Namen belegt Griess ³⁾ eine von ihm aus einer Amidotoluylsäure, die sich von der Noad'schen Toluylsäure ableitet, dargestellte Verbindung. Da beim directen Nitriren der p-Toluylsäure die m-Nitro-p-toluylsäure entsteht, so war vermuthlich die Amidotoluylsäure von Griess: m-Amido-p-toluylsäure, wie oben bereits angegeben. Auf die beständig kalt gehaltene alkoholische Lösung der Amidotoluylsäure liess Griess salpetrige Säure einwirken, wodurch die Diazotoluy-amidotoluylsäure ausfiel. Sie ist der Diazobenzoë-amidobenzoësäure ungemein ähnlich, bildet gelbe mikroskopische Prismen, ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, löslich in Säuren unter Zersetzung, in Alkalien unverändert. Von den Salzen sind die Alkalisalze leicht löslich, das Baryumsalz schwer löslich und das Silbersalz ist ein gelatinöser

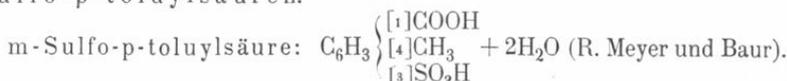
¹⁾ Ann. chim. phys. (1858) [3] **53**, 332.

²⁾ Berl. Ber. (1878) **11**, 706.

³⁾ Ann. Ch. (1861) **117**, 58.

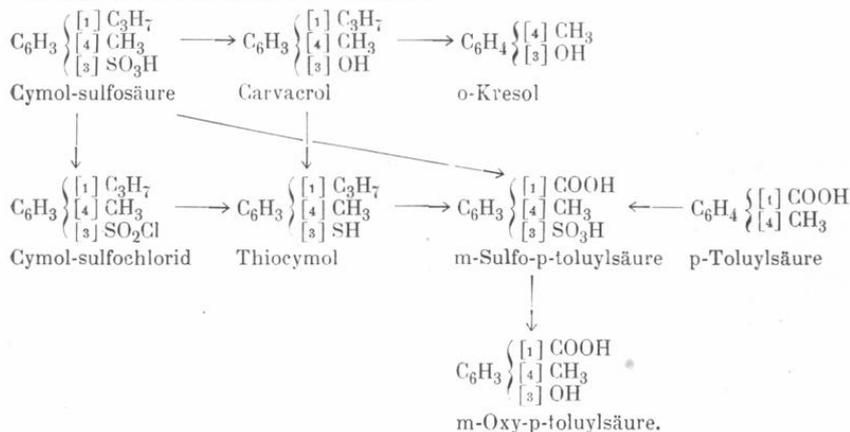
Niederschlag. Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure zerlegen die Diazotoluy-amidotoluyssäure, indem neben der halogenwasserstoffsäuren Amidotoluyssäure die entsprechende Chlor-, Brom-, Jodtoluyssäure entsteht. Nur die Jodtoluyssäure ist etwas eingehender beschrieben, während von der Chlor- und Bromtoluyssäure nur die Bildung erwähnt ist.

634. Sulfo-p-toluyssäuren.



Eine Säure von der angegebenen Constitution haben R. Meyer und Baur ¹⁾ durch Oxydation der dem Carvacrol entsprechenden Cymolsulfosäure mit Salpetersäure erhalten. Dieselbe ist offenbar identisch mit der von Fischli ²⁾ beim Leiten von Schwefelsäureanhydrid über feinzertheilte p-Toluyssäure beobachteten Sulfosäure. Ferner ist sie wohl identisch mit den flüchtig untersuchten Sulfosäuren, die einerseits Fleisch ³⁾ aus Thiocymol (Sdp. 235—236°, mit Phosphorpentasulfid aus Cymol) und andererseits Bechler ⁴⁾ aus dem gleichen Thiocymol (Sdp. 233°, mit Zink und Schwefelsäure aus Cymol-sulfochlorid) mit Salpetersäure erhielten. Ausser aus den Bildungsweisen folgt die Constitution der m-Sulfo-p-toluyssäure auch aus der von Fleisch bewirkten Ueberführung durch Schmelzen mit Kalihydrat in die bei 202—204° schmelzende m-Oxy-p-toluyssäure.

Der Zusammenhang der Cymolderivate mit den p-Toluyssäurederivaten ist aus folgendem Formelschema ersichtlich:



Die m-Sulfo-p-toluyssäure, aus ihrem Bleisalz mit Schwefelwasserstoff abgeschieden, verliert über Schwefelsäure ein Molecul Wasser. Sie bildet kleine, nicht hygroskopische Nadeln. Sie ist leicht löslich in Wasser, von

¹⁾ Berl. Ber. (1880) **13**, 1498.

²⁾ Ibid. (1879) **12**, 616.

³⁾ Ibid. (1873) **6**, 480.

⁴⁾ J. pr. Ch. (1874) N. F. **8**, 171.

Alkohol wird sie etwas schwieriger, von Aether nicht aufgenommen. Sie zersetzt sich bei 185—190° ohne Schmelzung (R. Meyer und Baur, Fischli).

Salze. Kaliumsalz: $C_8H_7SO_5K + 3H_2O$, lange, dünne Prismen (Flesch). $C_8H_6SO_5K_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$, sehr leicht löslich (R. Meyer und Baur). Silbersalz: $C_8H_6SO_5Ag_2 + H_2O$, weisse, in heissem Wasser leicht lösliche Prismen (Fischli; R. Meyer und Baur). Baryumsalz: $C_8H_6SO_5Ba + 3H_2O$ (Fischli), $+ 4H_2O$ (R. Meyer und Baur), leicht lösliche, körnige Krystalle. Magnesiumsalz: $C_8H_6SO_5Mg + 7H_2O$, in Wasser leicht lösliche Nadeln (Fischli; R. Meyer und Baur). Bleisalz: $C_8H_6SO_5Pb + 3H_2O$ (Fischli), $+ 3\frac{1}{2}H_2O$ (R. Meyer und Baur), weisse, concentrisch gruppirte Nadeln, die in heissem Wasser leicht löslich sind.

m-Sulfamin-p-toluylsäure: $C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} [1]COOH \\ [4]CH_3 \\ [3]SO_2NH_2 \end{array} \right.$. Remsen und Iles¹⁾

erhielten diese Säure durch Oxydation von p-Xylol-sulfamid, Remsen und Hall²⁾ durch Oxydation von Cymol-sulfamid mit Chromsäure. Die bei 267° schmelzende Sulfaminsäure krystallisirt aus Wasser in langen farblosen Nadeln. Durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 220° geht sie in p-Toluylsäure, durch Schmelzen mit Kalihydrat in die bei 204—205° schmelzende m-Oxy-p-toluylsäure über. Kaliumpermanganat verwandelt die freie Säure in Sulfo-terephthalsäure, das Kaliumsalz in stark alkalischer Lösung in das Kaliumsalz der Sulfamin-terephthalsäure.

Salze. Calciumsalz: $[C_8H_6O_2SO_2NH_2]_2Ca + 4H_2O$, krystallisirt in compacten Nadeln, welche Perlmutterglanz zeigen. Baryumsalz: $[C_8H_6O_2SO_2NH_2]_2Ba + 2H_2O$, leicht lösliche, concentrisch gruppirte, compacte Nadeln. Mangansalz: $[C_8H_6O_2SO_2NH_2]_2Mn + 5H_2O$, kleine, in Wasser leicht lösliche Nadeln (Remsen und Iles).

m-Sulfamid-p-toluylamid: $C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} [1]CO.NH_2 \\ [4]CH_3 \\ [3]SO_2.NH_2 \end{array} \right. + \frac{1}{2}H_2O$. Man erhitzt

zunächst m-Sulfo-p-toluylsäure mit Phosphor-pentachlorid auf 160°, destillirt das Phosphor-oxychlorid ab und behandelt die zurückbleibenden gelbbraunen Krystalle mit concentrirtem, wässrigem Ammoniak. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhält man das Amid in langen, atlasglänzenden Nadeln, die bei 160° $\frac{1}{2}H_2O$ verlieren und bei 218° schmelzen (Fischli³⁾, R. Meyer und Baur⁴⁾).

o-Sulfo-p-toluylsäure: $C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} [1]COOH \\ [4]CH_3 \\ [2]SO_3H \end{array} \right.$, glaubt Fittica⁵⁾ durch

Oxydation von Thymo-thiocymol erhalten zu haben neben viel Oxalsäure und schmierigen Oxydationsproducten. Die Sulfosäure wird nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol, in dem sie schwer löslich ist, in sternförmig vereinigten, bei 190° schmelzenden Nadeln erhalten.

¹⁾ Berl. Ber. (1878) **11**, 229.

²⁾ Ibid. (1879) **12**, 1433.

³⁾ Berl. Ber. (1879) **12**, 618.

⁴⁾ Ibid. (1880) **13**, 1499.

⁵⁾ Ann. Ch. (1874) **172**, 328.

Phenylelessigsäure.

635. Phenylelessigsäure, Benzylameisensäure, α -Toluylsäure: $C_8H_8O_2 = C_6H_5CH_2COOH$. Diese Säure ist eine der am längsten bekannten Homologen der Benzoesäure. Bereits 1855 erhielt sie Cannizzaro ¹⁾, indem er Benzylcyanid (Phenylacetonitril) mit Kalilauge behandelte. 1860 fanden Möller und Strecker ²⁾, dass die Vulpinsäure, aus der Flechtenart *cetraria vulpina* gewonnen, beim Kochen mit Barytwasser eine mit der p-Toluylsäure aus Cymol isomere Säure liefert, die sie mit dem Namen α -Toluylsäure belegten und deren Identität mit der von Cannizzaro durch Verseifen von Benzylcyanid dargestellten Substanz sie nachwiesen.

Die Vulpinsäure, die nach Spiegel's Untersuchungen als Methyläther der von Spiegel: Pulvinsäure genannten Substanz aufgefasst werden muss, wird später im Anschluss an Möller-Strecker's Oxatolylsäure beschrieben, von der Spiegel zeigte, dass sie identisch mit Dibenzylglycolsäure ist.

Nach E. Salkowski und H. Salkowski ³⁾ tritt die Phenylelessigsäure bei der Pankreasfäulniss des Serumalbumins, sowie der Hornsubstanz (Wolle) auf. Bei letzterem Versuch wurde neben der Phenylelessigsäure noch p-Oxyphenylelessigsäure (Schmp. 148°) beobachtet. Auch bei der Fäulniss von frischem Fleisch konnte ihr Auftreten bei einem der angesetzten Versuche constatirt werden. Synthetisch erhielt Zincke ⁴⁾ die Phenylelessigsäure, resp. ihren Aethyläther, indem er Brombenzol mit Monochloressigsäureäther und Kupfer auf 180—200° erhitzte.

Aus einer Reihe von Derivaten der Phenylelessigsäure entsteht diese Säure durch analoge Umsetzungen, wie sie bei den betreffenden Benzoesäureabkömmlingen genauer beschrieben sind, so aus Phenylacetamid, aus Phenylacetothiamid u. a. m. Im Benzolrest substituirte Phenylelessigsäuren lassen sich offenbar mit Leichtigkeit in die Säure selbst überführen, wenn auch über derartige Reactionen bis jetzt nur dürftige Angaben vorliegen. Genauer untersucht ist die Bildung der Phenylelessigsäure aus denjenigen Derivaten, die sich von ihr durch Ersatz des in der CH_2 -Gruppe vorhandenen Wasserstoffes ableiten, Substanzen, die im Anschluss an die Mandelsäure (Phenylglycolsäure) und Benzoylameisensäure (Phenylglyoxylsäure) abgehandelt werden. Crum-Brown reducirte die Mandelsäure selbst durch Kochen derselben mit concentrirter Jodwasserstoffsäure und etwas Phosphor am Rückflusskühler zu Phenylelessigsäure. Glaser und Radziszewski erhielten Phenylelessigsäure aus Phenylbromessigsäure mit Natriumamalgam, Spiegel aus Phenylchloroessigsäure mit Ammoniaklösung und Zinkstaub.

Darstellung. Als Darstellungsmethode benutzte man seither allgemein die Verseifung des Benzylcyanids mit Kalihydrat, wie dies Cannizzaro zuerst aus-

¹⁾ Ann. Ch. (1855) **96**, 246. Ann. chim. phys. (1855) [3] **45**, 468—475.

²⁾ Ann. Ch. (1860) **113**, 56.

³⁾ Berl. Ber. (1879) **12**, 107, 648, 1438.

⁴⁾ Ibid. (1869) **2**, 738.

führte. Radziszewski¹⁾ machte darauf aufmerksam, dass man sofort eine fast reine Substanz erhält, wenn man das bei der Einwirkung von käuflichem Cyankalium auf Benzylchlorid immer entstehende Tribenzylamin entfernt. Mann²⁾ findet es vortheilhaft, möglichst reines Cyankalium anzuwenden, von dem 60 grm mit 55 grm Wasser erwärmt werden. Zu der erwärmten Lösung gießt man unter Rückflusskühlung ein Gemenge von 100 grm Benzylchlorid und 100 grm Alkohol und erhitzt drei Stunden auf dem Sandbad. Die obenaufschwimmende alkoholische Flüssigkeit wird destillirt, und die bis zu 236° übergehende Fraction einer Lösung von 45 grm Kalihydrat in 25 grm Wasser unter Rückflusskühlung vorsichtig zugesetzt. Nach 5–6stündigem Erhitzen verjagt man den Alkohol, löst den Rückstand in Wasser und fällt mit Salzsäure. Thomas Maxwell³⁾ schlägt vor, die Verseifung in zwei Phasen verlaufen zu lassen. Er verfährt folgendermassen: 20 grm Benzylcyanid werden mit 40 grm englischer Schwefelsäure langsam erhitzt. Sobald eine Reaction eintritt, gießt man die Flüssigkeit in kaltes Wasser, es scheidet sich ein voluminöser, in kaltem Wasser ziemlich schwer löslicher Niederschlag ab, der aus Phenylacetamid besteht. Der ausgewaschene Niederschlag wird mit Natronlauge gekocht, bis die Ammoniakentwicklung beendet ist, die Phenyllessigsäure mit Schwefelsäure ausgeschieden, abfiltrirt und der Rest den Mutterlaugen durch wiederholte Extraction mit Aether entzogen. Spiegel⁴⁾ empfiehlt zur Gewinnung der Phenyllessigsäure Benzaldehyd durch nascirende Blausäure in das Nitril der Mandelsäure (vergl. dieses) überzuführen, dieses durch concentrirte Salzsäure in Phenylchloroessigsäure umzuwandeln, die in ammoniakalischer Lösung mit Zinkstaub unter beträchtlicher Temperaturerhöhung zu Phenyllessigsäure reducirt wird.

Verhalten und Umwandlungen. Die Phenyllessigsäure widersteht den Oxydationsmitteln kräftig, sie geht mit einem Gemisch von saurem chromsaurem Kalium und mit dem gleichen Volum Wasser verdünnter Schwefelsäure behandelt allmählich in Bittermandelöl über. Aehnlich verhält sie sich gegen ein Gemenge von Braunstein und mässig verdünnter Schwefelsäure, wobei Kohlensäure, etwas Ameisensäure, Benzoëssäure und Bittermandelöl auftreten (Möller und Strecker). Bei der Oxydation der Phenyllessigsäure in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat wird benzoësaures Kalium gebildet. Setzt man in alkalischer Lösung die Phenyllessigsäure der Einwirkung von Ozon aus, so verbrennt sie zu Kohlenoxyd und Wasser, indem sich nur vorübergehend Benzaldehyd bildet (Slawik⁵⁾).

Lässt man auf Phenyllessigsäure Chlor im Sonnenlicht einwirken, so entsteht p-Chlortoluylsäure. Brom tritt bei einer Temperatur von 150° an Stelle von Wasserstoff in die Seitenkette und giebt zur Bildung von Phenylmonobromessigsäure Veranlassung (Radziszewski). Lässt man Brom bei 230–240° auf Phenyllessigsäure einwirken, so findet Condensation zweier Molecüle Phenyllessigsäure unter Abspaltung von Bromwasserstoff statt, es tritt,

¹⁾ Berl. Ber. (1869) **2**, 207.

²⁾ Ibid. (1881) **14**, 1645.

³⁾ Ibid. (1879) **12**, 1765.

⁴⁾ Ibid. (1881) **14**, 239.

⁵⁾ Ibid. (1874) **7**, 1055.

allerdings in kleiner Menge (5 pct. der angewandten Phenylelessigsäure), Diphenylmaleinsäureanhydrid auf (Reimer), das im Anschluss an das Stilben abgehandelt wird. Unter Abkühlung mit Phenylelessigsäure zusammengebracht, substituirt Brom Wasserstoffatome, die am Kern stehen, und zwar unter Bildung von o- und p-Brom-phenylelessigsäure (Radziszewski, Bedson). Bei der Einwirkung von Salpetersäure treten ebenso gleichzeitig o- und p-Nitrophenylelessigsäure neben einander auf (Radziszewski, Bedson).

Erhitzt man phenylelessigsäures Natron mit Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid, so entsteht Phenylzimmtsäure (Oglialoro).

Im Organismus geht die Phenylelessigsäure in die Phenylaceturssäure über und wird nicht wie die Phenylpropionsäure in Hippursäure verwandelt (E. Salkowski und H. Salkowski).

Eigenschaften. Die Phenylelessigsäure schmilzt bei $76^{\circ},5$ und verbreitet beim Erhitzen schon unter 100° zum Husten reizende Dämpfe. Sdp. 262° corr. $265^{\circ},5$. Die Ausdehnung der flüssigen Säure beträgt zwischen 83° und 135° : 0,0429 des Volums bei 83° , also für einen Grad 0,000825. Das spec. Gew. der Säure, verglichen mit Wasser bei 4° , ist bei 83° : 1,0778 und bei 135° : 1,0334. Die Phenylelessigsäure löst sich in kaltem Wasser wenig, reichlich in kochendem Wasser, worin der Ueberschuss der Säure schmilzt. Beim Erkalten scheidet die heiss gesättigte Lösung so lange die Säure flüssig aus, bis die Temperatur der Flüssigkeit unter den Schmelzpunkt der Säure gesunken ist. Von Alkohol wird sie mit grosser Leichtigkeit gelöst, ebenso von Aether, der sie beim Schütteln der wässrigen Lösung entzieht. Die umkrystallisirte Säure bildet farblose, breite, sehr dünne Blätter, welche einzeln als spitze Rhomben erscheinen, schön irisiren und mit der Benzoëssäure grosse Aehnlichkeit haben.

636. Salze und Aether der Phenylelessigsäure.

Salze¹⁾. Die Salze der Phenylelessigsäure mit Ammonium, Kalium, Natrium, Calcium, Baryum krystallisiren ihrer grossen Löslichkeit halber nur schwierig (Möller und Strecker). Calciumsalz: $(C_8H_7O_2)_2Ca + 3H_2O$ (Radziszewski). Silber-salz: $C_8H_7O_2Ag$, fällt aus der Lösung der Säure in Ammoniak beim Versetzen mit Silbernitrat in feinen, farblosen Blättchen, die sich beim Kochen lösen und beim Erkalten wieder auskrystallisiren. Mit Kupfersulfat liefert die Lösung der Säure in Ammoniak einen hellgrünen, amorphen Niederschlag (Möller und Strecker).

Zersetzungen der Salze.

Unterwirft man eine wässrige Lösung (spec. Gew. 1,11) von phenylelessigsaurem Kalium der Electrolyse, so tritt am + Pol unter Bräunung der Flüssigkeit ein festes, nach Bittermandelöl riechendes Product auf. Die am positiven Pole ausgeschiedenen Gase bestanden aus Sauerstoff und Kohlensäure, während am negativen Pole nur Wasserstoff gefunden wurde. Verwendete man eine alkalische Lösung (spec. Gew. 1,15, zwei Mol. KOH auf 1 Mol. Säure), so tritt am + Pol der Geruch nach Bittermandelöl auf — die

¹⁾ Möller und Strecker, Ann. Ch. (1860) **113**, 66. Radziszewski, Berl. Ber. (1870) **3**, 198.

Flüssigkeit wird sauer, es entwickelt sich neben Sauerstoff auch Ozon — am negativen Pol Wasserstoff. Aus der abgeschiedenen braunen, harzigen Masse konnten durch Aether zwei Körper extrahirt werden, von denen der eine bei 90—95°, der andere bei 115° schmilzt (Slawik¹⁾.

Destillirt man phenylessigsäures Baryum, so wird Dibenzylketon (symmetrisches Diphenylaceton) gebildet. Phenylessigsäures Calcium mit benzoësaurem Calcium gemischt destillirt, lieferte Desoxybenzoïn (Phenyl-benzylketon), wodurch die Constitution dieses Körpers festgestellt wurde. Ein Gemisch von phenylessigsäurem und ameisensaurem Calcium giebt bei der Destillation den α -Tolylaldehyd (§. 428), während phenylessigsäures Baryum und essigsäures Baryum: Aceton, Toluol, Phenylaceton, Diphenylaceton und brenzliche Oele liefern (Radziszewski).

Phenylessigsäures Baryum und Schwefel innig gemischt und der trocknen Destillation unterworfen, ergeben Stilben (Radziszewski) neben nicht unbeträchtlichen Mengen Thionessal (Forst), ebenso wird aus phenylessigsäurem Blei und Schwefel: Stilben gewonnen, neben einem nicht näher untersuchten niedriger schmelzenden Körper (Radziszewski).

Aether²⁾.

Phenylessigsäure-methyläther: $C_6H_5.CH_2.CO_2.CH_3$, durch Einwirkung von Salzsäure auf Methylalkohol und Phenylessigsäure gewonnen, ist eine farblose, bewegliche, schwach, aber fein riechende Flüssigkeit, vom spec. Gew. 1,044 bei 16°. Er siedet bei 220°.

Phenylessigsäure-äthyläther: $C_6H_5.CH_2.CO_2.C_2H_5$, besitzt einen sehr angenehmen Geruch. Sein spec. Gew. beträgt 1,031, er siedet bei 226° und wird durch rauchende Salpetersäure in den Aethyläther der p-Nitrophenylessigsäure verwandelt (Radziszewski). Durch Einwirkung von alkoholischem oder wässrigem Ammoniak geht er in Phenylacetamid über (Bernthsen).

Phenylessigsäure-benzyläther: $C_6H_5.CH_2.CO_2.CH_2.C_6H_5$. Dieser Aether wurde von Slawik durch Einwirkung von Chlorbenzyl auf eine alkoholische Lösung von phenylessigsäurem Kalium erhalten. Er ist eine hellgelbe Flüssigkeit von schwachem, aromatischem Geruch und siedet von 317—319°. Sein spec. Gew. ist 1,101. Längere Zeit mit Wasser oder Kalilauge gekocht, zersetzt sich der Aether in Phenylessigsäure und Benzylalkohol.

Phenylacetylverbindungen (vergl. §. 450).

637.

Phenylacetylchlorid, α -Toluylsäurechlorid. Die Eigenschaften des reinen Chlorids sind noch nicht bekannt. Möller und Strecker³⁾ erhielten aus α -Toluylsäure mit Phosphorpentachlorid bei der Rectification eine schwere, farblose, rauchende Flüssigkeit, die mit Ammoniak in α -Toluylsäureamid überging. Popoff giebt an, dass Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf phenylessigsäures Calcium die beste Ausbeute (10 pct.) an Chlorid gäbe, welches jedoch bei jeder Destillation Zersetzung erleide. Gräbe und Bungener

¹⁾ Berl. Ber. (1874) 7, 1056.

²⁾ Radziszewski, Berl. Ber. (1869) 2, 208. Slawik, Berl. Ber. (1874) 7, 1056.

³⁾ Ann. Ch. (1860) 113, 68.

umgehen deshalb die Destillation, mischen Phosphorchlorid und α -Toluylsäure im Verhältniss gleicher Molecüle, erwärmen das Reactionsproduct auf 120° , um das Phosphoroxychlorid zu verjagen und leiten einen trocknen Kohlensäurestrom hindurch, bis nichts mehr überdestillirt. Das Phenylacetylchlorid bleibt kaum gefärbt zurück. A. W. Hofmann ¹⁾ bezeichnet das Phenylacetylchlorid als eine ziemlich leicht zersetzliche Substanz, er benutzte das rohe Chlorid zur Darstellung von Phenyläthenyl-amidobenzolsulfhydrat aus Amidophenylmercaptan. Popoff ²⁾ stellte durch Einwirkung von Zinkmethyl auf das Phenylacetylchlorid sowohl Benzylmethylketon (Phenylacetone) als Benzyl-dimethylcarbinol dar; Zinkäthyl ergab das Benzyläthylketon. Lässt man auf ein Gemenge von Phenylacetylchlorid (1 Mol.) und Benzol (1 Mol.) (Gräbe und Bungener) oder Toluol (Mann ³⁾ oder Naphtalin (Gräbe und Bungener ⁴⁾ Aluminiumchlorid einwirken, so entsteht das später abzuhandelnde Desoxybenzoïn, resp. Benzyl-p-tolyketon, resp. Benzyl-naphtylketon.

638.

α -Toluylsäureamid, Phenylacetamid: $C_6H_5.CH_2.CO.NH_2$. Es sind viele Bildungsweisen des Amids der α -Toluylsäure bekannt geworden. Bereits Strecker und Möller ⁵⁾, welche die α -Toluylsäure durch Zersetzen der Vulpinsäure mit Barythydrat erhalten hatten, stellten durch Einwirkung von warmem, wässrigem Ammoniak auf das noch nicht reine Chlorid das Amid der Phenyllessigsäure dar, ohne es genauer zu beschreiben. Weddige ⁶⁾ fand, dass beim Erhitzen von Benzylcyanid (Phenylacetoneitril) mit in Alkohol gelöstem Kaliumsulfhydrat beträchtliche Mengen des von ihm sorgfältiger untersuchten Phenylacetamides entstehen. Bernthsen ⁷⁾ empfiehlt die von Weddige gefundene Bildungsweise als Darstellungsmethode, wobei man nicht mehr als etwa 30 grm Benzylcyanid auf eine Operation verwenden soll. Ferner constatirte Bernthsen die Bildung des Phenylacetamids in beträchtlicher Menge neben Phenylacetothiamid bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine alkoholische, ammoniakalische Lösung von Benzylcyanid, was vielleicht durch die Zersetzung des Thiamides durch Ammoniak zu erklären ist, wenigstens geht beim andauernden Kochen der wässrigen Lösung des Phenylacetothiamids mit Ammoniak dasselbe in Schwefelammonium und Phenylacetamid über. Phenylaceto-amido-phenylimid liefert beim Kochen seiner verdünnten alkoholischen Lösung Phenylacetamid neben Anilin. Um das Phenylacetamid nach der gewöhnlichen, zu Amiden führenden Methode durch Kochen des α -Toluylsäure-äthyläthers mit concentrirtester Ammoniaklösung darzustellen, ist nach Bernthsen monatelanges Sieden erforderlich. Rascher vollzieht sich die Umwandlung beim Erhitzen der Mischung auf

1) Berl. Ber. (1880) **13**, 1234.

2) Ibid. (1879) **5**, 500; (1875) **8**, 768 Corr.

3) Ibid. (1881) **14**, 1646.

4) Ibid. (1879) **12**, 1078, 1079.

5) Ann. Ch. (1860) **113**, 68.

6) J. pr. Ch. (1873) N. F. **7**, 99.

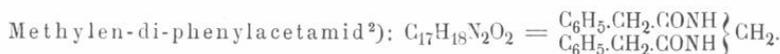
7) Ann. Ch. (1877) **184**, 294, 316. Berl. Ber. (1875) **8**, 692; (1880) **13**, 817.

140—150°. Während bei Anwendung von alkoholischem Ammoniak die Umwandlung noch unvollständig zu sein scheint, entsteht mit wässrigem Ammoniak neben α -Toluylsäureamid auch das Ammoniumsalz der α -Toluylsäure, so dass sich wohl das Erhitzen des Phenylessigsäureäthers mit einem Gemisch von wässrigem und alkoholischem Ammoniak am meisten empfiehlt. Erhitzt man Benzylcyanid mit Wasser zu gleichen Moleculen auf 250—280° oder mit essigsauerm Ammoniak auf 260°, so enthält das Innere der Röhre eine blättrig-krySTALLINISCHE Masse, die vorwiegend aus α -Toluylsäureamid besteht (Bernthsen). Reimer¹⁾ beobachtete die Bildung geringer Mengen Phenylessigsäureamid (1 pct.) neben Benzylcyanid bei der Einwirkung von Cyankalium auf Benzylchlorid. Aus Methylen-di-phenylacetamid (§. 639) entsteht es in theoretischer Menge bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure und Braunstein (E. Hepp).

Das Phenylacetamid stellt lange, weisse, atlasglänzende Blätter oder dünne Tafeln dar, die bei 155—156° schmelzen und zwischen 181° und 184° unzersetzt sieden (Weddige), in Wasser und Aether wenig, in Alkohol und Benzol leichter löslich sind.

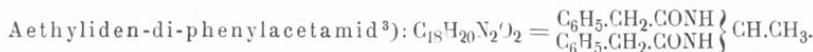
Kocht man eine wässrige Lösung von Phenylacetamid mit Quecksilberoxyd, so löst sich letzteres auf, und beim Erkalten scheiden sich feine Nadeln einer bei 208° schmelzenden Quecksilberverbindung aus (Reimer).

Complicirtere Amide der Phenylessigsäure (vergl. §. 462). 639.



Ein Gemisch von einem Theil Methylal (1 Mol.) und drei Theilen Benzylcyanid (2 Mol.) wird zuerst mit einem Gemenge von gleichen Vol. Eisessig und conc. Schwefelsäure, später mit conc. Schwefelsäure allein unter stetem Umschütteln erwärmt und nach zwei- bis dreistündigem Stehen in Wasser gegossen. Das weisse, krySTALLINISCHE Pulver wird mit Ammoniak gewaschen und bildet aus Eisessig umkrySTALLISIRT kleine, bei 205° schmelzende Nadeln. Der Körper destillirt zum grössten Theil ohne Zersetzung, in Wasser ist er beinahe unlöslich, sehr schwer löslich in Aether und in Ligroin, leichter löst er sich in Schwefelkohlenstoff, in ziemlicher Menge in heissem Alkohol und heissem Eisessig.

Erhitzt man das Methylen-di-phenylacetamid mit Salzsäure oder mit alkoholischer Kalilauge im zugeschmolzenen Rohr, so erhält man Phenylessigsäure. Verdünnte Schwefelsäure (1 : 5) bleibt selbst beim Erhitzen ohne Einwirkung, auf Zusatz von Braunstein findet eine Gasentwicklung statt, und aus dem heissen Filtrat krySTALLISIRT beim Erkalten Phenylacetamid aus in theoretischer Menge. Von conc. Schwefelsäure wird der Körper in der Kälte gelöst, beim Erhitzen unter Braunwerden aber vollständig zersetzt.



¹⁾ Berl. Ber. (1880) **13**, 741.

²⁾ E. Hepp, Berl. Ber. (1877) **10**, 1650 (vergl. §. 463).

³⁾ Bernthsen, Ann. Ch. (1877) **184**, 318.

Während reiner Aldehyd auf Phenylacetamid nicht einwirkt, verbinden sich die beiden Substanzen auf Zusatz von 2—3 Tropfen Salzsäure unter Erwärmung sofort; das Amid löst sich auf, und nach wenigen Momenten erstarrt das Ganze zu einem Krystallbrei von Aethyliden-di-phenylacetamid (vergl. Aethyliden-di-benzamid §. 463). Das Reactionsproduct wird durch Waschen mit Wasser, Abpressen und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Man erhält weisse, verfilzte, wollige Nadeln, die bei 227—228° schmelzen und in heissem Wasser und Aether wenig, in kochendem Alkohol etwas leichter löslich sind. Durch verdünnte Natronlauge wird das Aethyliden-di-phenylacetamid selbst bei halbstündigem Kochen nicht verändert, während es sich beim Kochen mit sehr verdünnter Salzsäure unter Zusatz von wenig Alkohol spaltet in Aldehyd und Phenyllessigäther.

Trichloräthyliden-di-phenylacetamid: $C_{15}H_{17}Cl_3N_2O_2 = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CONH \\ C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CONH \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CONH \\ C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CONH \end{matrix}} \right\} CH.CCl_3$, entsteht nach E. Hepp ¹⁾ auf analoge Weise aus Benzylcyanid und Chloral, wie das oben beschriebene Methylen-di-phenylacetamid aus Methylal. Es bildet kleine weisse Nadeln, die beim Erhitzen unzersetzt sublimiren, ohne vorher zu schmelzen, und die sich Lösungsmitteln gegenüber genau so wie das Methylen-di-phenylacetamid verhalten.

α -Di-phenylacetamido-propionsäure: $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CONH \\ C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CONH \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CONH \\ C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CONH \end{matrix}} \right\} C \begin{matrix} < COOH \\ < CH_3 \end{matrix}$
 $= C_{19}H_{20}N_2O_4$, erhielt Böttiger ²⁾ bei der Einwirkung von Benzylcyanid auf in Schwefelsäure gelöste Brenztraubensäure. Die Eigenschaften dieser Substanz entsprechen völlig denen des aus Benzonnitril und Brenztraubensäure erhaltenen Körpers. Die Substanz ist eine Säure und schmilzt bei 145°.

Phenylacetamid ³⁾: $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CONH \cdot C_6H_5$, wird durch längeres Kochen von Anilin mit Phenyllessigsäure gewonnen. Es krystallisirt in glänzenden, platten Nadeln, welche bei 117° schmelzen. Durch Erhitzen mit Schwefel wird die Masse verkohlt.

640. Phenacetursäure, Phenylacetyl-glycocoll: $C_{10}H_{11}NO_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH$. Wie die Benzoëssäure im Organismus in Benzoylglycocoll (Hippursäure §. 475) übergeführt wird, so die Phenyllessigsäure in das entsprechende Glycocollderivat, das Phenylacetyl-glycocoll, oder wie E. Salkowski und H. Salkowski ⁴⁾ den Körper nennen, in die Phenacetursäure. Phenyllessigsäure wurde in Mengen von 1,5 bis 2 grm, zum grössten Theil an Natron gebunden, täglich einem Hunde mit der Nahrung verabreicht und der eingedampfte Harn entweder direct oder nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure mit Aether extrahirt. Die nach dem Abdestilliren des Aethers erhaltenen Rückstände wurden alsdann mit Kalkmilch und Wasser erwärmt, der überschüssige Kalk durch Kohlensäure entfernt, das Filtrat mit Kohle behandelt und zur Krystallisation eingedampft. Aus dem Kalksalz wird die

¹⁾ Berl. Ber. (1877) **10**, 1651.

²⁾ Ibid. (1881) **14**, 1600.

³⁾ A. W. Hofmann, Berl. Ber. (1880) **13**, 1225.

⁴⁾ Berl. Ber. (1879) **12**, 653.

Säure durch Salzsäure abgeschieden und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt.

Eigenschaften. Die Phenacetursäure gleicht in ihrem Habitus der Hippursäure; sie krystallisirt aus Wasser in dünnen, dicht aufeinander liegenden Blättern, bei langsamer Ausscheidung in derben, anscheinend rechtwinkligen Prismen. Sie ist in Wasser schwer löslich, jedoch leichter als Hippursäure, leicht löslich in Alkohol, sehr schwer löslich in reinem Aether. Schmp. 143°.

Salze. Die Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich. Das Silber-
salz: $C_{10}H_{10}NO_3Ag$, ist ein fast unlöslicher, amorpher, allmählich krystallinisch werdender Niederschlag. Das Kalksalz besitzt etwa dieselbe Löslichkeit wie das der Hippursäure. Das Kupfersalz bildet einen blauen, krystallinischen, ziemlich schwer löslichen Niederschlag.

Phenyläthylverbindungen (vergl. §. 485).

641.

Phenylacetothiamid (Thio- α -toluylamid): $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CSNH_2$. Die Entstehung dieses Körpers wurde zuerst von Colombo und Spica¹⁾ bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Benzylcyanid beobachtet. Bernthsen²⁾ bemerkte beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine alkoholische Lösung von Benzylcyanid auch nach längerem Stehen derselben keine Veränderung. Setzt man dagegen eine kleine Menge alkoholisches oder wässriges Ammoniak zu, so färbt sich die Flüssigkeit unter reichlicher Absorption von Schwefelwasserstoff hellroth, und es bildet sich das Thiamid der α -Toluylsäure neben nicht unbeträchtlichen Mengen von α -Toluylsäureamid (§. 638). Durch ein detaillirtes Studium der Umsetzungen des Phenylacetothiamids und des früher bereits abgehandelten Benzothiamids (§. 489) bewies Bernthsen, dass bei der Addition von Schwefelwasserstoff an die Nitrile einbasischer Säuren thatsächlich die Amide der Thiosäuren entstehen.

Darstellung: Durch ein Gemisch von 200 grm Benzylcyanid mit 500 grm Alkohol und 45 grm alkoholischer Ammoniaklösung wird mehrere Tage lang ein Strom von Schwefelwasserstoff geleitet, und die Flüssigkeit unter Luftabschluss einige Wochen sich selbst überlassen. Wird alsdann auf die Hälfte eingedampft, so scheiden sich Krystalle des Phenylacetothiamids aus, deren Menge sich vermehren lässt, wenn man die Mutterlaugen abermals mit Schwefelwasserstoff behandelt. Versetzt man das Rohproduct, statt einzudampfen, mit viel Wasser, so fällt Phenylacetothiamid nebst unangegriffenem Benzylcyanid aus, während Schwefelammonium und beträchtliche Mengen von α -Toluylsäureamid in Lösung gehen (Bernthsen). Man kann auch und wohl vortheilhafter durch gelindes Erwärmen von Phenylacetamid mit fünffach Schwefelphosphor das Phenylacetothiamid gewinnen (Bernthsen³⁾).

¹⁾ Gazz. chim. ital. (1875) 5, 124. Berl. Ber. (1875) 8, 821 Corr.

²⁾ Berl. Ber. (1875) 8, 691, 1319; (1876) 9, 429; (1878) 11, 1241 Ref. Ann. Ch. (1877) 184, 290, 321; (1878) 192, 1; (1879) 197, 341.

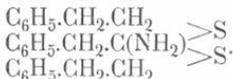
³⁾ Berl. Ber. (1878) 11, 504.

Eigenschaften. Das durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigte Phenylacetothiamid stellt prismatisch oder tafelförmig ausgebildete Krystalle des rhombischen Systems dar, die oft bis $2\frac{1}{2}$ cm gross werden. Dasselbe ist in Alkohol und Aether, besonders in der Wärme leicht löslich, auch in Wasser ist es nicht völlig unlöslich, sondern krystallisirt aus heisser, wässriger Lösung in langen, flachen Nadeln. Es schmilzt bei $97,5-98^{\circ}$ (Bernthsen).

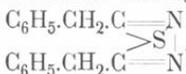
Zersetzungen und Umwandlungen: Erhitzt man das Phenylacetothiamid längere Zeit auf 120° oder kocht man es mit Wasser, so zerfällt es in Schwefelwasserstoff und Benzylcyanid. Verdünnte Salzsäure zersetzt das Thiamid schon langsam in der Kälte, rasch beim Erhitzen in Schwefelwasserstoff und Phenylessigsäure, während Kalilauge neben Schwefelwasserstoff Benzylcyanid liefert. Quecksilberoxyd, Quecksilberchlorid oder Bleiacetat entziehen dem Phenylacetothiamid gleichfalls Schwefelwasserstoff unter Bildung von Schwefelquecksilber resp. Schwefelblei und Benzylcyanid (Bernthsen).

Colombo und Spica fanden bei der Einwirkung von Zink und Salzsäure auf die alkoholische Lösung von Phenylacetothiamid als Reactionsproduct Phenyläthylamin; Spica beobachtete später, dass bei dieser Reaction neben Mono- auch Di-phenyläthylamin entsteht (§. 406).

Lässt man auf die alkoholische Lösung von Phenylacetothiamid Natriumamalgam und Essigsäure einwirken (Zink und Salzsäure als Quelle für nascenten Wasserstoff anzuwenden verbietet sich nach Bernthsen¹⁾, da die Salzsäure das in Alkohol gelöste Thiamid in Phenylessigäther verwandelt), so bilden sich kleine Mengen von Phenyläthylamin (§. 406) neben einem widrig riechenden gelben Oel und einem bei $107,5-108^{\circ}$ schmelzenden Körper. Letzterer krystallisirt aus einem Gemisch von Alkohol und Chloroform in perlmutterglänzenden Tafelchen von der Zusammensetzung: $C_{24}H_{27}NS_2$; vielleicht:



Wenn Jod und Phenylacetothiamid in heisser alkoholischer Lösung zu gleichen Molecülen aufeinander einwirken, so entsteht vorzugsweise eine aus ätherischer Lösung in gut ausgebildeten, anscheinend rhombischen Kryställchen erhaltbare Substanz, die bei $41-42^{\circ}$ schmilzt, bei höherer Temperatur unzersetzt flüchtig zu sein scheint und die Formel: $C_{16}H_{14}N_2S$, besitzt; vielleicht:



Diese Substanz wird von Zink und Salzsäure unter Schwefelwasserstoffentwicklung reducirt, wobei möglicher Weise der Körper: $C_6H_5.CH_2.CH_2.N$ (vergl. Thiobenzamid §. 489) entsteht.

Ammoniak verwandelt das Phenylacetothiamid in Phenylacetamid. Hat die Luft zur Reactionsflüssigkeit freien Zutritt, so bildet sich alsdann das

¹⁾ Ann. Ch. (1877) **184**, 301, 310.

unterschweflige Säure Salz des Phenyläthenyl-amimids, eine bei 197° schmelzende Substanz, deren Auftreten als Nebenproduct bei der Darstellung des Phenylacetothiamids von Bernthsen zuerst beobachtet wurde. Bringt man eine alkoholische Lösung von Phenylacetothiamid mit einer concentrirten wässrigen Lösung von Ammoniak unter Luftabschluss zusammen, so bildet sich die Schwefelwasserstoff-Verbindung des Phenylacet-amimids, dessen salzsaures Salz entsteht, wenn man gleichzeitig mit Ammoniak als Entschwefelungsmittel Quecksilberchlorid auf das Phenylacetothiamid einwirken lässt. Gemischte alkoholische Lösungen von Phenylacetothiamid und Anilin liefern sehr geringe Mengen unreinen Phenylaceto-phenylamimids, welcher Körper reichlicher durch Erhitzen des Thiamids mit salzsaurem Anilin erhalten wird, während salzsaures p-Toluidin unter gleichen Verhältnissen zu Phenylaceto-p-tolylamid führt.

Jodmethyl und Jodäthyl vereinigen sich schon unter 100° mit Phenylacetothiamid zu dem jodwasserstoffsäuren Salz des Phenyläthenylimidothio-methyl- resp. -äthyläthers.

Gleiche Moleküle von Benzaldehyd und Phenylacetothiamid vereinigen sich bei 3- bis 4stündigem Erhitzen unter Wasseraustritt zu einem gelbrothen, nicht krystallisirenden Oel.

Phenyläthenyl-imido-thiomethyläther¹⁾: $C_6H_5.CH_2.C \begin{matrix} \sphericalangle \\ \sphericalangle \end{matrix} \begin{matrix} NH \\ SCH_3 \end{matrix}$ 642.

Das jodwasserstoffsäure Salz dieser Base entsteht unter spontaner Erwärmung und Verflüssigung der Masse, wenn man Jodmethyl auf Phenylacetothiamid einwirken lässt. Durch Waschen mit trockenem Aether von unangegriffenem Phenylacetothiamid gereinigt, schmilzt das Jodhydrat bei 138—139°.

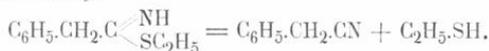
Das Platinchlorid-Doppelsalz: $(C_6H_5.CH_2.C \begin{matrix} \sphericalangle \\ \sphericalangle \end{matrix} \begin{matrix} NH \\ SCH_3 \end{matrix}.HCl)_2.PtCl_4$, bildet gelbe Blättchen, die ausfallen, wenn man der rasch mit überschüssigem, frisch gefälltem Chlorsilber versetzten Lösung des Jodids nach dem Filtriren sofort Platinchlorid zusetzt (Bernthsen).

Phenyläthenyl-imido-thioäthyläther²⁾: $C_6H_5.CH_2.C \begin{matrix} \sphericalangle \\ \sphericalangle \end{matrix} \begin{matrix} N \\ S.C_2H_5 \end{matrix}$
 Lässt man Jodäthyl oder Bromäthyl bei 100° auf Phenylacetothiamid einwirken, so addiren sich beide Substanzen unter Bildung des jodwasserstoffsäuren Salzes: $C_6H_5.CH_2.C \begin{matrix} \sphericalangle \\ \sphericalangle \end{matrix} \begin{matrix} N \\ S.C_2H_5.HJ \end{matrix}$, resp. bromwasserstoffsäuren Salzes. Diese Verbindungen sind sehr zersetzlich; sie lösen sich in Wasser sehr leicht, auch in Alkohol leicht, in Aether sind sie unlöslich. Beim Waschen mit Aether wird das Jodid fast weiss, nimmt aber beim Trocknen gleich wieder dunkle Färbung an. Es krystallisirt aus 30° warmem Wasser unter theilweiser Zersetzung in gelbbraunen Prismen, deren Schmp. zwischen 115—116° liegt, die indess schon vorher erweichen.

¹⁾ Ann. Ch. (1878) **192**, 56.

²⁾ Ibid. (1878) **192**, 56; (1879) **197**, 343 (§. 492).

Das Platinchlorid-Doppelsalz: $(C_{10}H_{14}NSCl)_2.PtCl_4$, bildet, auf eine analoge Art dargestellt, wie das entsprechende Salz der Methylverbindung gelbe Blätter, die schon unter 130° schmelzen. Durch Natronlauge wird aus den frisch bereiteten Lösungen von Chlorid, Jodid oder Bromid ein Oel abgeschieden, das ungemein zersetzlich ist. Langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, schnell beim Erwärmen, auch der ätherischen Lösung, spaltet sich Mercaptan ab; es hinterbleibt Bencyleyanid (Bernthsen):



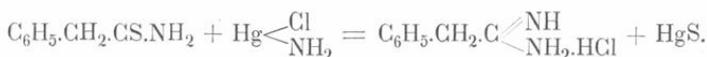
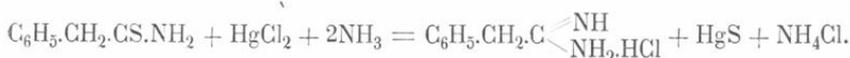
643. Phenyläthethyl-amidobenzolsulphydrat¹⁾: $C_{14}H_{11}NS = C_6H_5.CH_2.C \begin{array}{l} \text{N} \\ \text{S} \end{array} > C_6H_4$. Diese Substanz kann nicht analog dem nächst niederen Homologon, dem Benzenyl-amidobenzolsulphydrat (§. 493), durch Einwirkung von Schwefel auf Phenylacet-anilid erhalten werden, wohl aber bildet sie sich leicht durch Einwirkung von Phenylacetylchlorid auf Amidophenylmercaptan oder dessen Chlorhydrat. Man lässt das directe Product der Behandlung von Phenylessigsäure mit Phosphorpentachlorid, von welchem das Phosphoroxchlorid durch Erwärmen entfernt worden ist, etwa eine Stunde lang mit salzsaurem Amidophenylmercaptan digeriren und destillirt das Reactionsproduct. Es geht eine braune, allmählich krystallinisch erstarrende Flüssigkeit über, die grösstentheils aus dem salzsauren Salz des Phenyläthethyl-amidobenzolsulphydrats besteht, das beim Umkrystallisiren aus reiner Salzsäure sich in sternförmig gruppirt, hellgelben, feinen Nadeln ausscheidet. Beim Liegen an der Luft verliert das salzsaure Salz, langsam bei gewöhnlicher, schneller bei höherer Temperatur, Salzsäure. Versetzt man die Lösung des salzsauren Salzes mit einem Alkali, so scheidet sich die Base als eine ölige Flüssigkeit von aromatischem Geruche aus, welche in Wasser unlöslich ist, leicht löslich dagegen in Alkohol und Aether. Schmilzt man das salzsaure Salz der Base mit Alkali, so werden Amidophenylmercaptan und Phenylessigsäure zurückgebildet.

Das Platinchlorid-Doppelsalz: $2(C_{14}H_{11}NS.HCl).PtCl_4 + 5H_2O$, wird beim Vermischen concentrirter Lösungen von salzsaurem Salz und Platinchlorid erhalten und krystallisirt in gelben Nadeln.

644. † Phenylacet-imido-amid, Phenyläthethyl-amimid²⁾: $C_6H_5.CH_2.C \begin{array}{l} \text{NH} \\ \text{NH}_2 \end{array}$. In dem Phenylaceto-thiamid wird beim Behandeln mit Ammoniak der Schwefel durch den Imidrest ersetzt; hat die Luft bei dieser Reaction Zutritt, so entsteht das unterschwefligsaure, ist die Luft ausgeschlossen, das schwefelwasserstoffsäure Salz des Phenylacet-imido-amids. Lässt man gleichzeitig mit Ammoniak Quecksilberchlorid als Entschwefelungsmittel auf Phenylaceto-thiamid einwirken, so entsteht neben Salmiak und Quecksilbersulfid ebenfalls Phenylacetamid, wohl nach einer der folgenden zwei Gleichungen:

¹⁾ A. W. Hofmann, Berl. Ber. (1880) **13**, 1225, 1235.

²⁾ Bernthsen, Ann. Ch. (1877) **184**, 340 (§. 496).

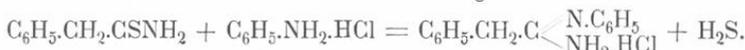


Durch Alkalien wird die freie Base aus ihren Salzen abgeschieden und muss der Einwirkung des Alkalis möglichst rasch entzogen werden, da sie sonst unter Abspaltung von Ammoniak zersetzt wird. Man erwärmt also z. B. das feste unterschweflige Salz des Amimids mit concentrirtester Kalilauge; kühlt man nach gänzlichem Verflüssigen und kurzem Schütteln schnell mit kaltem Wasser ab, so erstarrt das oben aufschwimmende Oel zu einer strahlig krystallinischen Masse, die sich weder aus Wasser, noch aus Aether oder Alkohol umkrystallisiren lässt, wohl aber aus wasserfreiem Benzol. Aus letzterem Lösungsmittel krystallisirt die Base in kleinen, weissen Nadeln, die bei 116—117°,5 schmelzen, in Aether wenig, in Alkohol leicht, auch in Wasser und verdünnter Kalilauge ziemlich leicht löslich sind. Das Phenylacetamid ist eine starke Base, die Kohlensäure aus der Luft anzieht und sich in Salzsäure unter Wärmeentwicklung löst. Sie kann nicht ohne Zersetzung sublimirt werden. Die Salze zeigen, dass die Base einsäurig ist wie das Acediamin (Aethenylamid). In Lösungen ist die freie Base sehr unbeständig, in trockenem Zustand kann man sie unzersetzt aufbewahren.

Salze. Das Chlorhydrat ist ein dicker, farbloser Syrup, welcher der Luft ausgesetzt nach einigen Wochen zu einem Kuchen durchsichtiger Prismen erstarrt, die sich unter dem Exsiccator in ein Harz umwandeln. Das Chlorhydrat zieht Wasser aus der Luft an und ist mit diesem wie mit Alkohol in jedem Verhältniss mischbar; mit Wasser anhaltend gekocht liefert es Phenylacetamid. Aether fällt es aus der alkoholischen Lösung als dickes Oel. Das Platinchloriddoppelsalz: $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2, \text{HCl})_2\cdot\text{PtCl}_4$, krystallisirt in bis 1,5 cm langen Täfelchen von symmetrischer, länglich sechseckiger Form und ist in Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich. Das Nitrat scheidet sich aus wässriger Lösung in dünnen gestreiften Blättern oder aneinander gereihten Nadeln ab. Es ist nicht zerfließlich. Das saure Sulfat: $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$, ist eine strahlig krystallinische Masse, zerfließlich an feuchter Luft, leicht löslich in Alkohol. Das unterschweflige Salz: $(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2)_2\cdot\text{S}_2\text{O}_3\text{H}_2$, bildet sich beim Stehen einer ammoniakalischen Lösung von reinem Thiamid an der Luft. Eine Lösung von 30 grm Benzylecyanid in 45 grm Alkohol und 15 grm Ammoniakwasser (spec. Gew. 0,900) setzt in 4 Tagen farblose, durchsichtige Krystalle (3,75 grm) dieser als Ausgangsmaterial für die Gewinnung des Phenylacetoamido-imids wichtigen Verbindung ab. In Aether und kaltem Alkohol ist das Salz sehr wenig, auch in heissem Alkohol und kaltem Wasser wenig, in siedendem Wasser dagegen leicht löslich. Aus Wasser oder heissem verdünntem Alkohol krystallisirt das Salz in monoklinen Prismen oder Nadeln, die sich in feuchtem Zustand schwach röthlich färben und durch Wasser selbst bei mehrtägigem Kochen nicht verändert werden. Bei 150—155° beginnt sich die Substanz dunkler zu färben und etwas zu zersetzen, bei 197—198° schmilzt sie unter Aufschäumen zu einer schwarzen Harzmasse. Mit essigsaurem Blei setzt sich das Salz in unterschwefligsaures Blei und essigsaures Phenylaceto-amido-imid um.

Essigsäures Phenylacetamid: $C_8H_{10}N_2 \cdot C_2H_4O_2$, ist luftbeständig und krystallisirt aus Alkohol, in dem es ebenso wie in Wasser leicht löslich ist, in weissen, concentrisch gruppirten Nadeln und wird aus der alkoholischen Lösung durch Aether als krystallinischer Niederschlag gefällt. Auf 160° erhitzt beginnt es sich röhlich zu färben und schmilzt bei $195^{0,5}$ anscheinend unter Zersetzung. Oxal-säure Salze. Das normale Oxalat: $(C_8H_{10}N_2)_2 \cdot C_2O_4H_2$, ist in Aether und kaltem oder heissem Alkohol wenig, in Wasser leichter löslich, es krystallisirt aus der wässrigen Lösung in weissen Prismen oder spitzen Nadeln, aus Alkohol zuweilen in scheinbar cubischen Kryställchen. Das saure Oxalat ist in Wasser und Alkohol leichter löslich und krystallisirt aus letzterem in weissen concentrischen Gruppen, die aus verfilzten Nadeln bestehen.

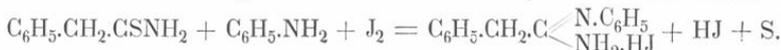
Phenylaceto-amido-phenylimid¹⁾: $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C \begin{matrix} \swarrow N \cdot C_6H_5 \\ \searrow NH_2 \end{matrix}$. Das unterschweflige Salz dieser Base scheint sich nach wochenlangem Stehen aus einer alkoholischen Lösung von Phenylacethiamid und Anilin abzuscheiden. Erhitzt man Phenylacethiamid und salzsaures Anilin am Rückflusskühler, so lässt sich aus der wässrigen Lösung der zähen Reactionsmasse mit Ammoniak die entstandene Base als weissgelbe Masse ausfällen:



Ebenso bildet sich das salzsaure Phenylaceto-amido-phenylimid (60 pct. der Theorie), wenn man Benzylecyanid einen Tag lang auf $220-240^\circ$ im zugeschmolzenen Rohr erhitzt:



Ferner entsteht das Phenylaceto-amido-phenylimid, wenn gleichzeitig mit Anilin als Entschwefungsmittel Jod auf das Phenylacethiamid wirkt:



Das freie Phenylaceto-amido-phenylimid ist in Alkohol und Aether ausserordentlich leicht, in Wasser sehr wenig löslich. Es krystallisirt aus Alkohol in kleinen Nadelchen, zersetzt sich aber beim Kochen seiner verdünnten alkoholischen Lösung in Anilin und Phenylacetamid. Es sublimirt bei sehr vorsichtigem Erhitzen zum grossen Theil unzersetzt und bildet dann lange Nadeln, ein anderer Theil zerfällt in Anilin und Benzylecyanid. Der Schmp. der krystallisirten Substanz liegt zwischen $128-134^\circ$, die sublimirte Substanz schmolz bei $128-129^\circ$.

Die Salze zeigen wenig Neigung zur Krystallisation. Das salzsaure Salz bildet Oeltropfen, die unter dem Exsiccator allmählich zu einem spröden Harz erstarren. Das Acetat ist ein dicker, nicht hygroskopischer Syrup, der in Wasser wenig, in Alkohol leicht löslich ist. Das Nitrat wurde einmal in undeutlichen Krystallen erhalten, sonst als Syrup. Das Oxalat ist in Wasser und besonders in Alkohol leicht löslich; Aether fällt aus der alkoholischen Lösung erstarrende Oeltropfen. Es bildet krystallinische, weisse, nicht zerfliessliche Krusten.

¹⁾ Bernthsen, Ann. Ch. (1877) **184**, 342 (§. 496).

Phenylaceto-amido-p-tolyimid¹⁾: $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C \begin{matrix} \text{CH}_3 \text{[1]} \\ \text{N[4]} \\ \text{NH}_2 \end{matrix} \text{C}_6H_4$. Ent-

steht nach den beim Phenylaceto-amido-phenylimid beschriebenen Reactionen und wird dargestellt durch sechsständiges Erhitzen gleicher Molecüle Benzylcyanid und p-Toluidin-chlorhydrat auf 220°.

Das Phenylaceto-amido-p-tolyimid ist ausgezeichnet durch seine Krystallisationsfähigkeit, welche sich auch auf die Salze überträgt. Schmp. 118—119°. In Alkohol und Aether ist es ausserordentlich löslich und krystallisirt daraus in schief abgeschnittenen dicken Prismen oder länglichen, anscheinend triklinen Tafeln.

Salze. Das salzsaure Salz krystallisirt beim Erkalten der wässrigen Lösung in kleinen, rundlichen, unvollkommenen Kryställchen von weisser Farbe, die in Wasser wenig, in Alkohol, besonders in der Wärme leicht löslich sind; aus der Lösung fällt Aether das Salz als erstarrendes Oel. Das salzsaure Platinchlorid-Doppelsalz: $(C_{15}H_{16} \cdot N_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$, bildet kleine, gelbe, concentrisch gruppirte Prismen oder Nadeln, es ist wenig löslich in Wasser und Aether, leichter löslich in Alkohol, besonders in der Wärme. Das Nitrat fällt aus heisser Lösung zunächst in Oeltropfen, von welchen aus dann grosse, bis zu 1,5 cm lange Nadeln von weisser Farbe anschliessen, während die Tropfen selbst erstarren. In Alkohol leicht löslich, durch Aether nicht fällbar, in reinem Aether wenig löslich. Das Acetat bleibt beim Verdunsten der alkoholischen Lösung als Syrup zurück, der nach mehreren Tagen krystallinisch erstarrt. Das saure Oxalat bildet beim Krystallisiren aus der alkoholischen Lösung kleine Nadelchen; es ist in Aether schwer, in Wasser wenig, in heissem Alkohol leicht löslich.

Phenylacetonitril, Benzylcyanid: $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CN$. Das Benzylcyanid 645. findet sich in der Natur und zwar nach A. W. Hofmann²⁾ sowohl in dem Oel, welches Kraut, Blüten und Samen der Kapuzinerkresse (*Tropaeolum majus*) bei der Destillation mit Wasserdampf liefern, als auch in dem Oel der Gartenkresse (*Lepidium sativum*). Entdeckt wurde das Benzylcyanid von Cannizzaro³⁾, der es durch Einwirkung von Cyankalium auf Benzylchlorid gewann, ohne indessen über die Eigenschaften mehr anzugeben, als dass es bei der Behandlung mit Kalilauge in α -Toluylsäure übergeht. Radziszewski⁴⁾ stellte aus dem nach Cannizzaro bereiteten rohen Benzylcyanid durch Destillation mit Wasserdampf und mehrfache Rectification das Cyanid rein dar. Als Nebenproducte bei der Darstellung des Benzylcyanides aus Benzylchlorid und Cyankalium fand Reimer kleine Mengen von Phenylacetamid (§. 638), Frankland und Tompkins⁵⁾ Tribenzylamin (§. 387). Barbaglia⁶⁾ beobachtete

¹⁾ Berthsen, Ann. Ch. (1877) **184**, 346 (§. 496).

²⁾ Berl. Ber. (1874) **7**, 518, 1293.

³⁾ Ann. Ch. (1855) **96**, 246; (1861) **119**, 253.

⁴⁾ Berl. Ber. (1870) **3**, 198.

⁵⁾ J. chem. soc. (1880) **37**, 567.

⁶⁾ Berl. Ber. (1872) **5**, 270.

die Bildung von Benzylcyanid beim Erhitzen von benzylsulfosaurem Kalium (§. 383) mit Cyankalium. Eine Reihe von Bildungsweisen des Phenylacetonitrils aus Phenylacetothiamid constatirte Bernthsen. Phenylacetonitril entsteht aus Phenylacetothiamid (§. 641) beim Erhitzen für sich auf 120°, beim Kochen mit Wasser, bei der Einwirkung von Kalilauge, von Quecksilberoxyd, Quecksilberchlorid oder Bleiacetat. Ferner zerfällt nach Bernthsen Phenylaceto-amido-phenylimid (§. 644) bei vorsichtigem Erhitzen partiell in Anilin und Benzylcyanid, Phenyläthenyl-imido-thioäthyläther in Benzylcyanid und Mercaptan.

Eigenschaften. Das Phenylacetonitril ist eine wasserhelle Flüssigkeit von schwachem, aber charakteristischem Geruch. Es siedet ohne Zersetzung bei 229° und hat bei 8° das spec. Gew. 1,0155.

Umwandlungen. Durch nascirenden Wasserstoff wird nach Bernthsen das Benzylcyanid in Phenyläthylamin (§. 406) umgewandelt. Spica zeigte, dass neben Monophenyläthylamin bei diesem Reducionsvorgang auch Di- und Triphenyläthylamin sich bilden. Beim Erhitzen mit Wasser auf 250—280° oder mit essigsäurem Ammonium auf 200° nimmt das Benzylcyanid ein Molecül Wasser auf und geht in Phenylacetamid über (Bernthsen). Durch anhaltendes Kochen mit concentrirter Kalilauge entsteht aus Phenylacetonitril unter Ammoniakentwicklung phenylessigsäures Kalium (Cannizzaro). Glatter verseift sich das Benzylcyanid durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure (Radziszewski) oder durch Erhitzen mit englischer Schwefelsäure (Thomas Maxwell). Erhitzt man Benzylcyanid mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumsulfhydrat, so geht es in Phenylacetamid über (Weddige). Schwefelwasserstoff in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung verwandelt das Phenylacetonitril in Phenylacetothiamid (Colombo und Spica; Bernthsen).

Benzylcyanid und Methylal, resp. Chloral liefern bei der Einwirkung von Schwefelsäure Methylen-di-phenylacetamid (§. 639), resp. Trichloräthylidendi-phenylacetamid (E. Hepp). Verwendet man bei dieser Reaction statt eines Aldehydes die Brenztraubensäure, so entsteht ein offenbar analoges Condensationsproduct von der Formel: $C_{19}H_{20}N_2O_4$ (Böttinger, §. 639). Beim Erhitzen von Benzylcyanid mit salzsaurem Anilin, resp. salzsaurem p-Toluidin bildet sich salzsaures Phenylaceto-amido-phenylimid (§. 644), resp. salzsaures Phenylaceto-amido-p-tolyimid (Bernthsen).

Lässt man Brom bei 120—130° auf Benzylcyanid einwirken, so entstehen nach Reimer zwei Substanzen, erstens: $C_6H_7NBr_2 = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot C \begin{matrix} \text{NH} \\ \text{Br} \end{matrix}$, Phenylbromacetimidbromid und zweitens als Hauptproduct Phenylbromacetonitril: $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CN$. Erhitzt man letzteres auf 160—180°, dann bildet sich unter intramolecularer Condensation das im Anschluss an die Di-phenylmaleinsäure abzuhandelnde Dicyanstilben, welches man auch direct aus Benzylcyanid erhält, im Falle die Einwirkung des Broms bei 150—160° stattfindet. Salpetersäure (spec. Gew. 1,5) verwandelt das Phenylacetonitril

in das Nitril der p-Nitrophenylelessigsäure (§. 651) (Radziszewski, Czumpelick, Gabriel), während Benzonitril bekanntlich beim Nitriren m-Nitrobenzonitril (§. 536) ergibt.

Bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf Phenylacetonitril entdeckten Frankland und Tompkins neben einer sauerstoffhaltigen, von ihnen als Benzacin bezeichneten Substanz einen mit dem Benzylecyanid procentisch gleich zusammengesetzten Körper, den sie als Cyanbenzin betrachten, und der im Anschluss an das Benzylecyanid abgehandelt werden wird.

Cyanbenzin: nC_8H_7N . Das wahrscheinlich dem Kyaphenin ent- 646.
sprechende Cyanbenzin bildet sich, wenn gleiche Theile Zinkäthyl (30 grm) und Phenylacetonitril (30 grm) in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben zusammengegeben werden. Die freiwillig unter Erwärmung und Gasentwicklung eintretende Reaction wird durch Eintauchen des Kolbens in kaltes Wasser gemässigt und schliesslich durch Erhitzen im Oelbad auf 130° zu Ende geführt. Aus dem alkoholischen Extract des Reactionsproductes setzt sich allmählich eine geringe Menge einer krystallinischen Substanz ab, die sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol in zwei verschiedene Körper spalten lässt, in das Cyanbenzin und das Benzacin. Ersteres bildet Büschel von seidenartigen, bei $170-171^\circ$ schmelzenden Nadeln und besitzt dieselbe procentische Zusammensetzung wie das Phenylacetonitril. Da nun, wie Frankland und Evans ¹⁾ zeigten, bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf Benzonitril (§. 498) Kyaphenin (§. 500) entsteht, so nehmen Frankland und Tompkins ²⁾ an, dass das Cyanbenzin zu dem Phenylacetonitril in demselben Verhältniss steht, wie das Kyaphenin zum Benzonitril.

Das Cyanbenzin ist wenig löslich in heissem, unlöslich in kaltem Wasser, aber leicht löslich in Eisessig, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Da es mit Säuren Salze zu bilden scheint, z. B. mit Salzsäure eine gummöse Masse, in der wohl das salzsaure Cyanbenzin vorliegt, so wird sich mit Hülfe dieser Eigenschaft wohl auch das Moleculargewicht des Cyanbenzins ermitteln und feststellen lassen, ob sein Molecül durch Condensation dreier Molecüle Phenylacetonitril entstanden ist.

Benzacin: $C_{32}H_{27}N_3O$, krystallisirt aus den alkoholischen Mutterlaugen des Cyanbenzins. Es bildet ausgebildete, anscheinend rhomboëdrische Krystalle, die bei 150° schmelzen.

Substitutionsproducte der Phenylelessigsäure.

647.

Bei der Phenylelessigsäure sind zwei Klassen von Substitutionsproducten zu unterscheiden, einmal diejenigen, bei denen eines oder beide Wasserstoffatome an dem mittelständigen Kohlenstoffatom der Seitenkette substituirt sind, dann diejenigen, bei denen Substitution der Wasserstoffatome des Benzolrestes der Phenylelessigsäure stattgefunden hat. Nur die der zweiten Klasse

¹⁾ J. chem. soc. (1880) **37**, 563.

²⁾ Ibid. (1880) **37**, 566.

angehörigen Verbindungen werden im Anschluss an die Phenylelessigsäure zu besprechen sein, die der ersten Klasse werden, wie bereits mehrfach erwähnt (§§. 433 III, IV, 617), dem in diesem Werk eingehaltenen System gemäss in späteren Kapiteln abgehandelt und zwar im Anschluss an die entsprechenden Sauerstoffverbindungen, die Phenylglycolsäure oder Mandelsäure und die Phenylglyoxylsäure.

In Betreff der Zahl, Isomerie und Bezeichnung der im Benzolrest substituirten Phenylelessigsäuren gelten die in den einleitenden Bemerkungen zu den substituirten Benzoëssäuren (§. 501) gemachten Angaben. Die Theorie deutet die Existenz von je drei isomeren Modificationen eines Monosubstitutionsproductes an, allein noch von keinem sind alle drei Modificationen bekannt geworden, die Meta-Substitutionsproducte fehlen. Ausser ziemlich vielen monosubstituirten Phenylelessigsäuren kennt man noch einige disubstituirte, während trisubstituirte bis jetzt nicht beschrieben worden sind.

Bildungsweisen.

Es sind fast ausschliesslich zwei Bildungsweisen, nach denen man die im Benzolrest monosubstituirten Phenylelessigsäuren erhalten hat, erstens durch directe Substitution der Phenylelessigsäure, zweitens aus den substituirten Benzylecyaniden.

Bei der directen Substitution verhält sich die Phenylelessigsäure analog wie z. B. Toluol, indem vorzugsweise Paraverbindungen, daneben Orthoverbindungen entstehen. Die Phenylelessigsäure zeigt also in dieser Hinsicht ein von der Benzoëssäure (§. 502), aus welcher sich bei directer Substitution wesentlich Glieder der Metareihe bilden, ganz charakteristisch verschiedenes Verhalten.

Nach der zweiten Bildungsweise sind gleichfalls hauptsächlich para- und orthosubstituirte Phenylelessigsäuren gewonnen worden, indem aus den para- und orthosubstituirten Toluolen durch die entsprechenden Benzylchloride oder Benzylbromide die substituirten Benzylecyanide dargestellt wurden, welche durch Verseifen die substituirten Phenylelessigsäuren ergaben.

Von disubstituirten Phenylelessigsäuren sind, wie es scheint, besonders leicht die Para-ortho-Verbindungen darstellbar.

Was die Eigenschaften der bis jetzt bekannten monosubstituirten Phenylelessigsäuren betrifft, so scheinen wie bei den substituirten Benzoëssäuren auch bei den substituirten Phenylelessigsäuren die Orthoverbindungen leichter löslich zu sein und durchgängig einen niedrigeren Schmelzpunkt zu besitzen als die entsprechenden Paraverbindungen.

Halogenderivate der Phenylelessigsäure.

648. p-Chlorphenylelessigsäure, p-Chlor- α -toluylsäure: $C_6H_4 \begin{cases} [1]CH_2.COOH \\ [4]Cl \end{cases}$.

Die Entstehung dieser Säure beobachtete bereits Neuhoft¹⁾, indem er das aus

¹⁾ Ann. Ch. (1868) **147**, 347. Zeitschr. f. Ch. (1866) N. F. **2**, 654.

p-Chlorbenzylchlorid (§. 397) gewonnene, offenbar unreine Nitril mit Kalilauge verseifte. Er kam so zu einer Säure, von der er angeibt, dass sie bei 60° schmilzt. Eine bei 68° schmelzende Säure, die bei der Einwirkung von trockenem Chlor im Sonnenlicht auf Phenylelessigsäure entstand und von Radziszewski¹⁾ als p-Chlorphenylelessigsäure bezeichnet wurde, war etwas reiner als das Präparat von Neuhof. Von reinem p-Toluidin ausgehend, das in p-Chlortoluol, p-Chlorbenzylbromid (§. 398) und p-Chlorbenzylcyanid übergeführt wurde, gewannen Jackson und Field²⁾ durch Verseifen des Cyanides die reine, bei 103,5–104° schmelzende p-Chlor- α -toluylsäure. Die Angaben von Jackson und Field beschränken sich auf die Schmelzpunkte des Cyanids und der Säure, während Neuhof die bei 60° schmelzende, von ihm für p-Chlorphenylelessigsäure gehaltene Substanz, einige Salze und das Amid derselben genauer beschreibt.

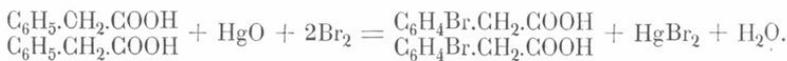
Salze. Silbersalz: $(C_8H_6ClO_2)Ag$, in Wasser sehr wenig löslich. Calciumsalz: $(C_8H_6ClO_2)_2Ca + H_2O$. Baryumsalz: $(C_8H_6ClO_2)_2Ba$.

p-Chlorphenylacetamid: C_8H_8NClO , krystallisiert aus Alkohol in grossen, weissen, tafelförmigen Krystallen, die bei 175° schmelzen.

p-Chlorphenylacetonitril, p-Chlorbenzylcyanid: C_8H_6ClN , Schmp. 29° 9 (?).

o-Bromphenylelessigsäure: $C_6H_4 \begin{matrix} [1]CH_2COOH \\ [2]Br \end{matrix}$. Dass bei der directen 649.

Einwirkung von Brom in der Kälte neben der hauptsächlich entstehenden p-Bromphenylelessigsäure eine isomere, bei 99° schmelzende Säure sich bildet, beobachtete bereits Radziszewski³⁾, der jedoch keine der beiden Säuren in reinem Zustand unter Händen hatte. Bedson⁴⁾ behandelte die in Wasser suspendirte Phenylelessigsäure nach der von Barth und Weselsky vorgeschlagenen Methode bei Gegenwart von Quecksilberoxyd mit der berechneten, in kleinen Portionen zugesetzten Menge Brom:



Nach Beendigung der Reaction fällt man das Quecksilber mit Natron und scheidet aus dem Filtrat vom Quecksilberoxyd mit Salzsäure die gebromten Säuren aus. Bei dem Umkrystallisiren aus Alkohol behält man die leichter lösliche o-Bromphenylelessigsäure in den Mutterlaugen. Mit Hülfe des leicht löslichen Baryumsalzes der o-Säure lässt sie sich frei von p-Säure gewinnen, deren Baryumsalz schwerer löslich ist. Die auf diesem Wege gewonnene Säure ist identisch mit der von Jackson und White⁵⁾ aus o-Brombenzylcyanid dargestellten o-Bromphenylelessigsäure.

¹⁾ Berl. Ber. (1869) **2**, 208.

²⁾ Ibid. (1878) **11**, 905.

³⁾ Ibid. (1869) **2**, 208.

⁴⁾ J. chem. soc. (1880) **37**, 95.

⁵⁾ Berl. Ber. (1880) **13**, 1219.

Eigenschaften. Die *o*-Bromphenylelessigsäure krystallisiert aus heissem Wasser beim Erkalten in langen, glänzenden, platten Nadeln, die bei 103—104° schmelzen (Jackson und White geben den Schmp. auf 102,5—103° an); aus Eisessig in monoklinen Krystallen. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat wird die *o*-Bromphenylelessigsäure in *o*-Brombenzoësäure (§. 514) verwandelt (Bedson).

Salze. Das Calciumsalz ist sehr löslich und krystallisiert in strahligen, wasserfreien Nadeln. Das Baryumsalz ist ein Firnis (Jackson und White).

o-Brombenzylcyanid, *o*-Bromphenylacetonitril wurde von Jackson und White durch Behandeln des in reinem Zustande bei 30° schmelzenden *o*-Brombenzylbromids (§. 398) mit Cyankalium als dunkelgefärbtes Oel erhalten, welches in einer Kältemischung nicht erstarrte.

p-Bromphenylelessigsäure¹⁾: $C_6H_4 \begin{Bmatrix} [1]CH_2COOH \\ [4]Br \end{Bmatrix}$. Behandelt man Phenylelessigsäure direct oder unter Wasser bei Gegenwart von Quecksilberoxyd mit der für die Entstehung der Monobromsäure berechneten Menge Brom, so bildet sich, wie bereits bei der *o*-Bromphenylelessigsäure erwähnt wurde, als Hauptproduct *p*-Bromphenylelessigsäure, die sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht frei von Orthosäure gewinnen lässt. Jackson und Lowery stellten die *p*-Bromphenylelessigsäure durch Verseifen des *p*-Bromphenylacetonitrils mit conc. Salzsäure bei 100° dar.

Eigenschaften. Die *p*-Bromphenylelessigsäure bildet aus heissem Wasser umkrystallisiert lange, flache, der Benzoësäure ähnliche Nadeln, die bei 114—115° schmelzen, sich wenig in kaltem, leichter in siedendem Wasser lösen, sowie sehr leicht löslich sind in Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Durch Oxydation mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure wird sie in *p*-Brombenzoësäure (§. 516) umgewandelt.

Salze: Kohlensäure wird durch die *p*-Bromphenylelessigsäure sehr langsam aus ihren Salzen entwickelt. Das Ammoniumsalz bildet lange, weisse, etwas gebogene Nadeln, die in Wasser leicht löslich sind. Das Silbersalz: $C_6H_4BrO_2Ag$, ist selbst in siedendem Wasser fast unlöslich, aber leicht löslich in verdünnter Salpetersäure. Das Calciumsalz krystallisiert aus Wasser in Warzen, die unter dem Mikroskop das Aussehen einer Kastanienhülse zeigen. Das Baryumsalz bildet leicht lösliche, undeutliche Krystallmassen. Das Ammoniumsalz liefert mit Quecksilberoxyd, Quecksilberoxydul- und Bleisalzen weisse Niederschläge, von denen der letztere in siedendem Wasser etwas löslich ist und sich aus dieser Lösung in kleinen, krystallinischen Flocken ausscheidet. Eisenoxydsalze geben einen gelben Niederschlag, während Thonerde-, Chromoxyd-, Zinkoxyd-, Cobaltoxydul-, Nickeloxydul- und Magnesiumsalze keinen Niederschlag hervorbringen.

p-Brombenzylcyanid: $C_6H_4 \begin{Bmatrix} [1]CH_2CN \\ [4]Br \end{Bmatrix}$. Dieser Körper wurde von Jackson und Lowery durch Kochen des *p*-Brombenzylbromids (§. 398) mit einer alkoholischen Lösung von Cyankalium erhalten. Aus seiner alkoholischen Lösung mit

¹⁾ Radziszewski, Berl. Ber. (1869) 2, 208. Jackson und Lowery, Berl. Ber. (1877) 10, 1209. Bedson, J. chem. soc. (1880) 37, 94.

Wasser gefällt bildet es ein allmählich zu Krystallen erstarrendes Oel. Die anfangs gelben, durch Umkrystallisiren aus Alkohol weiss gewordenen Krystalle sind entweder abgestumpfte, leichter Spaltung fähige Quadratoctaëder, ganz ähnlich dem Ferrocyanium, oder Zwillingskrystalle. Sie riechen stark und unangenehm, schmelzen bei 46° und sind in Wasser unlöslich, aber leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig und Schwefelkohlenstoff. Durch heisse Salzsäure oder alkoholisches Kaliumhydrat werden sie in p-Bromphenylelessigsäure verwandelt.

Dibromphenylelessigsäure: $C_6H_3Br_2.CH_2.COOH$, bildet sich nach Bedson¹⁾, wenn gepulverte rohe Monobromphenylelessigsäure mit der berechneten Menge Brom monatelang der Wirkung des Sonnenlichts ausgesetzt wurde.

p-Jodphenylelessigsäure, p-Jod- α -toluylsäure²⁾: $C_6H_4 \left\{ \begin{matrix} [1]CH_2.COOH \\ [4]J \end{matrix} \right.$, 650.

entsteht aus dem p-Jodbenzylcyanid (§. 399) durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 100°. Durch Krystallisation aus kochendem Wasser gereinigt, bildet die p-Jodphenylelessigsäure schmale, weisse, zugespitzte Platten, die bei 135° schmelzen und bei etwas höherer Temperatur in verzweigten Nadeln sublimiren. Sie ist leicht löslich in heissem Wasser, in Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Eisessig, schwer löslich in kaltem Wasser. Durch Kaliumdichromat und verdünnte Schwefelsäure wird die p-Jodphenylelessigsäure zu p-Jodbenzoësäure (§. 529) oxydirt.

Salze. In wässrigem Ammoniak löst sich die p-Jodphenylelessigsäure zwar auf, aber das Ammonsalz zersetzt sich selbst beim Verdunsten der Lösung im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur. Das Silbersalz: $C_6H_4JO_2Ag$, bildet einen weissen Niederschlag, der in kochendem Wasser wenig löslich ist und aus dieser Lösung in glänzenden Platten auskrystallisirt. Es ist leicht löslich in verdünnter Salpetersäure und durch Hitze etwas zersetzbar. Das Baryumsalz: $(C_6H_4JO_2)_2Ba + H_2O$, krystallisirt in leicht löslichen, kleinen, weissen Nadeln. Das Calciumsalz bildet leicht lösliche, verzweigte Nadeln. Die Lösung der Säure in wässrigem Ammoniak gab mit Kupfersulfat einen bläulich grünen Niederschlag, mit Bleiacetat, Hydrargyronitrat, Aluminiumchlorid eine weisse, mit Ferrichlorid eine gelblich braune, mit salpetersaurem Nickel eine grüne Fällung.

p-Jodphenylacetonitril, p-Jodbenzylcyanid: $C_6H_4 \left\{ \begin{matrix} [1]CH_2.CN \\ [4]J \end{matrix} \right.$. Diese Substanz wurde aus p-Jodbenzylbromid (§. 398) mit Cyankalium erhalten. Aus Alkohol umkrystallisirt bildet das Cyanid weisse, perlmutterglänzende Platten, die einen charakteristischen Geruch besitzen, bei 50°,5 schmelzen, in Wasser unlöslich und in Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Eisessig leicht löslich sind. Beim Erhitzen mit Salzsäure geht das p-Jodphenylacetonitril in die p-Jodphenylelessigsäure über.

Nitrophenylelessigsäuren. Die Phenylessigsäure oder α -Toluylsäure⁶⁵¹ verhält sich gegen Salpetersäure anders als die Benzoësäure. Während aus letzterer und dem Benzaldehyd vorzugsweise Metaverbindungen entstehen,

¹⁾ J. chem. soc. (1880) 37, 96.

²⁾ Mabery und Jackson, Berl. Ber. (1878) 11, 55.

substituiert Salpetersäure bei der Phenylelessigsäure ein in Para- oder in Ortho-Stellung zu der Seitenkette befindliches Wasserstoffatom, es wird neben p-Nitro-auch o-Nitrophenylelessigsäure erhalten, die m-Nitrophenylelessigsäure ist bis jetzt nicht bekannt geworden. In unreinem Zustande wurden p- und o-Nitrophenylelessigsäure zuerst von Radziszewski beschrieben, Bedson stellte die beiden Säuren in reinem Zustand dar, Thomas Maxwell zeigte, wie man mittelst der Methyläther die Para-Säure isoliren kann.

Aus Maxwell's Untersuchungen geht hervor, dass ähnlich wie bei den Nitrobenzoësäuren (§. 538) sowohl die freien Nitrophenylelessigsäuren als auch ihre Aether zusammen krystallisiren und dass diese Gemenge bestimmte Schmelzpunkte besitzen, was wesentlich die Darstellung der reinen Säuren erschwerte.

o-Nitrophenylelessigsäure, o-Nitro- α -toluylsäure¹⁾: $C_6H_4 \begin{Bmatrix} [1]CH_2.COOH \\ [2]NO_2 \end{Bmatrix}$.

Krystallisirt man das Nitrirungsproduct der Phenylelessigsäure aus Alkohol um, so bleibt in den alkoholischen Mutterlaugen eine unreine o-Nitrophenylelessigsäure zurück, die schon bei 112—117° schmilzt. Ein ähnliches Product erhält man aus dem leichter löslichen Baryumsalz der rohen o-Nitrosäure mit Salzsäure. Durch wiederholtes Lösen der rohen o-Nitrophenylelessigsäure in Aethyl- oder Methylalkohol und langsames Verdunsten scheiden sich dicke, gut ausgebildete, bei 137—138° schmelzende monokline Krystalle ab. In Wasser ist die o-Säure wenig löslich, sie krystallisirt aus heissem Wasser in weissen, glänzenden Nadeln und bei längerem Stehen in kleinen durchsichtigen Krystallen. Durch Oxydation mit einer Lösung von Kaliumpermanganat geht sie in o-Nitrobenzoësäure (§. 532) (Schmp. 141—142°) über (Bedson), die in Anthranilsäure und Salicylsäure übergeführt wurde (Pirogoff), durch Behandlung mit Zinn und Salzsäure in das Oxindol, das innere Condensationsproduct der in freiem Zustande bis jetzt nicht bekannten o-Amido-phenylelessigsäure (Baeyer).

Salze. Das Baryumsalz: $(C_6H_6NO_4)_2Ba + 2H_2O$, krystallisirt aus Wasser in weissen schimmernden Blättchen, welche leichter in Wasser löslich sind als das Baryumsalz der p-Säure. Es zersetzt sich bei 100—110°. Eine wässrige Lösung des Baryumsalzes giebt mit Bleiacetatlösung keine unmittelbare Fällung, beim Stehen scheidet sich das Bleisalz in Büscheln feiner Nadeln ab. Silbernitrat und Ferrichlorid geben Reactionen, die denen ähnlich sind, die das weiter unten beschriebene Baryumsalz der p-Säure zeigt.

p-Nitrophenylelessigsäure, p-Nitro- α -toluylsäure²⁾: $C_6H_4 \begin{Bmatrix} [1]CH_2.COOH \\ [4]NO_2 \end{Bmatrix}$.

Die von Radziszewski unter diesem Namen beschriebene, bei 114° schmelzende Substanz war offenbar stark verunreinigt, die reine p-Nitrophenylelessigsäure

¹⁾ Radziszewski, Berl. Ber. (1869) **2**, 209; (1870) **3**, 648. Pirogoff, Berl. Ber. (1872) **5**, 332 Corr. Bedson, J. chem. soc. (1880) **37**, 92.

²⁾ Radziszewski, Berl. Ber. (1869) **2**, 209; (1870) **3**, 198, Bedson, Berl. Ber. (1880) **13**, 574 Corr. J. chem. soc. (1880) **37**, 90. Thomas Maxwell, Berl. Ber. (1879) **12**, 1764. Gabriel, Berl. Ber. (1881) **14**, 2341.

schmilzt nach den übereinstimmenden Angaben von Bedson und Thomas Maxwell bei 150—151°, resp. 151,5—152°. Sie ist löslich in heissem Wasser, aus dem sie beim Erkalten in langen, gelblich weissen, spröden Nadeln krystallisirt. Sie löst sich leicht in Alkohol und Aether.

Darstellung. Bedson schlägt vor, aus dem Baryumsalz der p-Nitrophenylessigsäure, welches weniger löslich ist als das o-nitrophenylessigsaure Baryum, die Säure abzuscheiden und dieselbe wiederholt aus einer heissen Mischung von Alkohol und Wasser umzukrystallisiren. Maxwell benutzte zur Gewinnung reiner p-Nitrophenylessigsäure den Methyläther. 20 grm Phenylessigsäure werden in 200 grm rauchende Salpetersäure eingetragen, nach Beendigung der heftigen Reaction wird die Flüssigkeit in die vierfache Menge kalten Wassers gegossen, eingeengt und das zuerst auskrystallisirte, bei 114° schmelzende Säuregemisch, in drei Vol. Methylalkohol gelöst, mit Salzsäuregas behandelt. Aus dem anfangs ölförmigen Gemisch der beiden Methyläther scheidet sich der feste p-Nitrophenylessigsäure-methyläther in 2—3 cm langen Nadeln ab. Zur Verseifung wird der Aether in kleinen Portionen in kochendes Wasser eingetragen und tropfenweise Natronlauge bis zum Verschwinden des Oeles zugefügt. Gabriel hält folgende Methode für bequemer: Man erhitzt das p-Nitrophenylacetonitril mit einem grossen Ueberschuss von Salzsäure einige Stunden auf 100° im geschlossenen Rohr. Nach dem Erkalten bildet sich eine reichliche Abscheidung von p-Nitrophenylessigsäure.

Oxydirt man p-Nitrophenylessigsäure mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure, so geht sie in p-Nitrobenzoësäure (§. 537) über. Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure liefert sie die p-Amidophenylessigsäure (§. 656).

Salze und Aether. Die Alkalisalze sind sehr leicht in Wasser löslich. Das Natriumsalz: $C_8H_6NO_4Na + 2H_2O$, aus bei 114° schmelzender, roher Säure dargestellt, krystallisirt in schwach gelben, quadratischen Tafeln (Radziszewski). Das Baryumsalz: $(C_8H_6NO_4)_2Ba$, bildet nach Maxwell wasserfreie, kleine, gelbe Nadeln, nach Bedson sechsseitige Platten mit $7H_2O$, lufttrocken mit $2H_2O$, die an der Luft undurchsichtig werden. Das Silbersalz: $C_8H_6NO_4Ag$, ist in kaltem Wasser schwer löslich und krystallisirt aus heissem Wasser in feinen, fast farblosen Nadeln (Maxwell). Das Bleisalz wird aus der verdünnten Lösung des Baryumsalzes durch Bleiacetat niedergeschlagen und ist in heissem Wasser etwas löslich (Bedson), es krystallisirt in Warzen (Radziszewski). Das Zinksalz: $(C_8H_6NO_4)_2Zn + H_2O$, krystallisirt in dicken Nadeln (Maxwell). Die mit Ammoniak gesättigte Lösung der Säure giebt mit Kupfersalzen einen grünen Niederschlag, mit Quecksilberoxydul- und Oxydsalzen weisse Fällungen (Radziszewski).

Der Methyläther: $C_8H_6(NO_2)O_2.CH_3$, krystallisirt aus Alkohol in gelblich weissen, bei 54° schmelzenden Platten (Bedson). Er ist sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol und Aether, schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser; er wird besonders schön aus viel heissem Ligroïn erhalten (Maxwell). Der Aethyläther: $C_8H_6(NO_2)O_2.C_2H_5$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in dünnen glänzenden Lamellen (Bedson), aus heissem Ligroïn in dünnen Blättchen, oder bei langsamem Verdunsten in breiten, dünnen Platten, die bei 65,5—66° schmelzen. Beide Aether geben mit alkoholischer Kalilösung eine violette Färbung (Maxwell). Der Aethyläther wurde nicht nur aus der p-Nitrophenylessigsäure, sondern auch durch

Behandeln des Phenylelessigsäure-äthyläthers mit rauchender Salpetersäure erhalten (Radziszewski).

p-Nitrophenylacetamid: $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} [1]CH_2.CO.NH_2 \\ [4]NO_2 \end{array} \right.$, entsteht nach Gabriel ¹⁾, wenn man eine Lösung von p-Nitrophenylacetonitril in 10 Vol. concentrirter Schwefelsäure einige Zeit auf 100° erhitzt und nach dem Erkalten in Wasser gießt. Die aus heissem Wasser umkrystallisirte Fällung liefert lange, bei 191° bis 192° schmelzende Prismen des reinen Amids. Um das Amid in die Säure überzuführen, kocht man es mit rauchender Salzsäure so lange am Rückflusskühler, bis eine Probe sich beim Uebersättigen mit Ammoniak völlig löst.

p-Nitrophenylacetonitril, p-Nitrobenzylcyanid ²⁾ $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} [1]CH_2.CN \\ [4]NO_2 \end{array} \right.$, bildet sich, wenn man Benzylcyanid in concentrirte Salpetersäure einträgt. Aus Alkohol krystallisirt der Körper nach Radziszewski in glänzenden, bei 114° schmelzenden, tafelförmigen Blättchen, nach Gabriel in derben, farblosen, bei 116° schmelzenden Nadeln. Durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure verwandelt sich das Nitril in das entsprechende Amid, mit der 10fachen Menge concentrirter Salzsäure bereits nach 20 Minuten langem Kochen in die p-Nitrophenylelessigsäure (Gabriel). Mit alkoholischer Kali- oder Natronlösung färbt sich das Cyanid intensiv roth, welche Färbung durch Säuren in eine grüne verwandelt wird. Beim Behandeln mit Zink oder Zinn und Salzsäure geht das p-Nitrobenzylcyanid in p-Amidophenylacetonitril über; mit Natriumamalgam in absolutem Alkohol reducirt, entsteht eine blaugefärbte Lösung, aus der sich auf Zusatz von Salzsäure und Wasser ein voluminöser grüner Körper abscheidet (Czumpelik).

652. o-p-Dinitro-phenylelessigsäure: $C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} [1]CH_2.CO.OH \\ [2]NO_2 \\ [4]NO_2 \end{array} \right.$. Nach Radziszewski ³⁾ bildet sich diese Säure beim Behandeln von p-Nitrophenylelessigsäure mit einem Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure. Gabriel und Rud. Meyer ⁴⁾ schlagen zur Darstellung folgendes Verfahren vor. Man trägt 50 grm Phenylelessigsäure in 300 grm rothe, rauchende Salpetersäure in kleinen Portionen unter Abkühlung ein und fügt alsdann, ohne weiter abzukühlen, 300 grm concentrirte Schwefelsäure unter Umschütteln in dünnem Strahle zu. Nach etwa 10 Minuten kühlt man die Lösung und gießt sie in das zehnfache Volum kalten Wassers.

Die o-p-Dinitrophenylelessigsäure krystallisirt aus Wasser in dünnen, concentrisch gruppirten, bei 160° schmelzenden Nadeln. Beim Erhitzen für sich zerfällt sie glatt in Kohlensäure und o-p-Dinitrotoluol (Schmp. 71°, entsteht sowohl aus o-Nitrotoluol als aus p-Nitrotoluol beim Behandeln mit Salpeter-Schwefelsäure ⁵⁾), was für ihre Constitution beweisend ist. Die wässrigen Lösungen des Kalium- und Natriumsalzes dieser Säure gehen schon bei ge-

¹⁾ Berl. Ber. (1881) **14**, 2342.

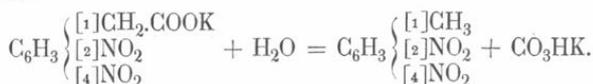
²⁾ Radziszewski, *ibid.* (1870) **3**, 198. Czumpelik, *ibid.* (1870) **3**, 472. Gabriel, *ibid.* (1881) **14**, 2342; (1882) **15**, 834.

³⁾ *Ibid.* (1869) **2**, 210; (1870) **3**, 648.

⁴⁾ *Ibid.* (1881) **14**, 823.

⁵⁾ Jahresb. 1874, 379.

wöhnlicher Temperatur und augenblicklich beim Kochen o-p-Dinitrotoluol (Radziszewski):



Wie bei dem o-p-Dinitrotoluol und der im Anschluss an die Hydrozimmtsäure abgehandelten o-p-Dinitro-hydrozimmtsäure (§. 681) wird durch Schwefelammonium nur die in Parastellung befindliche Nitrogruppe reducirt, so dass sich o-Nitro-p-amido-phenylessigsäure bildet. Zinn und Salzsäure dagegen reduciren beide Nitrogruppen; unter Wasseraustritt und intramolecularer Condensation entsteht p-Amido-oxindol (Gabriel und Rud. Meyer). Durch Chromsäure wird die Dinitrophenylessigsäure zu β -Dinitrobenzoësäure (§. 541) oxydirt (Lipps und G. Schultz¹⁾).

Der Aethyläther bildet sich bereits beim Kochen der Dinitrosäure mit Alkohol, er schmilzt bei 35°, ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht, in Wasser schwer löslich und scheidet sich aus letzterem in langen, farblosen Nadeln ab.

Bromnitrophenylessigsäuren.

653.

Beim Nitriren der p-Bromphenylessigsäure constatirte bereits Radziszewski²⁾ die Entstehung einer Mononitrosäure. Bedson³⁾ untersuchte das Nitrirungsproduct genauer und es gelang ihm, drei Mononitrobromphenylessigsäuren zu isoliren. Von der in der Hauptmenge gebildeten Säure wies er nach, dass es die p-Brom-m-nitro-phenylessigsäure ist, die beiden anderen unterscheidet er als α - und β -Bromnitrophenylessigsäuren. Eine oder beide sind vielleicht Abkömmlinge der o-Bromphenylessigsäure, die beim Bromiren der Phenylessigsäure immer neben der p-Bromphenylessigsäure auftritt.



die α -Bromnitrophenylessigsäure schwer löslich in kaltem Wasser und lässt sich durch die Schwerlöslichkeit ihres Baryumsalzes von der letzteren trennen. Sie krystallisirt aus heissen, wässrigen Lösungen in kleinen, flachen, grünlichen, bei 113–114° schmelzenden Nadeln. Während die Säure in kaltem Wasser fast unlöslich ist, löst sie sich leicht in Alkohol und Aether. Die Einwirkung von Natriumamalgam führte zu keinem glatten Resultat, durch Zinn und Salzsäure wurde die entsprechende Amidosäure erhalten.

Beweisend für die oben gegebene Constitutionsformel der p-Brom-m-nitrophenylessigsäure ist ihr Uebergang in p-Brom-m-nitrobenzoësäure (§. 546) bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure.

Salze und Aether. Das Baryumsalz: $(\text{C}_6\text{H}_3\text{BrNO}_4)_2\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$, bildet gelbe Platten oder concentrisch gruppirte Nadeln. Es ist in Wasser löslich, aber

¹⁾ Privatmittheilung.

²⁾ Berl. Ber. (1869) **2**, 208.

³⁾ Ibid. (1877) **10**, 530. J. chem. soc. (1880) **37**, 97.

schwieriger als das Baryumsalz der α -Bromnitrophenylessigsäure. Eine verdünnte Lösung des Baryumsalzes giebt mit Silbernitrat einen dicken, weissen, in Salpetersäure löslichen Niederschlag, mit Kupferacetat einen hellblauen, mit Bleiacetat einen weissen Niederschlag, welcher letztere sich in siedendem Wasser löst.

Der Methyläther bildet gelblich weisse, bei 40—41° schmelzende Nadeln. Der Aethyläther ist als ölige Flüssigkeit erhalten worden.

α -Bromnitrophenylessigsäure: $C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} CH_2 \cdot COOH \\ NO_2 \\ Br \end{array} \right.$, krystallisirt aus

Wasser in gelblich weissen, verästelten Nadeln, die bei 167—169° schmelzen, sich leicht in Alkohol und Aether, sehr schwer in kaltem Wasser, leichter in heissem Wasser lösen und in einer Mischung von Alkohol und Wasser weniger löslich sind als die vorher beschriebene isomere Säure. Die entsprechende Amidosäure (Schmp. 167°) wurde durch Reduction der Nitrosäure mit Zinn und Salzsäure erhalten, während die Einwirkung von Natriumamalgam wenig befriedigende Resultate ergab. Bei der Oxydation tritt vollständige Zerstörung der Substanz ein.

Salze und Aether. Das Baryumsalz: $(C_6H_3BrNO_2)_2Ba + 4H_2O$, bildet gelbe, durchsichtige, zu concentrischen Gruppen vereinigte Nadeln. Es ist löslich in heissem, weniger löslich in kaltem Wasser, aber löslicher als das Baryumsalz der p-Brom-m-nitrophenylessigsäure. Die wässrigen Lösungen des Baryumsalzes geben mit Silbernitrat und Bleiacetatlösung ähnliche Reactionen wie die des Baryumsalzes der p-Brom-m-nitrosäure. Kupferacetat erzeugt einen grünen Niederschlag.

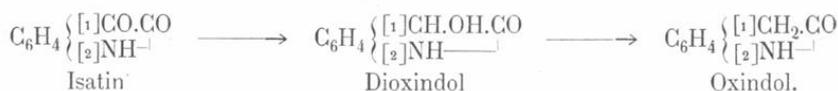
β -Bromnitrophenylessigsäure. Diese bei 162° schmelzende Säure wurde in durchsichtigen gelben Prismen durch Extraction der von der Nitrirung der Bromphenylessigsäure gebliebenen Mutterlaugen mit Chloroform erhalten und durch Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt. Durch Reduction geht sie in eine bei 186° schmelzende Bromamidophenylessigsäure über.

654. Amidophenylessigsäuren. Von den drei der Theorie nach möglichen Amidophenylessigsäuren ist die der p-Nitrophenylessigsäure entsprechende p-Amidophenylessigsäure bekannt geworden. Versucht man aus der o-Nitrophenylessigsäure die o-Amidophenylessigsäure darzustellen, so findet ein intramoleculärer Condensationsact statt, wie er häufig bei o-Amidoverbindungen beobachtet wurde, es tritt unter Wasserabspaltung innere Amidbildung ein (§. 617). Dieses innere Amid ist, wie Baeyer zuerst experimentell nachgewiesen hat, das Oxindol. Aus dem Oxindol die freie o-Amidophenylessigsäure darzustellen ist bis jetzt nicht gelungen, wohl aber hat man aus dem Acetyloxindol die o-Acetylamidophenylessigsäure, wenn auch nur in unreinem Zustand, gewonnen, dieselbe wird im Anschluss an das Oxindol abgehandelt werden.

Diamidophenylessigsäuren kennt man noch keine, die bekannte Dinitrophenylessigsäure liefert bei durchgreifender Reduction, offenbar weil eine ihrer Nitrogruppen sich in Orthostellung zu der kohlenstoffhaltigen Seitenkette befindet, Amido-oxindol.

Oxindol: $C_6H_4 \begin{Bmatrix} [1]CH_2.CO \\ [2]NH^- \end{Bmatrix}$. Das Oxindol wurde von Baeyer und 655.

Knop¹⁾ bei der Reduction des Isatins, resp. des Dioxindols entdeckt, zweier Substanzen, welche im Anschluss an die Phenylglyoxyssäure, resp. Mandelsäure oder Phenylglycolsäure abgehandelt werden:



Ferner fand Baeyer²⁾, dass man bei der Reduction der rohen Mononitrophenylessigsäuren neben p-Amidophenylessigsäure auch Oxindol, offenbar aus der o-Nitrophenylessigsäure, erhält. Bedson³⁾ zeigte, dass reine o-Nitrophenylessigsäure bei der Reduction Oxindol liefert. Nach Suida⁴⁾ bildet sich das Oxindol bei der Reduction der o-Acetylamido-mandelsäure oder Acetylhydrindinsäure mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor oder mit Natriumamalgam, sowie beim Erhitzen der o-Acetylamidophenyl-essigsäure und des Acetyl-oxindols mit Natronlauge oder Salzsäure.

Darstellung. 1. Aus Isatin. Man behandelt Isatin unter Wasser mit Natriumamalgam und führt es in das Natriumsalz des Dioxindols über. Hierauf verdünnt man, um Verharzung zu vermeiden, die Lauge so weit, dass auf einen Theil Isatin 100 Theile Wasser kommen und säuert mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure schwach an. Die Flüssigkeit wird in kochendes Wasser gestellt und unter Erhaltung der schwach sauren Reaction allmählich Natriumamalgam eingetragen, bis die Farbe der Lösung auch beim Alkalisichwerden hellgelb bleibt. Nach genauem Neutralisiren mit Soda dampft man ein, bis sich an der Oberfläche Oeltropfen zeigen, worauf das Oxindol nach 24stündigem Stehen in langen, hellgelben, das Licht stark brechenden Nadeln auskrystallisirt. 2. Aus Phenylessigsäure. Um die Phenylessigsäure zu nitriren, trägt man dieselbe in kleinen Portionen (20 bis 30 grm) in die 10fache Menge erwärmter Salpetersäure vom spec. Gew. 1,5 möglichst schnell ein, giesst das Reactionsproduct in viel Wasser und verjagt unter Zusatz von Wasser den grössten Theil der Salpetersäure auf dem Wasserbad. Das beim Erkalten auskrystallisirende Gemisch von Ortho- und Para-nitrophenylessigsäure wird hierauf mit Zinn und conc. Salzsäure unter Abkühlung reducirt, aus der verdünnten Lösung das Zinn durch Schwefelwasserstoff entfernt und das Filtrat mit überschüssiger Kreide gekocht. Durch wiederholtes Extrahiren mit Aether erhält man das Oxindol in weissen verfilzten Nadeln, während p-amidophenylessigsäures Calcium in der wässrigen Lösung bleibt. Die Ausbeute beträgt den dritten Theil der angewandten Phenylessigsäure⁵⁾.

Eigenschaften. Das Oxindol wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser rein gewonnen in langen, farblosen Nadeln oder federartigen

1) Ann. Ch. (1866) **140**, 1.

2) Berl. Ber. (1878) **11**, 583.

3) J. chem. soc. (1880) **37**, 93. Berl. Ber. (1880) **13**, 574 Corr.

4) Berl. Ber. (1878) **11**, 586.

5) Ibid. (1878) **11**, 583.

Gruppen. Die Krystalle schmelzen bei 120° zu einer Flüssigkeit, die bei 110° wieder erstarrt. Bei stärkerem Erhitzen destillirt die Substanz in kleinen Mengen ohne Zersetzung als farbloses, oder schwach röthlich gefärbtes Oel, das beim Erkalten sogleich krystallinisch erstarrt. In heissem Wasser schmilzt es leicht, so dass sich eine heiss gesättigte wässrige Lösung beim Erkalten zunächst durch Ausscheidung von Oeltröpfchen trübt und dann Krystalle liefert. In Alkohol und Aether löst es sich und krystallisirt daraus in Nadeln. Alkoholisches Ammoniak giebt mit Oxindol nicht die für das Dioxindol charakteristische violette Färbung; feuchtes Oxindolsilber giebt beim Erhitzen auf $70-80^{\circ}$ kein Bittermandelöl, wie Dioxindolsilber. Nach langem Kochen wird mit Ammoniak versetzte Silbernitratlösung durch Oxindollösung unter Bildung eines Silberspiegels reducirt (Baeyer und Knop).

Lässt man Phosphorpentachlorid auf Oxindol einwirken, so entsteht Chloroxindolchlorid (Baeyer). Dieser Oxindolabkömmling wird im Anschluss an die Mandelsäure abgehandelt. Destillirt man Oxindol über Zinkstaub, so tritt Indol auf (Baeyer). Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid geht Oxindol in Acetyloxindol über (Suida). Durch salpetrige Säure wird die Nitroso-Gruppe in das Oxindol eingeführt (Baeyer und Knop), wahrscheinlich an Stelle eines Wasserstoffatoms der CH_2 -Gruppe (Baeyer), wesshalb auch dieser Körper als Abkömmling der Mandelsäure beschrieben wird.

Brom führt je nach den Versuchsbedingungen das Oxindol in Monobrom- oder Tribromoxindol über (Baeyer und Knop). Nitro-oxindol erhält man durch Eintragen von Salpeter in die Auflösung von Oxindol in concentrirter Schwefelsäure (Baeyer).

Salze. Oxindolsilber: $\text{C}_8\text{H}_6\text{AgNO}$, entsteht als voluminöser, flockiger, weisser Niederschlag, der beim Stehen körnig wird, wenn man eine kalt gesättigte Lösung von Oxindol und Silbernitrat vorsichtig mit Ammoniak versetzt. Mit Kali giebt Oxindol eine gut krystallisierende Verbindung, mit Kalk-, Baryt-, Kupfersalzen und basisch essigsaurem Blei Niederschläge (Baeyer und Knop).

Salzsaures Oxindol: $\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}\cdot\text{HCl}$, krystallisirt aus einer Lösung von Oxindol in gleichen Theilen Salzsäure und Wasser beim Erkalten in zu Gruppen vereinigten Spiessen, die in Wasser leicht löslich sind (Baeyer und Knop).

o-Acetylamido-phenylessigsäure: $\text{C}_6\text{H}_4 \left\{ \begin{array}{l} [1]\text{CH}_2\cdot\text{COOH} \\ [2]\text{NH}\cdot\text{C}_2\text{H}_3\text{O} \end{array} \right.$, ist sehr wahrscheinlich der grauweiße Niederschlag, den man erhält, wenn man Acetyloxindol in kalter verdünnter Natronlauge löst und sofort mit Schwefelsäure ansäuert. Nimmt man mit Aether auf und lässt die ätherische Lösung verdunsten, so bleibt eine zähflüssige Masse zurück, die rasch in undeutlichen Krystallen erstarrt. Durch Lösen in kohlensaurem Ammonium, Filtriren, Ansäuern mit Schwefelsäure, Extrahiren mit Aether und Verdunsten der ätherischen Lösung, erhält man so eine farblose, krystallinische Masse, die zur weiteren Reinigung noch mehrmals mit Chloroform gewaschen werden muss.

Die auf diese Art gereinigte, bei 142° unter Braunfärbung schmelzende

Substanz gab zwar bei der Elementaranalyse keine genau auf o-Acetylamidophenylelessigsäure stimmenden Zahlen, aber ausser ihrer Entstehungsweise spricht der entschieden saure Charakter der Substanz, sowie ihr Uebergang in Oxindol beim Erhitzen mit kohlen-saurem Baryum, oder mit Natronlauge, oder mit Salzsäure dafür, dass sie o-Acetylamidophenylelessigsäure ist. Sie liefert mit Blei-, Kupfer- und Silbersalzen Niederschläge (Suida).

Acetyloxindol: $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} [1]CH_2.CO \\ [2]N.C_2H_3O \end{array} \right.$, bereitete Suida¹⁾ durch 5–6-

stündiges Erhitzen von Oxindol mit einem kleinen Ueberschuss von Essigsäureanhydrid auf die Siedetemperatur des letzteren. Beim Erkalten erstarrt die ganze Masse zu einem Brei, der von langen, prismatischen Krystallen durchsetzt ist. Durch Erhitzen mit Alkohol beseitigt man das überschüssige Essigsäureanhydrid und erhält nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser das Acetyloxindol in farblosen, langen Nadeln.

Das Acetyloxindol sintert bei 116° zusammen und schmilzt bei 126°. Es löst sich in kaltem Wasser und Ligroin schwer, leichter in Aether und heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol. Es löst sich ferner in kalter Natronlauge, und beim sofortigen Ansäuern mit Schwefelsäure fällt o-Acetylamidophenylelessigsäure aus. Durch Erhitzen mit Natronlauge oder mit Salzsäure geht es in Oxindol über.

Monobrom-oxindol: C_8H_6BrNO , scheidet sich auf Zusatz von Bromwasser zu einer kalten, gesättigten Lösung von Oxindol in weissen, federförmigen Krystallen aus, die beim Trocknen einen Stich ins Graue bekommen. Sie sind unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, schmelzen bei 170° zu einer braunen Flüssigkeit, die beim Erkalten erstarrt, ohne bei weiterem Erhitzen zu sublimiren. In Kalilauge gelöst, werden sie durch Salzsäure unverändert gefällt (Baeyer und Knop).

Tribrom-oxindol: $C_8H_4Br_3NO + 2H_2O$, entsteht beim Eintragen von Brom in eine wässrige Lösung des Oxindols und Entfernen des überschüssigen Broms durch Erwärmen. Es krystallisirt in federförmigen Krystallen von schmutzig blass violetter Farbe, die unlöslich in Wasser sind. Aus seiner Lösung in Kalilauge wird es durch Salzsäure unverändert gefällt. Bei 130° verlieren die Krystalle ihr Krystallwasser, bei 155° beginnen sie sich zu bräunen und zersetzen sich, ohne zu schmelzen, bei 270° (Baeyer und Knop).

Nitro-oxindol: $C_8H_6(NO_2)NO$. Zur Darstellung dieser Verbindung schreibt Baeyer vor, 1 Th. Oxindol in 10 Th. conc. Schwefelsäure zu lösen und die berechnete Menge fein zerriebenen Salpeters in kleinen Portionen in die im Kältegemisch abgekühlte Flüssigkeit einzutragen. Giesst man die Flüssigkeit auf Eis, so scheidet sich ein gelber, krystallinischer Niederschlag aus, der durch Umkrystallisiren aus Wasser in Form von gelben Nadeln oder körnigen Krystallen erhalten wird.

Der Schmelzpunkt des Nitro-oxindols ist nicht genau zu bestimmen; es fängt unter Bildung eines farblosen Sublimats bei 175° an sich zu zersetzen. In Alkohol

¹⁾ Berl. Ber. (1879) 12, 1327.

und ähnlichen Lösungsmitteln ist es in der Wärme ziemlich leicht löslich und scheidet sich daraus beim Erkalten in hellgelben Nadeln ab. In Alkalien löst es sich mit rothgelber Farbe (Baeyer¹⁾).

656. p-Amidophenylelessigsäure²⁾: $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} [1]CH_2.COOH \\ [4]NH_2 \end{array} \right.$. Durch Reduction der p-Nitrophenylelessigsäure mittelst Zinn und Salzsäure und Zerlegung des Zinndoppelsalzes erhielt Radziszewski aus nicht völlig reiner p-Nitrosäure (Schmp. 114°) eine in kaltem Wasser unlösliche, in warmem Wasser und Alkohol ziemlich lösliche Säure, die er als p-Amidophenylelessigsäure beschrieb. Da die p-Nitrosäure nur durch o-Nitrosäure verunreinigt ist und letztere, wie Baeyer zeigte, bei der Reduction Oxindol giebt, so hat wohl Radziszewski bereits reine p-Amidophenylelessigsäure unter Händen gehabt. Von reiner p-Nitrosäure (Schmp. 151°) ausgehend, gelangte Bedson zur reinen Amidosäure, die aus heisser wässriger Lösung in weissen, schimmernden Blättchen krystallisirt. Sie wird an der Luft braun und schmilzt bei 199—200° unter Zersetzung. Ersetzt man mit Schwefelsäure und salpetrigsaurem Kali und Kochen der Reactionsflüssigkeit die Amido- durch die Hydroxylgruppe, so erhält man p-Oxyphenylelessigsäure (Schmp. 148°), eine Säure, die als homologe Oxybenzoësäure später abgehandelt wird (H. Salkowski).

Salze. Die Salzsäureverbindung bildet lange, weisse, zu Büscheln gruppirte Nadeln, die nicht ohne theilweise Zersetzung sublimirbar sind. Das neutrale Sulfat krystallisirt leicht in hexagonalen Tafeln. Das Silbersalz ist ein weisser, wenig beständiger Niederschlag. Das Kupfersalz ist grün und in Wasser völlig unlöslich (Radziszewski).

p-Amidophenylacetonitril, p-Amidobenzylcyanid³⁾: $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} [1]CH_2.CN \\ [4]NH_2 \end{array} \right.$. Diese Base wird durch Reduction einer alkoholischen Lösung von p-Nitrobenzylcyanid mit Zink und Salzsäure, Ausfällen mit Natronlauge und Extraction mit Aether erhalten. Man kann auch Zinn und Salzsäure anwenden und das Zinndoppelsalz mit Schwefelwasserstoff zerlegen. Die freie Base krystallisirt aus Aether in concentrisch gruppirten, schuppenförmigen Aggregaten (Czumpelik). Sie löst sich in heissem Wasser stärker als in kaltem und scheidet sich bei langsamem Erkalten in breiten Blättern ab, die bei 43,5—44,5 schmelzen, sich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht, in Schwefelkohlenstoff schwer lösen (Gabriel).

Salze. Das salzsaure Salz: $C_7H_6(CN)NH_2.HCl$, ist in kaltem Alkohol schwer löslich und krystallisirt aus heissem Alkohol in tafelförmigen Krystallen. Platindoppelsalz: $[C_7H_6(CN)NH_2.HCl]_2.PtCl_4$.

Acetylirte p-Amidobenzylcyanide. Kocht man p-Amidobenzylcyanid 20 Minuten lang mit der fünffachen Menge Essigsäureanhydrid und fügt das fünffache Vol. siedenden Wassers hinzu, so krystallisirt beim Erkalten die Diacetylverbindung aus, während sich die Monoacetylverbindung nach der Neutralisation

¹⁾ Berl. Ber. (1879) **12**, 1313.

²⁾ Radziszewski, Berl. Ber. (1869) **2**, 209. Bedson, J. chem. soc. (1880) **37**, 92. H. Salkowski, Berl. Ber. (1879) **12**, 1438.

³⁾ Czumpelik, Berl. Ber. (1870) **3**, 474. Gabriel, *ibid.* (1882) **15**, 835.

mit Alkali aus der essigsäuren Mutterlauge abscheidet. Einerlei, welches der beiden acetylrten p-Amidobenzylcyanide man mit Salpetersäure behandelt, man erhält immer m-Nitro-p-acetamidobenzylcyanid (Gabriel).

p-Monoacetamido-benzylcyanid: $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} [1]CH_2.CN \\ [4]NH(C_2H_3O) \end{array} \right.$, bildet aus Wasser umkrystallisirt feine, farblose, bei 95—97° schmelzende Nadeln. Es löst sich leicht in Alkohol, Aether, Eisessig und Chloroform, schwer in Benzol und Schwefelkohlenstoff.

p-Diacetamido-benzylcyanid: $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} [1]CH_2.CN \\ [4]N(C_2H_3O)_2 \end{array} \right.$, krystallisirt in glatten, glasglänzenden, bei 152—153° schmelzenden Nadeln.

p-Amidooxindol: $\left\{ \begin{array}{l} [1]CH_2.CO \\ [2]NH- \\ [4]NH_2 \end{array} \right.$, erhielten Gabriel und Rud. Meyer¹⁾ 657.

bei der Reduction der o-p-Dinitrophenylelessigsäure mit Zinn und Salzsäure.

Die mit Schwefelwasserstoff vom Zinn befreite farblose Lösung muss möglichst schnell eingedampft werden, weil durch die fortgesetzte Einwirkung der Hitze die Lösung immer dunkler wird und schliesslich Harze abscheidet. Man entfernt die Flamme, wenn Kryställchen auf der Oberfläche zu erscheinen beginnen, lässt erkalten, saugt den gelblichen Krystallbrei des Chlorhydrates ab, wäscht mit concentrirter Salzsäure aus und löst in Wasser. Auf Zusatz von Ammoniak scheiden sich bald kugelförmige, fasrige, farblose Krystalle ab, welche die Flüssigkeit zu einem Brei erstarren machen. Aus kochendem Wasser schießt die Verbindung in glasglänzenden, langen Spiessen an, die durch den Sauerstoff der Luft leicht dunkel gefärbt werden.

Das p-Amidooxindol bildet mit Säuren krystallisirende Salze und löst sich leicht in heissem Wasser, Alkohol und Aether, weniger in Schwefelkohlenstoff und Benzol. Der Schmp. liegt gegen 200°, bereits weit vor dem eigentlichen Schmelzen wird die Substanz dunkel gefärbt. In überschüssiger Salzsäure mit Alkohol und Aether bis zur Lösung versetzt und mit Amylnitrit behandelt, entsteht das Chlorid des p-Diazonitroso-oxindols: $C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} [1]CH(NO).CO \\ [2]NH- \\ [4]N_2.Cl \end{array} \right.$, welches im Anschluss an das Nitroso-oxindol bei der Mandelsäure abgehandelt wird.

Bromamidophenylelessigsäuren²⁾.

658.

Den drei §. 653 abgehandelten Bromnitrophenylelessigsäuren entsprechen drei Bromamidophenylelessigsäuren, die p-Brom-m-amidophenylelessigsäure, die α - und die β -Bromamidophenylelessigsäure, die sämmtlich von Bedson durch Reduction der Nitrosäuren mit Salzsäure und Zinn dargestellt wurden, indem er aus den zunächst entstehenden Doppelverbindungen der salzsauren Amidosäuren mit Zinnchlorür durch Schwefelwasserstoff das Zinn ausfällte und das

¹⁾ Berl. Ber. (1881) **14**, 832.

²⁾ Bedson, J. chem. soc. (1880) **37**, 97. Gabriel, Berl. Ber. (1882) **15**, 840.

salzsaure Salz mit Ammoniak zerlegte. Eine vierte, wahrscheinlich die m-Brom-p-amidophenylelessigsäure, bereitete Gabriel durch Bromiren von p-Amidobenzylecyanid und Verseifung des entstandenen gebromten p-Amidobenzylecyanids.



stallisirt aus Wasser in weissen, seideartigen Nadeln, die sich an der Luft allmählich färben und bei 133—134° schmelzen. Sie ist in Wasser weniger löslich als die p-Brom-m-nitrophenylelessigsäure, aber leicht löslich in Alkohol und Chloroform, wenig löslich in Aether.



concentrisch vereinigten Nadeln, die sich an der Luft röthen.

α -Bromamidophenylelessigsäure: $C_8H_8NBrO_2$, krystallisirt aus Wasser in weissen, spröden Nadeln, die sich an der Luft roth färben und bei 167° unter Zersetzung schmelzen. Sie ist leicht löslich in Alkohol und Chloroform, wenig löslich in Aether.

Salze. Das salzsaure Salz: $C_8H_8NBrO_2 \cdot HCl + H_2O$, wird aus Wasser in langen, weissen, an der Luft roth werdenden Nadeln erhalten. Es ist löslicher in Wasser als das salzsaure Salz der oben beschriebenen isomeren Säuren. Die Alkalisalze sind leicht löslich in Wasser. Ihre Lösungen geben mit Kupferacetat einen dunkelgrünen Niederschlag des Kupfersalzes.

β -Bromamidophenylelessigsäure: $C_8H_8NBrO_2$, bildet, aus Wasser krystallisirt, weisse Blättchen, die an der Luft braun werden und bei 186° schmelzen.

Das salzsaure Salz ist weniger löslich in Wasser als die entsprechenden Salze der α -Säure und der p-Brom-m-amidosäure.



Chlorhydrat dieser Säure entsteht, wenn man das entsprechende Nitril mit der fünffachen Menge concentrirter Salzsäure zur Trockne eindampft. Aus siedendem Wasser krystallisirt sie in gruppenweise vereinigten, farblosen Schüppchen, die bei 135—136° schmelzen, in Aether, Alkohol, Eisessig und Benzol ziemlich, in Chloroform schwer löslich und in Schwefelkohlenstoff unlöslich sind. Mit Hilfe der Diazoverbindung wurden aus dieser Bromamidophenylelessigsäure geringe Mengen einer bei 100—100,5° schmelzenden Bromphenylelessigsäure erhalten, in der, falls die obige Formel der Bromamidophenylelessigsäure richtig ist, die seither noch nicht bekannte m-Bromphenylelessigsäure vorliegen würde.

Was die Constitution der m-Brom-p-amidophenylelessigsäure anlangt, so begründet Gabriel die Formel dieser Säure folgendermassen: Phenylelessigsäure und Toluol verhalten sich gegen Salpetersäure und Brom analog. Da nun aus p-Acet-

toluidid und Brom m-Brom-p-acetoluidid entsteht, so wird auch das aus Brom und p-Acetamidophenylacetonitril entstehende Monobromsubstitutionsproduct das m-Brom-p-acetamidophenylacetonitril sein.

m-Brom-p-amidobenzylcyanid: $C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} [1]CH_2.CN \\ [3]Br \\ [4]NH(C_2H_3O) \end{array} \right.$ (?), scheidet sich aus, wenn man zu einer heissen, wässrigen Lösung von p-Acetamidobenzylcyanid (1 Mol.) in Wasser gelöstes Brom (1 Mol.) fügt. Aus Wasser umkrystallisirt bildet es lange, farblose Nadeln, vom Schmp. 127—129°, die in den üblichen Lösungsmitteln leicht, in kaltem Wasser unlöslich sind.

Nitroamidophenylelessigsäuren sind zwei bekannt, die sich beide 659. von der p-Amidophenylelessigsäure herleiten, die o-Nitro-p-amidophenylelessigsäure und die m-Nitro-p-amidophenylelessigsäure, beide gehen mit Amyl-, resp. Aethylnitrit in Nitrosodiazverbindungen unter Kohlensäureabspaltung über (vgl. β -Nitroamidophenylpropionsäuren §. 688).

o-Nitro-p-amidophenylelessigsäure¹⁾: $C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} [1]CH_2.COOH \\ [2]NO_2 \\ [4]NH_2 \end{array} \right.$, entsteht

durch Reduction der §. 652 abgehandelten o-p-Dinitrophenylelessigsäure mit wässrigem Schwefelammonium.

Dass wahrscheinlich die in Parastellung befindliche Nitrogruppe bei dieser Reaction reducirt wird, während die o-Nitrogruppe intact bleibt, kann man wohl deshalb annehmen, weil allen Analogien nach die o-Amido-p-nitrophenylelessigsäure in freiem Zustand nicht beständig sein, sondern unter Wasserabspaltung in das innere Amid, das p-Nitrooxindol, übergehen würde.

Behandelt man bei Gegenwart von viel überschüssiger Salzsäure die o-Nitro-p-amidophenylelessigsäure mit Amylnitrit, so erhält man unter Kohlen-

säureabspaltung: $C_7H_5.NO.NO_2.N_2Cl$, wahrscheinlich: $C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} [1]CH_2.NO \\ [2]NO_2 \\ [4]N_2Cl \end{array} \right.$.

Die freie Amidonitrosäure bildet lange, breite, rothbraun bis rothgelb gefärbte Nadeln, schmilzt bei 184—186°, löst sich leicht in siedendem Wasser und Alkohol, wenig in Aether und ist unlöslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff.

Salze und Aether.

Das Chlorhydrat tritt in farblosen Nadeln auf, die in Wasser leicht, in Salzsäure schwer löslich sind. Der Methyläther schmilzt bei 94°. Der Aethyläther fällt in langen, feinen, gelben Nadeln vom Schmp. 100° aus. Das Chlorhydrat des Aethyläthers bildet farblose Nadeln.

m-Nitro-p-amidophenylelessigsäure²⁾: $C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} [1]CH_2.COOH \\ [3]NO_2 \\ [4]NH_2 \end{array} \right.$, entsteht aus ihrem Cyanid durch viertelstündiges Kochen mit der 10fachen Menge

¹⁾ Gabriel und Rud. Meyer, Berl. Ber. (1881) **14**, 824.

²⁾ Gabriel, Berl. Ber. (1882) **15**, 836.

concentrirter Salzsäure. Aus der mit dem 4fachen Vol. siedendem Wasser vermischten, orangegelben Lösung krystallisirten breite, orangegelbe Platten und spitze Nadeln vom Schmp. 143,5—144°,5. Die Säure löst sich leicht in Alkohol, Aether, Eisessig, siedendem Wasser und Ammoniak, mässig in Benzol und Chloroform, nicht in Schwefelkohlenstoff. Gegen Amylnitrit, resp. Aethylnitrit verhält sich die m-Nitro-p-amidophenylelessigsäure gerade wie die o-Nitro-p-amidophenylelessigsäure, indem sie bei Anwesenheit eines starken Salzsäureüberschusses in Nitrosomethyl-m-nitro-p-diazobenzolchlorid:



Dass bei der im Vorstehenden beschriebenen m-Nitro-p-amidophenylelessigsäure die Nitrogruppe in m-Stellung steht, geht aus folgenden Thatsachen hervor: Aus dem p-Amidophenylacetonitril können sich beim Nitriren und Verseifen nur zwei isomere Mononitroverbindungen ergeben: die o-Nitro- oder die m-Nitro-p-amidophenylelessigsäure. Die erstere ist die bereits abgehandelte, bei 184—186° schmelzende Nitro-amidophenylelessigsäure, folglich muss die bei 143,5—144°,5 schmelzende Säure die m-Nitro-p-amidophenylelessigsäure sein. Sie unterscheidet sich von der isomeren o-Nitrosäure auch durch die Unfähigkeit, mit Salzsäure ein beständiges Salz zu bilden; ihr auf Zusatz von starker Salzsäure entstehendes Chlorhydrat wird durch Wasser wieder zerlegt.



wenn man einen Theil p-Monoacetamido- oder p-Diacetamidobenzyleyanid in 8—10 Theile rauchende Salpetersäure portionsweise einträgt. Die nach dem Eingiessen der Lösung in Wasser ausfallenden, rothgelben Krystalle bilden nach mehrmaligem Umkrystallisiren unter Zuhilfenahme von Thierkohle rein schwefelgelbe, flache Nadeln oder 4- bis 6eckige Plättchen vom Schmp. 112—113°. Der Körper löst sich leicht in Benzol, Chloroform und warmem Eisessig, mässig in Alkohol, Aether und siedendem Wasser, schwach in Schwefelkohlenstoff. Durch Salzsäure wird er in die m-Nitro-p-amidophenylelessigsäure übergeführt. In Salpetersäure suspendirt, mit salpetriger Säure behandelt, liefert er eine gegen Alkohol auffallend stabile Diazoverbindung von noch nicht völlig aufgeklärter Natur.

660.

Säuren: $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$.

Aus der Tabelle, welche in den einleitenden, allgemeinen Betrachtungen zu den einbasischen Säuren: $\text{C}_n\text{H}_{2n-8}\text{O}_2$ mitgetheilt wurde (§. 432), ist ersichtlich, dass vierzehn isomere Säuren von der Formel: $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$, denkbar sind, von welchen acht als damals bekannt angegeben wurden. Indessen ist dort eine Aethylbenzoëssäure zu wenig aufgeführt und inzwischen eine neue Dimethylphenylameisensäure dargestellt worden, so dass man jetzt zehn Säuren: $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$, kennt.

		Modifikationen	
		denkbar	bekannt
$C_9H_{10}O_2 = 1)$	$C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} COOH \\ CH_3 \\ CH_3 \end{array} \right.$	Dimethylphenyl-ameisensäuren	6 5
2)	$C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} COOH \\ C_2H_5 \end{array} \right.$	Aethylphenyl-ameisensäuren .	3 2
3)	$C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} CH_2.COOH \\ CH_3 \end{array} \right.$	Methylphenyl-essigsäuren . .	3 1
4)	$C_6H_5.C_2H_4.COOH$	Phenylpropionsäuren . . .	2 2

Dimethylphenyl-ameisensäuren, Dimethylbenzoësäuren: 661.

$C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} COOH \\ CH_3 \\ CH_3 \end{array} \right.$. Von der Art der Isomerie der sechs denkbaren Dimethyl-

phenyl-ameisensäuren giebt man sich leicht Rechenschaft, wenn man sich vergegenwärtigt, dass diese Säuren einerseits als carboxylirte Xylole, andererseits als dimethylirte Benzoësäuren, also auch als methylirte Toluylsäuren aufgefasst werden können. In der folgenden Tabelle sind mit Rücksicht auf diese Beziehungen die sechs isomeren Dimethylphenyl-ameisensäuren zusammengestellt:

$C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} [1]CH_3 \\ [2]CH_3 \end{array} \right.$ o-Xylol.	$C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} [1]CH_3 \\ [3]CH_3 \end{array} \right.$ m-Xylol.	$C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} [1]CH_3 \\ [4]CH_3 \end{array} \right.$ p-Xylol.
$(C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} [3]COOH \\ [1]CH_3 \\ [2]CH_3 \end{array} \right.)$ [2, 3]-Dimethylbenzoë- säure.	$C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} [2]COOH \\ [1]CH_3 \\ [3]CH_3 \end{array} \right.$ [2, 6]-Dimethylbenzoë- säure.	$C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} [2]COOH \\ [1]CH_3 \\ [4]CH_3 \end{array} \right.$ [2, 5]-Dimethylbenzoë- säure.
$C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} [4]COOH \\ [1]CH_3 \\ [2]CH_3 \end{array} \right.$ [3, 4]-Dimethylbenzoë- säure. p-Xylylsäure.	$C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} [4]COOH \\ [1]CH_3 \\ [3]CH_3 \end{array} \right.$ [2, 4]-Dimethylbenzoë- säure. Xylylsäure.	
	$C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} [5]COOH \\ [1]CH_3 \\ [3]CH_3 \end{array} \right.$ [3, 5]-Dimethylbenzoë- säure. Mesitylsäure.	

Dabei ist die Auffassung der sechs Säuren als carboxylierte Xylole in der Art zum Ausdruck gebracht, dass in den Formeln der in derselben Verticalreihe stehenden Körper vor den beiden Methylradicalen immer die gleichen Zahlen stehen. Man ersieht folglich sofort, aus welchem Xylol die betreffende Säure durch Synthese erhalten werden könnte und welches Xylol durch Abspaltung von CO_2 resultirt.

Der zweiten Auffassung der Dimethylphenyl-ameisensäuren als dimethylirte Benzoësäuren gemäss kann man sich die sechs Säuren durch Einführung noch einer Methylgruppe in die drei monomethylirten Benzoësäuren, die o-, m- und p-Toluylsäure, entstanden denken. Von der o-Toluylsäure leiten sich vier, von der m-Toluylsäure gleichfalls vier und von der p-Toluylsäure zwei Dimethylbenzoësäuren ab. Da jedoch vier Dimethylbenzoësäuren sich nicht nur von einer, sondern von zwei Toluylsäuren herleiten, so führt auch diese Betrachtung zu sechs isomeren Dimethylphenyl-ameisensäuren.

Der ersteren Auffassung entspricht die Bildung einzelner Dimethylphenyl-ameisensäuren aus substituirten Xylole und die Bezeichnung des grössten Theiles der bekannt gewordenen als Xylylsäuren, ein Name, der analog gebildet ist, wie der Name Toluylsäure für ein carboxylirtes Toluol.

Am einfachsten und klarsten unterscheidet man diese sechs Säuren wohl dadurch, dass man unter der Voraussetzung, die Carboxylgruppe befinde sich immer in [1], die Stellung der zwei Methylgruppen zur Carboxylgruppe durch kleine, vor den Namen Dimethylbenzoësäure geschriebene Zahlen ausdrückt, wie dies in der obigen Tabelle durchgeführt ist. Neben den so gewonnenen systematischen Namen werden für die [2, 4], [3, 4], [3, 5]-Dimethylbenzoësäuren die Benennungen Xylylsäure, p-Xylylsäure, Mesitylsäure gebraucht.

Die [2, 6]-Dimethylbenzoësäure ist früher einmal unter dem Namen Isoxylylsäure erwähnt worden, nachdem jetzt Jacobsen für die gleichfalls von ihm entdeckte [2, 5]-Dimethylbenzoësäure den Namen Isoxylylsäure vorschlug, wurden für diese beiden Säuren, um Verwechslungen zu vermeiden, ausschliesslich die systematischen Benennungen verwendet.

662. Paraxylylsäure, [3, 4]-Dimethylbenzoësäure¹⁾: $\text{C}_6\text{H}_3 \begin{cases} [1]\text{COOH} \\ [3]\text{CH}_3 \\ [4]\text{CH}_3 \end{cases}$.

Diese Säure wurde von Schaper bei der Oxydation des im Steinkohlentheer enthaltenen Pseudocumols ([1, 3, 4]-Trimethylbenzol) entdeckt. Fast gleichzeitig gewannen Fittig und Laubinger dieselbe Säure durch Oxydation des aus Monobrom-m-xylol synthetisch dargestellten Pseudocumols, bei der sie neben der Xylylsäure ([2, 4]-Dimethylbenzoësäure) und Xylidinsäure (Monomethylterephthalsäure) auftritt. Die von Fittig, Koebrich und Jilke als Lauroxylyl-

¹⁾ Schaper, Zeitschr. f. Ch. (1868) N. F. 4, 545. Fittig, Zeitschr. f. Ch. (1868) N. F. 4, 578. Fittig, Köbrich und Jilke, Ann. Ch. (1868) 145, 149. Fittig und Laubinger, Ann. Ch. (1869) 151, 269. Fittig und Bieber (1870) 156, 231. Jacobsen, Berl. Ber. (1878) 11, 23; (1879) 12, 1513.

säure bezeichnete, bei 155° schmelzende Säure, erhalten durch Oxydation des Laurols, der bei 185—188° übergelenden Fraction des Einwirkungsproductes von Chlorzink auf Kampher, ist wahrscheinlich nicht ganz reine Paraxylylsäure. Ferner lässt sich die o-Xylolmonosulfosäure (es bildet sich beim Auflösen von o-Xylol in Schwefelsäure immer nur eine einzige Sulfosäure) nach Jacobsen durch Schmelzen ihres Kaliumsalzes mit Cyankalium oder mit Ameisensäurem Natrium in Paraxylylsäure überführen. Der thierische Organismus scheint im Stande zu sein, Pseudocumol zu Paraxylylsäure zu oxydiren, wenigstens fand Jacobsen diese Säure in kleiner Menge neben Cuminursäure und etwas Cuminsäure im Harn eines Hundes, den er mit nachweislich geringe Mengen Pseudocumol enthaltendem Cymol fütterte.

Darstellung. Das Ausgangsmaterial für die Gewinnung der Paraxylylsäure bildet das Pseudocumol. Man oxydirt relativ wenig Pseudocumol (3—4 grm) mit viel verdünnter Salpetersäure (200 grm). Wendet man eine Salpetersäure an von 1 Vol. Säure vom spec. Gew. 1,4 auf 2 Vol. Wasser, so ist die Reaction nach achtstündigem Kochen beendet, setzt man 2½—3 Vol. Wasser zu, so erhält man zwar mehr von den einbasischen Säuren, aber es dauert 12—24 Stunden, bis der Kohlenwasserstoff oxydirt ist. Nach Beendigung der Oxydation scheidet sich ein Gemenge von Säuren und Nitroverbindungen aus. Man destillirt das mit Wasser gewaschene Product mit Wasserdampf, mit welchem die Paraxylylsäure sowohl als die neben ihr entstandene Xylylsäure und Mononitropseudocumol flüchtig sind. Im Rückstand bleibt Xylidinsäure, das nächste Oxydationsproduct der Xylylsäure sowohl als der Paraxylylsäure, und ausserdem die Hauptmenge der unter Umständen gebildeten Nitrosäuren. Die mit Wasserdampf übergangenen Säuren werden mit Soda neutralisirt und durch eine abermalige Destillation mit Wasserdampf das Mononitropseudocumol beseitigt. Die aus der concentrirten Lösung der Natriumsalze mit Salzsäure abgeschiedenen Xylylsäuren werden durch energische Behandlung mit Zinn und Salzsäure von Spuren immer vorhandener Nitrosäuren getrennt und alsdann in die Kalksalze verwandelt. Durch partielle Krystallisation lässt sich das schwer lösliche paraxylylsäure Calcium fast quantitativ von dem leichter löslichen xylylsäuren Calcium trennen (Fittig und Laubinger).

Die Paraxylylsäure ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in siedendem sehr schwer löslich. Sie schmilzt nicht beim Kochen mit Wasser. In Alkohol ist sie sehr leicht löslich und beim freiwilligen Verdunsten dieser Lösung krystallisirt sie in ziemlich grossen, concentrisch gruppirten, farblosen, spiesigen Prismen. Sie schmilzt nach Fittig bei 163°, nach Jacobsen und nach Schaper bei 166°, und lässt sich ohne Zersetzung sublimiren.

Destillirt man die Säure mit Aetzkalk gemischt, so entsteht trotz der starken, zur Zersetzung nothwendigen Hitze in glatter Reaction o-Xylol, das auf diesem Wege entdeckt wurde (Fittig und Bieber). Durch Oxydation der Paraxylylsäure mit kochender verdünnter Salpetersäure am Rückflusskühler, oder mit Kaliumpermanganat bildet sich dieselbe Xylidinsäure, die aus der Xylylsäure unter den gleichen Bedingungen entsteht (Fittig und Laubinger; Jacobsen).

Die Constitution der Paraxylylsäure als [3, 4]-Dimethylbenzoësäure ergibt

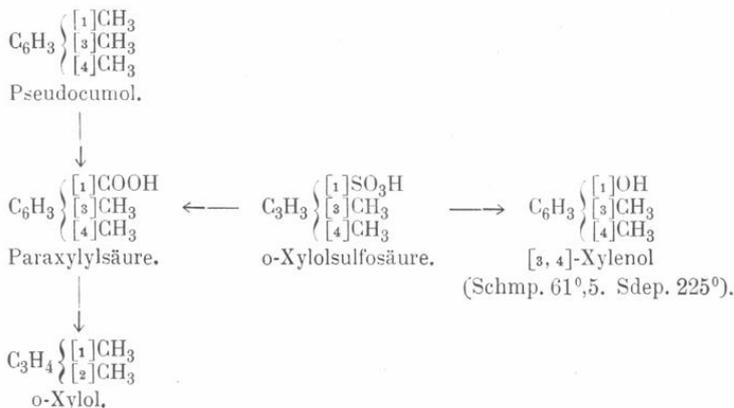
sich aus folgenden Thatsachen: Die Paraxylylsäure ist das Oxydationsproduct von Pseudocumol, dem zufolge seiner Synthese aus Monobrom-p-xylol, Jodmethyl und Natrium die Formel: $C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} [1]CH_3 \\ [3]CH_3 \\ [4]CH_3 \end{array} \right.$, zukommt. Also kann die

Paraxylylsäure nur eine der drei folgenden Formeln besitzen:



Je nachdem die Paraxylylsäure durch die eine oder die andere Formel auszudrücken ist, muss sie bei der Destillation mit überschüssigem Aetzkalk o-, resp. m-, resp. p-Xylol liefern. Da das erstere der Fall ist, so ist die Paraxylylsäure als der ersteren Formel gemäss constituirt anzusehen.

Vorausgesetzt, dass beim Schmelzen des ortho-xylolsulfosauren Kaliums mit Kalihydrat oder Cyankalium oder ameisensaurem Natrium keine Atomverschiebung stattgefunden hat, so folgt aus diesen Reactionen, da die Constitution der Paraxylylsäure bekannt ist, die Constitution der Ortho-xylolsulfosäure und des ihr entsprechenden Xylenols:



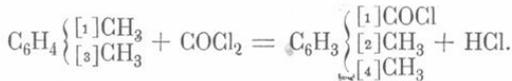
Salze. Das paraxylylsaure Calcium: $(C_9H_9O_2)_2Ca + 3\frac{1}{2}H_2O$, krystallisirt aus Wasser in weichen, weissen, nicht durchsichtigen Spiessen, die häufig zu grossen Büscheln vereinigt sind. Das paraxylylsaure Baryum: $(C_9H_9O_2)_2Ba + 4H_2O$, krystallisirt in sternförmig oder büschelartig gruppirten, harten, farblosen Nadeln. Es ist in Wasser leichter löslich als das paraxylylsaure Calcium, aber schwerer als das Baryumsalz der Xylylsäure.

663. Xylylsäure, [2, 4]-Dimethylbenzoësäure: $C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} [1]COOH \\ [2]CH_3 \\ [4]CH_3 \end{array} \right.$. Zuerst

wurde diese Säure von Kekulé¹⁾ dargestellt und zwar synthetisch aus dem Monobrom-m-xylol (Sdep. 211^o, 2) durch gleichzeitige Einwirkung von Kohlen-

¹⁾ Ann. Ch. (1866) **137**, 186.

säure und Natrium. Nicht lange nachher beschrieben Beilstein und Hirzel¹⁾ eine durch Oxydation von Steinkohlentheercumol erhaltene, bei 100° schmelzende Säure, die sehr wahrscheinlich unreine Xylylsäure war. Die Oxydation des mittelst der Cumolsulfosäure rein dargestellten Steinkohlentheercumols führte alsdann Schaper²⁾ zur Auffindung von Xylylsäure und Paraxylylsäure als primäre, nebeneinander entstehende Oxydationsproducte des Theercumols. Fittig und Laubinger³⁾ zeigten unmittelbar darauf, dass bei der Oxydation des aus Monobrom-m-xylyl mit Jodmethyl und Natrium gewonnenen Cumols dieselben Säuren wie bei der Oxydation des Theercumols auftreten; neben beiden Xylylsäuren die in Folge weiter gegangener Einwirkung des Oxydationsmittels entstehende Xylidinsäure. Die Constitution der Xylylsäure wurde von Fittig und Bieber⁴⁾ aufgeklärt. Ador und Fr. Meier⁵⁾ zeigten, dass sich durch die Einwirkung von Kohlenoxychlorid auf m-Xylyl bei Anwesenheit von Aluminiumchlorid von den drei denkbaren Dimethyl-benzoësäurechloriden, bei denen die zwei Methylgruppen zu einander in Meta-Stellung stehen, nur Xylylsäurechlorid bildet:



Vielleicht ist auch die Säure identisch mit Xylylsäure, welche mit Kali aus dem Keton: $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2]\text{CO}$, Einwirkungsproduct von COCl_2 auf bis -15° abgekühltes Xylyl gewonnen wurde (Ador und Rilliet⁶⁾). Ausserdem wurde die Xylylsäure von Jacobsen⁷⁾ beim Verschmelzen des Kaliumsalzes der einen jener beiden durch Sulfuriren von m-Xylyl entstehenden Monosulfosäuren (Amid: Schmp. 137°) sowohl mit Natriumformiat als mit Cyankalium beobachtet. Hepp⁸⁾ fand, dass bei der Behandlung von Tetramethylstilben mit verdünnter Salpetersäure Xylylsäure resultirt.

Piccard⁹⁾ wies nach, dass der beim Zersetzen des Baryumcantharats durch hohe Temperatur bleibende Rückstand eine geringe Menge einer Säure von der Formel: $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$, enthält, die vielleicht mit Xylylsäure identisch ist. Die zuerst unter dem Namen Xylylsäure von Beilstein und Kögler¹⁰⁾ beschriebene flüssige Säure ist jedenfalls kein Derivat des Pseudocumols.

Darstellung. Bezüglich der Darstellung der Xylylsäure durch Oxydation von Pseudocumol mit verdünnter Salpetersäure ist die Trennung von der gleich-

1) Zeitschr. f. Ch. (1866) N. F. **2**, 503. Hirzel, Ch. C. (1866) 1041, 1057, vergl. auch Beilstein und Kögler, Ann. Ch. (1866) **137**, 324.

2) Zeitschr. f. Ch. (1867) N. F. **3**, 12; (1868) N. F. **4**, 545.

3) Ibid. (1868) N. F. **4**, 545. Ann. Ch. (1868) **151**, 271.

4) Zeitschr. f. Ch. (1869) N. F. **5**, 494. Ann. Ch. (1869) **156**, 231.

5) Berl. Ber. (1879) **12**, 1968; vergl. Berl. Ber. (1878) **11**, 399.

6) Ibid. (1878) **11**, 399.

7) Ibid. (1878) **11**, 18.

8) Ibid. (1874) **7**, 1418.

9) Ibid. (1878) **11**, 2122.

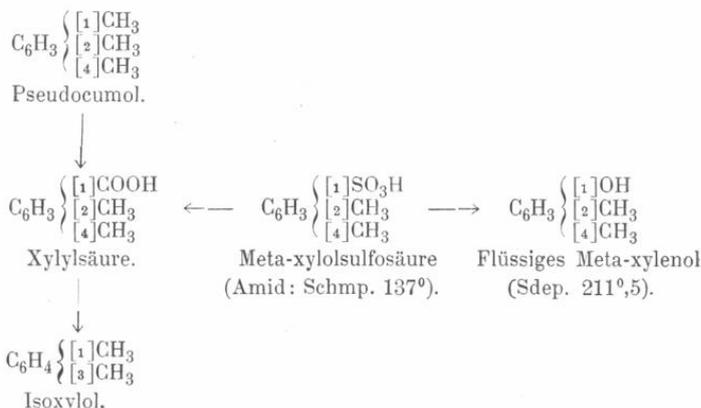
10) Zeitschr. f. Ch. (1866) N. F. **2**, 503.

zeitig gebildeten Paraxylylsäure und den als Nebenproducten entstehenden Nitroverbindungen, sowie der Xylidinsäure bereits bei der Paraxylylsäure beschrieben. Die Mutterlauge des paraxylylsauren Calciums enthält das xyllylsäure Calcium, das durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt wird (Fittig und Laubinger). Ador und Fr. Meier leiten zur Darstellung der Xyllylsäure in reines m-Xylol (erhalten durch Zersetzung des xylolsulfosauren Kaliums) in Gegenwart eines Ueberschusses von Aluminiumchlorid einen Strom von Phosgengas und erhitzen von Zeit zu Zeit auf 100° . Nachdem das Reactionsproduct längere Zeit mit Wasser in Berührung gewesen ist, wodurch das Xyllylsäurechlorid in die Säure übergeht, wird destillirt. Aus der von 170° bis 320° übergehenden Fraction scheiden sich nadelförmige Krystalle von Xyllylsäure ab, die wie oben gereinigt werden.

Eigenschaften. Die Xyllylsäure ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in kochendem schwer löslich. Beim Erhitzen mit Wasser schmilzt sie, bevor sie sich löst, und krystallisirt bei langsamem Erkalten in feinen, farblosen Nadeln. In Alkohol, namentlich in siedendem, ist sie leicht löslich und kann daraus in grossen, gut ausgebildeten, wasserhellen, monoklinen Prismen erhalten werden. Sie schmilzt bei 126° , lässt sich unzersetzt sublimiren (Fittig und Laubinger) und siedet nach Beilstein und Hirzel bei 273° , nach Ador und Meyer bei 267° (bei 727° mm).

Bei der Oxydation mit Chromsäure wird die Xyllylsäure in Essigsäure und Kohlensäure umgewandelt. Durch verdünnte Salpetersäure wird sie wie die Paraxylylsäure zu Xylidinsäure oxydirt. Bei der Destillation von Xyllylsäure mit dem dreifachen Gewicht gebrannten Kalks wird sie bei verhältnissmässig niedriger Temperatur in m-Xylol (Sdep. $137-137,5$) und Kohlensäure gespalten.

Aus diesen Reactionen ergibt sich, dass die Xyllylsäure die [2,4]-Dimethylphenyl-ameisensäure ist, denn sie leitet sich ab vom Pseudocumol, dem [1,2,4]-Trimethylbenzol (vergl. Paraxylylsäure) und enthält zwei Methylgruppen, die sich zueinander in Metastellung befinden. Hieraus folgt, dass die Meta-xylolsulfosäure, deren Amid bei 137° schmilzt, und das durch Kalihydrat aus ihr entstandene flüssige Xylenol (Sdep. $211,5$) eine der Xyllylsäure entsprechende Constitution besitzen, vorausgesetzt, dass bei der Umwandlung des sulfosauren Kaliums in diese Säure oder in das flüssige Xylenol keine Atomverschiebung stattgefunden hat.



Salze. Das Ammoniumsalz ist sehr löslich in Wasser und kann daraus in Form kleiner, prismenähnlicher Krystalle erhalten werden. Das xylylsaure Silber: $C_9H_9O_2Ag$, ist sehr wenig löslich in Wasser, selbst in siedendem, etwas löslich in heissem absolutem Alkohol. Es krystallisirt in mikroskopischen, zu Büscheln vereinigten Nadeln. Das xylylsaure Calcium: $(C_9H_9O_2)_2Ca + 2H_2O$, ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt in sehr gut ausgebildeten, harten, farblosen, durchsichtigen, monoklinen Prismen, die sich, einmal gebildet, selbst beim Kochen mit Wasser nur langsam wieder auflösen. Das xylylsaure Baryum: $(C_9H_9O_2)_2Ba$, krystallisirt nur aus sehr concentrirten Lösungen in Form dicker, harter Blätter und zersetzt sich bei 160° (Fittig und Laubinger; Ador und Fr. Meier).

Xylylsäurechlorid: $C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} [1]COCl \\ [2]CH_3 \\ [4]CH_3 \end{array} \right.$, wird beim Erhitzen von Xylyl-

säure mit Phosphorpentachlorid bis zum Schmelzen unter lebhafter Reaction gebildet. Es ist eine farblose, bei $234-236^\circ$ siedende Flüssigkeit, die sich an feuchter Luft ziemlich rasch zersetzt. Abgekühlt erstarrt es in Form von zu Büscheln vereinigten Nadeln, die bei $25,5-25,6$ schmelzen (Ador und Fr. Meier).

Xylylsäureamid: $C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} [1]CONH_2 \\ [2]CH_3 \\ [4]CH_3 \end{array} \right.$. Reibt man das Xylylsäurechlorid

mit kohlensaurem Ammon zusammen, so resultirt unter ziemlich lebhafter Reaction eine weisse Masse, die zur Vollendung der Reaction mit concentrirtem wässrigem Ammoniak erhitzt wird. Das Amid ist fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, aus dem es in Nadeln krystallisirt, die prismenähnliche Büschel bilden. Sie schmelzen bei 181° , sublimiren in langen feinen Nadeln, die alsdann bei 179° schmelzen. Das Amid ist beständig gegen kochende Natronlauge, geht aber beim Erhitzen mit Salzsäure auf 180° in die freie Säure über (Ador und Fr. Meyer).

Phenyl-xylylamid, Xylylanilid: $C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} [1]CONH.C_6H_5 \\ [2]CH_3 \\ [4]CH_3 \end{array} \right.$, bildet sich bei

allmählichem Zusatz von Xylylsäurechlorid zu Anilin unter energischer Reaction, die durch Erwärmen zu Ende geführt wird. Es ist wenig löslich in Wasser, selbst in heissem, leichter löslich in Alkohol, aus dem sich kurze, zu Büscheln vereinigte, bei $138,5$ schmelzende Krystalle abscheiden. Es zersetzt sich partiell beim Kochen mit Salzsäure (Ador und Fr. Meier).

Nitroxylylsäure (Paranitroxylylsäure): $C_8H_8(NO_2)COOH$. Eine Säure von dieser Zusammensetzung, von der noch nicht nachgewiesen, von welcher Xylylsäure sie sich ableitet, erhielt Schaper ¹⁾ bei der Oxydation von Nitro-cumol (Schmp. 71° , Sdep. 265°) mit Chromsäure. Sie ist in Alkohol leicht, in kochendem Wasser ziemlich leicht löslich, in kaltem Wasser löst sie sich schwer. Sie krystallisirt in feinen, bei 195° schmelzenden Nadeln.

¹⁾ Zeitschr. f. Ch. (1867) N. F. 3, 13.

Salze und Aether. Das Baryumsalz: $(C_9H_8NO_4)_2Ba + 9H_2O$, krystallisirt in feinen, concentrisch gruppirten Nadeln und ist in Wasser leicht löslich. Das Calciumsalz: $(C_9H_8NO_4)_2Ca + 6H_2O$, bildet zu Drusen vereinigte, in Wasser leicht lösliche Nadeln.

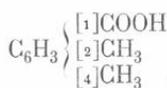
Der Aethyläther: $C_9H_8(NO_2)COO.C_2H_5$, krystallisirt aus Alkohol in langen, feinen Nadeln und schmilzt schon durch die Wärme der Hand.

664. $[2, 6]$ -Dimethylbenzoësäure: $C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} [1]COOH \\ [2]CH_3 \\ [6]CH_3 \end{array} \right.$ (?). Behandelt man

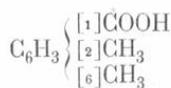
m-Xylol (Isoxylol) mit Schwefelsäure, so entstehen zwei Monosulfosäuren, deren Amide bei 137° , resp. $95-96^\circ$ schmelzen (Jacobsen¹⁾. Während nun das Kaliumsalz der dem ersten Amid entsprechenden Sulfosäure beim Erhitzen mit Cyankalium oder mit Natriumformiat gewöhnliche Xylolsäure liefert, ergiebt das dem bei $95-96^\circ$ schmelzenden Amid entsprechende Kaliumsalz unter denselben Bedingungen die $[2, 6]$ -Dimethylbenzoësäure. Die so erhaltene Säure leitet sich von einer Sulfosäure des m-Xylols ab, ihre Methylgruppen stehen zueinander in m-Stellung, sie führt, mit überschüssigem Kalk destillirt, zu m-Xylol zurück. Sie ist ferner verschieden von der Mesitylsäure und der Xylolsäure. Die Theorie lässt drei Monocarbonsäuren des m-Xylols voraussehen, von denen zwei mit bekannter Constitution in den zuletzt genannten Säuren vorliegen, für die neue bleibt somit nur die dritte denkbare Formel übrig (Jacobsen²⁾:



$[3, 5]$ -Dimethyl-
benzoësäure.
Mesitylsäure.



$[2, 4]$ -Dimethyl-
benzoësäure.
Xylolsäure.



$[2, 6]$ -Dimethyl-
benzoësäure.

Wenn sich die Ableitung der Constitution der $[2, 6]$ -Dimethylbenzoësäure durch weitere Beobachtungen bestätigt, so ist für das m-Xylolsulfamid (Schmp. $95-96^\circ$) gleichfalls die Gruppierung der Seitenketten bekannt, vorausgesetzt, dass bei den Uebergängen, die von der Sulfosäure zur Carbonsäure führten, keine intramolecularen Atomverschiebungen stattgefunden haben.

Die $[2, 6]$ -Dimethylbenzoësäure wurde aus der warmen concentrirten Lösung ihres Natriumsalzes ausgeschieden. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser lieferte sie kurze, bei $97-99^\circ$ constant schmelzende Nadeln. In Wasser löst sie sich reichlicher als die Xylolsäure und die Mesitylsäure.

665. $[2, 5]$ -Dimethylbenzoësäure: $C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} [1]COOH \\ [2]CH_3 \\ [5]CH_3 \end{array} \right.$. Der Aethyläther dieser Säure wurde von Jacobsen³⁾ neben Quecksilber-di-p-xylol durch Er-

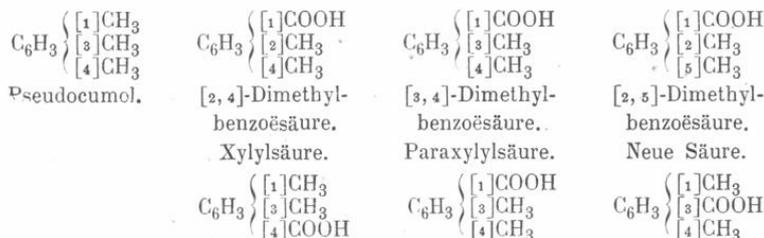
¹⁾ Ann. Ch. (1877) **184**, 188.

²⁾ Berl. Ber. (1878) **11**, 21.

³⁾ Ibid. (1881) **14**, 2110.

hitzen von Monobrom-p-xylol mit Natriumamalgam und Chlorkohlensäure-äther auf 110° erhalten. Nach Verseifung des Aethers wurde die freie Säure durch Destillation mit Wasserdampf und Krystallisation ihres Calciumsalzes gereinigt.

In der [2, 5]-Dimethylbenzoesäure liegt die dritte Monocarbonsäure vor, deren Entstehung bei der Oxydation des Pseudocumols möglich erschien, die jedoch bis jetzt nicht neben der Xylylsäure und der Paraxylylsäure aufzufinden war.



Die [2, 5]-Dimethylbenzoesäure ist in heissem Wasser sehr wenig, in kaltem fast gar nicht löslich. Aus verdünnter, heisser Lösung ihrer Salze durch Säuren abgeschieden, bildet sie eine weiche, aus feinen Nadeln bestehende Krystallmasse. Aus Alkohol, in dem sie äusserst leicht löslich ist, krystallisirt sie beim Erkalten sehr gut in grossen, sternförmig gruppirten Nadeln. Die Säure ist wasserfrei, sie schmilzt bei 132° und siedet unzersetzt bei 268° (Quecksilber des Thermometers ganz in Dampf). Vorsichtig erhitzt sublimirt die Säure weit unter ihrem Siedepunkt in langen, äusserst zarten Nadeln. Mit Wasserdämpfen ist sie leicht flüchtig.

Mit Kaliumpermanganat oxydirt, geht die [2, 5]-Dimethylbenzoesäure in eine zwischen 320° und 330° schmelzende Dicarbonsäure über, für die Jacobsen die Bezeichnung β -Xylidinsäure vorschlägt. Durch Erhitzen ihres Kalksalzes mit Kalk entsteht p-Xylol.

Salze. Das Kaliumsalz krystallisirt erst aus seiner syrupdicken Lösung als eine aus langen Prismen oder Nadeln bestehende Masse. Das Calciumsalz: $(\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2)_2\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$, ist nur mässig leicht löslich und zwar in der Hitze nicht viel reichlicher als in der Kälte. Beim Verdampfen seiner Lösung scheidet es sich an der Oberfläche in langstrahlig krystallisirten Krusten aus. Das Baryumsalz: $(\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2)_2\text{Ba} + 4\text{H}_2\text{O}$, ist leicht löslich. Aus seiner concentrirten Lösung scheidet es sich in der Kälte allmählich als ein compacter, aus sehr kleinen Nadeln bestehender Kuchen aus. Es schmilzt bei 100° in seinem Krystallwasser. Die Lösung des Kaliumsalzes giebt mit Silbernitrat einen flockigen Niederschlag, der in der Hitze ziemlich leicht löslich ist und beim Erkalten in kleinen Nadeln krystallisirt, mit Kupfersulfat einen hell blaugrünen, auch in der Hitze sehr wenig löslichen, anfangs amorphen Niederschlag, der sich unter der Flüssigkeit bald in mikroskopische, rosettenförmig gruppirte Nadeln umwandelt, mit Bleinitrat eine weisse Fällung, ziemlich reichlich in heissem Wasser löslich und beim Erkalten in undeutlich krystallinischen Flocken sich ausscheidend, mit Eisenchlorid einen hell gelbbraunen, auch in heissem Wasser und in überschüssigem Eisenchlorid unlöslichen Niederschlag.

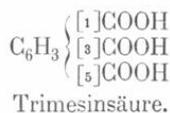
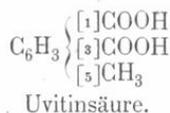
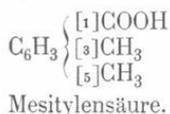
Das Chlorid krystallisirt in der Kälte.

Das Amid, aus dem Chlorid durch Zusammenreiben mit kohlensaurem Ammoniak dargestellt, ist in kaltem Wasser sehr wenig, auch in heissem ziemlich schwer, in Alkohol aber sehr leicht löslich. Aus der heissen alkoholischen Lösung krystallisirt es als weiche, aus langen, feinen Nadeln bestehende Masse, aus heissem Wasser in langen, spröden Nadeln. Der Schmp. liegt bei 186°. Durch Erhitzen mit Salzsäure geht es in die Säure über.

Mesitylensäure.

666. Mesitylensäure, [3, 5]-Dimethylbenzoësäure: $C_6H_3 \begin{cases} [1]COOH \\ [3]CH_3 \\ [5]CH_3 \end{cases}$.

Von den vier bekannten Dimethylbenzoësäuren ist die Mesitylensäure, das erste Oxydationsproduct des Mesitylens, am sorgfältigsten untersucht. In der Bildung des Mesitylens durch Condensation von drei Molecülen Aceton (§. 31) liegt einer der wenigen Uebergänge vor, die aus dem Gebiet der Fettkörper in das Gebiet der aromatischen Substanzen führen. Es gelang Ladenburg, den Nachweis zu liefern, dass die nicht durch Methylreste ersetzten Benzolwasserstoffatome im Mesitylen gleichwerthig sind, d. h. dass, einerlei, welches derselben durch das gleiche einwerthige Element oder die gleiche einwerthige Atomgruppe ersetzt wird, immer dasselbe Monoderivat des Mesitylens entsteht. Mit Zugrundlegung des Benzolsechsecks muss daher das Mesitylen als das symmetrische Trimethylbenzol angesehen werden, in dem die Wasserstoffatome 1, 3, 5 durch drei Methylgruppen vertreten sind. Es liegt folglich im Mesitylen ein mit drei Seitenketten begabter Benzolabkömmling vor, bei dem man die Stellung der Seitenketten zu einander kennt, der die Grundlage für die Bestimmung der Constitution seiner Umwandlungsproducte abgiebt und auf die Constitution vieler Spaltungsproducte und Derivate jener Umwandlungsproducte sichere Rückschlüsse erlaubt. Besonders sorgfältig wurden die durch Oxydation aus dem Mesitylen entstehenden Körper studirt. Je nachdem eine, zwei oder alle drei CH_3 -Gruppen in $COOH$ -Gruppen umgewandelt werden, liefert das Mesitylen eine Mono-, Di-, oder Tricarbonsäure des Benzols. Diese drei Säuren sind bekannt, es sind die Mesitylensäure, die Uvitinsäure und die Trimesinsäure.



Zur Darstellung der Mesitylensäure oxydirt man Mesitylen mit verdünnter Salpetersäure. Man kocht den Kohlenwasserstoff nach Fittig¹⁾ am Rückflusskühler mit einem Gemisch von 2 Vol. Wasser und 1 Vol. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4

¹⁾ Ann. Ch. (1867) 141, 144.

(Remsen und Broun¹⁾ empfehlen 1 Vol. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,35), bis nach 16—20 Stunden die ganze Menge desselben in eine schwer lösliche, weisse Säure verwandelt ist. Von gleichzeitig gebildeter Uvitinsäure wird die Mesitylsäure durch Destillation mit Wasserdampf getrennt²⁾. Durch Behandlung mit Zinn und Salzsäure wird die Mesitylsäure von kleinen Mengen vorhandener Nitroproducte befreit, dann mit kaltem Wasser ausgewaschen und mit kohlenurem Natron neutralisirt. Aus der filtrirten und darauf siedend heiss mit Salzsäure versetzten Lösung des mesitylsauren Natriums scheidet sich die Säure blendend weiss ab. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol ist die Mesitylsäure vollständig rein. Die Mesitylsäure bildet sich auch aus der später abgehandelten β -Sulfamin-mesitylsäure beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 200°. Die Entstehung von Mesitylsäure will Carstanjen³⁾ beobachtet haben bei der Einwirkung einer Lösung von Chromsäurechlorid im doppelten Vol. Eisessig auf Mesitylen. Nach Geuther und Frölich⁴⁾ bilden sich geringe Mengen von Mesitylsäure neben normaler Buttersäure, Diäthylelessigsäure, Triäthylbuttersäure, bei der Einwirkung von Kohlenoxyd bei 205°, sowie von Zinkstaub bei 240—250° auf ein, inniges Gemenge von Natriumalkoholat und Natriumacetat.

Eigenschaften. Die Mesitylsäure ist in kaltem Wasser nur äusserst wenig, in siedendem leichter, aber doch noch so schwer löslich, dass sie sich nicht gut daraus umkrystallisiren lässt; sie wird auf diesem Wege in kleinen, sehr feinen, farblosen Nadeln erhalten. In Alkohol ist sie sehr leicht löslich, in heissem Alkohol, aus welchem sie beim Erkalten in sehr schön ausgebildeten, monoklinen Krystallen krystallisirt, löst sie sich fast in jedem Verhältniss. Aus der verdünnten heissen, alkoholischen Lösung mit siedendem Wasser gefällt, erhält man die Mesitylsäure als eine der Benzoësäure im Aussehen sehr ähnliche Substanz. Ihr Schmelzpunkt liegt nach Fittig bei 166°, nach Jacobsen⁵⁾ bei 169°; sie sublimirt leicht und verflüchtigt sich bei stärkerem Erhitzen ohne Zersetzung. Mit den Wasserdämpfen ist sie flüchtig.

Umwandlungen der Mesitylsäure. Erhitzt man die Mesitylsäure mit überschüssigem gebranntem Kalk⁶⁾, so liefert sie m-Xylol (Isoxytol), dessen Constitution durch diese Bildungsweise gegeben ist, ebenso wie die Constitution der Oxydationsproducte des m-Xylols der m-Toluylsäure und der m-Phtalsäure (Isophtalsäure). Oxydirt man die Mesitylsäure mit verdünnter Salpetersäure, so ergiebt sie Uvitinsäure, welche immer die rohe Mesitylsäure verunreinigt. Wendet man zur Oxydation der Mesitylsäure saures chromsaures Kalium und Schwefelsäure an, so entsteht Trimesinsäure. Bei der Einwirkung von concentrirter Salpetersäure resp. Brom auf Mesitylsäure entstehen die zwei denkbaren isomeren Mononitro- resp. Monobrom-

¹⁾ Americ. Ch. J. (1881) **3**, 218.

²⁾ Fittig und Furtenbach, Ann. Ch. (1868) **147**, 296.

³⁾ Berl. Ber. (1869) **2**, 635.

⁴⁾ Ann. Ch. (1880) **202**, 310, 316.

⁵⁾ Berl. Ber. (1878) **11**, 2054.

⁶⁾ Fittig und Velguth, Ann. Ch. (1868) **148**, 2.

mesitylensäuren, vorzugsweise jedoch die der α -Reihe angehörigen Verbindungen.

Salze der Mesitylensäure¹⁾. Das mesitylensaure Silber: $C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} [1]COOAg \\ [3]CH_3 \\ [5]CH_3 \end{array} \right.$, wird als allmählich entstehender, sehr voluminöser, in Wasser sehr schwer löslicher Niederschlag, der aus äusserst feinen, stark glänzenden Nadeln besteht, erhalten, wenn man die verdünnte, siedende Lösung eines mesitylensauren Salzes mit Silbernitratlösung versetzt. Das mesitylensaure Natrium: $C_9H_9O_2Na$, ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. Bei freiwilligem Verdunsten der alkoholischen Lösung bleibt ein dickflüssiger Syrup zurück, der nach einiger Zeit zu einer völlig farblosen, strahlig-kristallinischen Masse erstarrt. Das Salz ist an der Luft nicht zerfliesslich. Das mesitylensaure Calcium: $(C_9H_9O_2)_2Ca$, bildet farblose Krystallkrusten, die in heissem und kaltem Wasser etwa gleichviel löslich sind und ziemlich hartnäckig etwas Wasser zurückhalten. Das mesitylensaure Baryum: $(C_9H_9O_2)_2Ba$, krystallisirt in grossen, farblosen, seideglänzenden Prismen. Das mesitylensaure Magnesium: $(C_9H_9O_2)_2Mg + 5H_2O$, krystallisirt in Gruppen von monoklinen Prismen; es ist in Wasser ziemlich löslich, aber in heissem nicht viel leichter als in kaltem. In Alkohol ist es leicht löslich, in Aether unlöslich. Das mesitylensaure Zink: $(C_9H_9O_2)_2Zn$, scheidet sich beim Verdunsten in Blättchen an der Oberfläche ab. Aus der heissen concentrirten Lösung krystallisirt es beim Erkalten in feinen, farblosen Nadeln. Das mesitylensaure Nickel: $(C_9H_9O_2)_2Ni$, scheidet sich beim Verdunsten seiner wässrigen Lösung in hellgrünen, schwer löslichen Krusten an der Oberfläche ab, ebenso das mesitylensaure Mangan: $(C_9H_9O_2)_2Mn$, in fleischfarbigen Schuppen. Das mesitylensaure Eisen ist ein röthlich gelber, amorpher, in Wasser unlöslicher Niederschlag. Das mesitylensaure Kupfer ist ein hellbrauner, sehr voluminöser, selbst in heissem Wasser fast unlöslicher Niederschlag. Das mesitylensaure Blei bildet einen amorphen, weissen Niederschlag, der in viel heissem Wasser löslich ist und daraus beim Erkalten in sternförmig oder fächerartig gruppirten, kleinen, farblosen Nadeln krystallisirt.

Mesitylensäure-äthyläther: $C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} [1]COO.C_2H_5 \\ [3]CH_3 \\ [5]CH_3 \end{array} \right.$, aus Mesitylensäure

und Alkohol durch Einwirkung von Salzsäure dargestellt, bildet eine farblose, in Wasser unlösliche, in Alkohol leicht lösliche Flüssigkeit von eigenthümlichem, an Rosenöl erinnerndem, sehr angenehmem Geruch. Er ist schwerer als Wasser, siedet bei 241° und erstarrt unter 0° zu einer strahlig kristallinischen Masse.

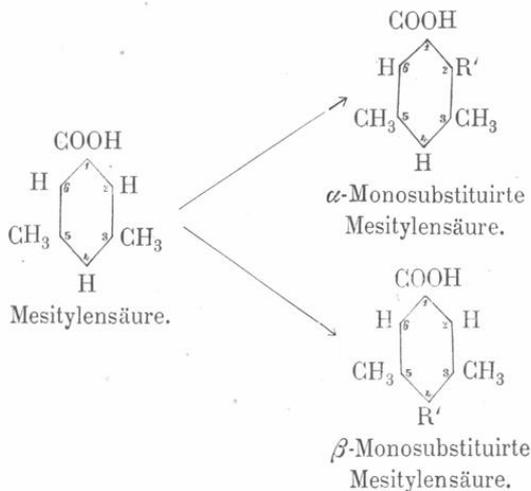
Mesitylensäureamid: $C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} [1]CONH_2 \\ [3]CH_3 \\ [5]CH_3 \end{array} \right.$, wurde durch Zersetzung

des nicht in reinem Zustand dargestellten Chlorids mit concentrirtem wässrigem, kalt gehaltenem Ammoniak als Krystallbrei erhalten. Aus siedendem Wasser krystallisirt das Amid in zarten, farblosen, bei 133° schmelzenden Nadeln, die bei etwas höherer Temperatur, ohne sich zu zersetzen, sublimiren.

¹⁾ Fittig, Ann. Ch. (1867) **141**, 146. Fittig und Brückner, ibid. (1868) **147**, 45.

Es ist sehr schwer löslich in kaltem, leichter in siedendem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether.

Substituirte Mesitylsäuren. Es sind bis jetzt nur mono- 667. substituirte Mesitylsäuren eingehender untersucht worden, und nur diese sind bei einer Betrachtung über die hier möglichen Isomerieverhältnisse zu berücksichtigen. Die oben entwickelte Formel für Mesitylsäure lässt zwei Reihen von monosubstituirten Derivaten voraussehen, solche, bei denen das substituierende Atom oder die substituierende Atomgruppe das zwischen den zwei Methyl-Gruppen stehende Wasserstoffatom ersetzen, und solche, bei denen das zwischen einer Methyl-Gruppe und der Carboxyl-Gruppe befindliche Wasserstoffatom substituirte wird. Vertreter der beiden Klassen von Monosubstitutionsproducten wurden von Fittig und einigen seiner Schüler dargestellt, und es ist der Nachweis geführt worden, welche dieser Körper in die α - oder o-Reihe, mit zwischen Methyl-Gruppe und Carboxyl-Gruppe substituirtem Wasserstoffatom, und welche in die β - oder p-Reihe, mit zwischen den beiden Methyl-Gruppen ersetzttem Wasserstoff, gehören.



Um monosubstituirte Mesitylsäuren zu gewinnen, lagen zwei Wege offen, einmal konnte man vom Mesitylen ausgehend eines der gebliebenen Benzolwasserstoffatome ersetzen und das monosubstituirte Mesitylen mit verdünnter Salpetersäure oxydiren, oder man konnte versuchen, in dem oxydirten Mesitylen, in der Mesitylsäure nach den bekannten Methoden ein noch vorhandenes Benzolwasserstoffatom zu ersetzen. Man ist auf beiden Wegen zum Ziele gekommen und es haben sich folgende interessante Thatsachen ergeben.

Bei der directen Substitution der Mesitylsäure tritt das Bromatom oder die Nitro-Gruppe zwischen Methyl und Carboxyl, es entstehen in weitaus überwiegender Menge α -Verbindungen; führt man aber das Brom oder die

Nitro-Gruppe zuerst in das Mesitylen ein und oxydirt dann, so entstehen nur β -Verbindungen. Es scheint demnach bei der Mesitylensäure das der Carboxyl-Gruppe zunächst stehende Wasserstoffatom des Benzols das reactionsfähigere zu sein, während bei den substituirten Mesitylenen das substituierende Atom oder die substituierende Atom-Gruppe bis zu einem gewissen Grad einen vor der Oxydation schützenden Einfluss auf die zwei benachbarten Methyl-Gruppen ausübt. Wie bei den Substitutionsproducten der Propionsäure wurden daher diejenigen Substitutionsproducte der Mesitylensäure als α -Producte gekennzeichnet, bei denen der Wasserstoff an dem der Carboxyl-Gruppe benachbarten Kohlenstoffatom ersetzt ist, ein Nomenclaturprincip, welches auf die höheren Homologen der α -Toluylsäure und Hydrozimmssäure übertragen wurde.

668. β -Chlormesitylensäure: $C_6H_2 \begin{cases} [1]COOH \\ [3]CH_3 \\ [4]Cl \\ [5]CH_3 \end{cases}$, erhielten Fittig und

Hoogewerff¹⁾ bei der Oxydation von Monochlormesitylen (Sdep. 204—206°) mit verdünnter Salpetersäure (1 Vol. Säure von 1,4 spec. Gew. und 2 Vol. Wasser). Die nach dem Erkalten krystallinisch abgeschiedene Säure wurde durch Lösen in Ammoniak von etwas gleichzeitig gebildetem Mononitrochlormesitylen getrennt, in das Baryumsalz übergeführt und aus dem mehrfach umkrystallisirten Baryumsalz gefällt.

Die β -Chlormesitylensäure ist schwer löslich in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol, aus dem sie in farblosen, monoklinen Prismen krystallisirt. Sie verflüchtigt sich sehr schwierig mit den Wasserdämpfen und lässt sich nicht unzersetzt sublimiren. Sie bräunt sich bei 220°, ohne zu schmelzen.

Salze. Das Calciumsalz: $(C_9H_8ClO_2)_2Ca + 5H_2O$, krystallisirt aus heissem Wasser in büschel- oder fächerförmig vereinigten, platt gedrückten Nadeln und ist in kaltem sowohl wie in heissem Wasser leichter löslich als das Baryumsalz: $(C_9H_8ClO_2)_2Ba + 4H_2O$. Letzteres ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem leichter löslich und krystallisirt in zarten, farblosen Nadeln, die meistens zu grösseren halbkugeligen Gruppen vereinigt sind.

669. Brommesitylsäuren.

α -Brommesitylsäure²⁾: $C_6H_2 \begin{cases} [1]COOH \\ [2]Br \\ [3]CH_3 \\ [5]CH_3 \end{cases}$, entsteht neben der

isomeren β -Säure als Hauptproduct, wenn man gepulverte, mit der berechneten Menge Brom übergossene Mesitylsäure 36 Stunden sich selbst überlässt, hierauf das Säuregemisch mit kaltem Wasser wäscht und mit viel Wasser und kohlsaurem Baryum kocht. Aus der neutralen Flüssigkeit scheidet sich zuerst das schwer lösliche Baryumsalz der β -Bromsäure ab und aus der Mutterlauge in grösserer Menge das Baryumsalz der α -Säure.

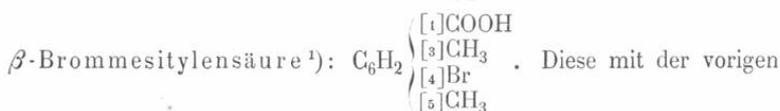
¹⁾ Ann. Ch. (1869) **150**, 326.

²⁾ Fittig und Schmitz, *ibid.* (1878) **193**, 172.

Ferner entsteht die α -Brommesitylensäure beim Kochen des Perbromides der von der α -Amidomesitylensäure abgeleiteten Diazoverbindung mit Alkohol. Letztere Reaction zeigt, dass das Bromatom in der α -Brommesitylensäure dasselbe Wasserstoffatom im Benzolrest vertritt, wie die Amido-Gruppe in der später abzuhandelnden α -Amidomesitylensäure.

Eigenschaften. Die freie α -Brommesitylensäure ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, in heissem dagegen leicht und krystallisirt aus der heiss gesättigten Lösung in zolllangen, feinen Nadeln. In Alkohol, namentlich in heissem, ist sie leicht löslich und scheidet sich beim freiwilligen Verdunsten der Lösung in grossen, farblosen, prismatischen Krystallen ab, die dem rhombischen System angehören. Die Krystalle schmelzen scharf zwischen $146-147^{\circ}$; erstarrt und von neuem erwärmt schmelzen sie bei $137-138^{\circ}$. Die α -Brommesitylensäure existirt also in zwei Modificationen und zwar ist die niedrig schmelzende die labile, die höher schmelzende die stabile Modification.

Salze. Das α -brommesitylensäure Calcium: $(C_9H_8BrO_2)_2Ca + 2H_2O$, krystallirt aus heiss gesättigter Lösung in sehr feinen, kleinen Nadeln, welche in Wasser leicht löslich sind. Das α -brommesitylensäure Baryum: $(C_9H_8BrO_2)_2Ba + 4H_2O$, krystallisirt in compacten, monoklinen Krystallen, welche in kaltem und heissem Wasser ziemlich leicht löslich sind.



Säure isomere Verbindung bildet sich, wie bereits erwähnt, in geringer Menge neben der α -Säure bei directem Bromiren der Mesitylensäure und ist durch die Schwerlöslichkeit ihres Baryumsalzes leicht von der α -Brommesitylensäure zu trennen. Man erhält sie ferner, wenn Monobrommesitylen (Sdep. 225°) mit einem von zwei Theilen saurem chromsaurem Kalium und 3 Theilen concentrirter, mit dem dreifachen Volum Wasser verdünnter Schwefelsäure erhitzt wird. Der Zusammenhang mit der β -Amidomesitylensäure ist dadurch festgestellt worden, dass man diese Säure mittelst der Diazoverbindung in die β -Brommesitylensäure überführte. Um die rohe β -Brommesitylensäure zu reinigen, verwandelt man sie in das Natriumsalz, fällt mit Salzsäure und krystallisirt die schwer lösliche Säure aus Alkohol um.

Eigenschaften. Die β -Brommesitylensäure ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem sehr schwer löslich und krystallisirt daraus in festen compacten Krystallen. Aus Alkohol erhält man sie in farblosen, gut ausgebildeten, monoklinen Krystallen, welche bei $214-215^{\circ}$ schmelzen und deren Formen denen der später zu beschreibenden β -Nitromesitylensäure sehr ähnlich sind.

¹⁾ Fittig und Storer, Ann. Ch. (1868) **147**, 8. Fittig und Schmitz, *ibid.* (1878) **193**, 174.

Salze. Das β -brommesitylensäure Kalium: $\text{C}_9\text{H}_8\text{BrO}_2\text{K}$, ist leicht löslich in Alkohol und Wasser und scheidet sich aus der alkoholischen Lösung in undeutlichen Krystallen ab. Das β -brommesitylensäure Calcium: $(\text{C}_9\text{H}_8\text{BrO}_2)_2\text{Ca}$, krystallisirt in langen, haarfeinen Nadeln, die in Wasser leicht löslich sind. Das β -brommesitylensäure Baryum: $(\text{C}_9\text{H}_8\text{BrO}_2)_2\text{Ba}$, löst sich in kaltem Wasser schwer, leichter in heissem und krystallisirt in feinen, farblosen Nadeln.

Nitromesitylsäuren.

670. α -Nitromesitylsäure: C_6H_2 $\left\{ \begin{array}{l} [1]\text{COOH} \\ [2]\text{NO}_2 \\ [3]\text{CH}_3 \\ [5]\text{CH}_3 \end{array} \right.$. Diese Säure wurde als

Hauptproduct bei der Nitrirung der Mesitylsäure neben der isomeren β -Verbindung zuerst von Geibel und Fittig¹⁾ beobachtet. Später studirten Fittig und Schmitz²⁾ abermals die Nitrirungsproducte der Mesitylsäure, die dabei erhaltenen Resultate wurden bis auf kleine Differenzen durch eine von Jacobsen³⁾ angestellte Untersuchung bestätigt.

Zur Darstellung der α -Nitromesitylsäure trägt man trockne, pulverisirte Mesitylsäure allmählich und in kleinen Portionen in rauchende Salpetersäure ein. Sobald die hierbei auftretende rothe Färbung der Flüssigkeit wieder verschwunden ist, scheidet sich ein weisser, grobkörnig krystallinischer, in Salpetersäure und kaltem Wasser fast unlöslicher Niederschlag ab; derselbe besteht aus einem Gemisch von α - und β -Nitromesitylsäure. Man verwandelt die Säuren in die Baryumsalze, von denen das der β -Säure aus der heissen Lösung beim Erkalten fast vollständig auskrystallisirt, während das Baryumsalz der α -Säure in der Mutterlauge bleibt; aus dem letzteren wird die freie Säure durch Salzsäure abgeschieden.

Die α -Nitromesitylsäure ist in kaltem Wasser schwer löslich, etwas leichter in heissem und krystallisirt aus heiss gesättigter wässriger Lösung beim Erkalten in langen, feinen Nadeln. Aus Alkohol und Aether erhält man sie in grösseren, farblosen Krystallen, die bei 210—212° schmelzen, mehrfach durchwachsene Zwillinge sind und dem triklinen System anzugehören scheinen.

Behandelt man die α -Nitromesitylsäure mit Zinn und Salzsäure, so geht sie in die entsprechende α -Amidomesitylsäure über.

Salze. Das α -nitromesitylensäure Calcium ist in Wasser in jedem Verhältniss löslich und krystallisirt erst bei längerem Stehen über Schwefelsäure in langen, seideartigen Nadeln. Das α -nitromesitylensäure Baryum: $[\text{C}_9\text{H}_8(\text{NO}_2)_2]_2\text{Ba} + 4\text{H}_2\text{O}$, krystallisirt aus der heiss gesättigten Lösung beim Erkalten in feinen, concentrisch gruppirten Nadeln, die in kaltem Wasser sehr leicht, in heissem Wasser fast in jedem Verhältniss löslich sind. Das α -nitromesitylsäure Magnesium ist in Wasser fast in jedem Verhältniss löslich. Die Lösung lässt sich bis zur Syrupdicke eindampfen und scheidet dann bei längerem Stehen über Schwefelsäure krystallinische Krusten ab.

¹⁾ Geibel, Inaug.-Dissertation. Leipzig 1868.

²⁾ Ann. Ch. (1878) **193**, 162, 166.

³⁾ Berl. Ber. (1878) **11**, 2055.

α -Nitromesitylsäure-äthyläther: $C_6H_2 \left\{ \begin{array}{l} [1]COO.C_2H_5 \\ [2]NO_2 \\ [3]CH_3 \\ [5]CH_3 \end{array} \right.$, wird er-

halten durch Einleiten von Salzsäure in die alkoholische Lösung der freien Säure bis zur Sättigung, halbstündiges Erhitzen am Rückflusskühler und Fällen mit Wasser. Der in Wasser unlösliche Aether löst sich leicht in Alkohol, namentlich in heissem, und krystallisirt daraus in grösseren, tafelförmigen Krystallen, die bei 64—65° schmelzen.

β -Nitromesitylsäure¹⁾: $C_6H_2 \left\{ \begin{array}{l} [1]COOH \\ [3]CH_3 \\ [4]NO_2 \\ [5]CH_3 \end{array} \right.$, bildet sich, wie bei

der α -Nitrosäure bereits angeführt, als Nebenproduct beim Eintragen der Mesitylsäure in Salpetersäure. Ferner wurde die Bildung der Säure beobachtet bei der Oxydation des Mesitylens mit verdünnter Salpetersäure. Da in letzterem Fall nur die β - und nicht die α -Nitromesitylsäure beobachtet wurde, welche letztere beim Nitriren der Mesitylsäure vorzugsweise entsteht, und es bekannt ist, dass sich Mesitylen leicht zu Mononitromesitylen nitriert, so wird man annehmen dürfen, dass die bei der Oxydation des Mesitylens als Nebenproduct entstandene β -Nitromesitylsäure ihre Bildung der Oxydation von gleichzeitig mit Mesitylsäure auftretendem Mononitromesitylen verdankt. Behandelt man die β -Nitromesitylsäure mit Zinn und Salzsäure, so geht sie in β -Amidomesitylsäure über.

Eigenschaften. Die aus dem Baryumsalz abgeschiedene Säure schmilzt nach Geibel bei 174—176° (nach Jacobsen bei 179°). Krystallisirt man die Säure aus Alkohol um, so geht sie in eine andere Modification über, die bei 214—220° schmilzt (nach Jacobsen bei 223°). In kaltem Wasser ist die β -Nitromesitylsäure fast unlöslich, in heissem sehr schwer löslich und krystallisirt aus der heiss gesättigten Lösung beim Erkalten in festen, compacten Krystallen. In Alkohol, namentlich in heissem, löst sie sich leicht und kann daraus in gut ausgebildeten monoklinen Krystallen erhalten werden.

Salze. Das β -nitromesitylsäure Natrium: $C_9H_8(NO_2)_2Na$, ist an der Luft zerfliesslich, löslich in Alkohol und krystallisirt aus letzterem in undeutlich ausgebildeten Prismen. Das β -nitromesitylsäure Silber: $C_9H_8(NO_2)_2Ag$, ist ein weisser, flockiger, in kaltem Wasser unlöslicher Niederschlag, der sich in viel heissem Wasser auflöst und beim Erkalten in farblosen Warzen krystallisirt. Das β -nitromesitylsäure Calcium: $[C_9H_8(NO_2)_2]_2Ca + 6H_2O$, ist in heissem Wasser schwer löslich und krystallisirt daraus bei langsamem Erkalten in farblosen, zolllangen, nadelförmigen Prismen. Das β -nitromesitylsäures Baryum: $[C_9H_8(NO_2)_2]_2Ba$, krystallisirt mit $6H_2O$ oder $4H_2O$

¹⁾ Fittig, Ann. Ch. (1867) **141**, 149. Fittig und Brückner, ibid. (1868) **147**, 48. Geibel, Inaug.-Dissertation, Leipzig 1868. Fittig und Schmitz, Ann. Ch. (1878) **193**, 162, 168. Jacobsen, Berl. Ber. (1878) **11**, 2054.

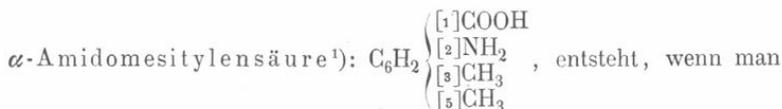
oder $2\text{H}_2\text{O}$. Das Salz mit $4\text{H}_2\text{O}$ wurde von Schmitz in monoklinen Tafeln erhalten, die sich schuppenartig aneinander lagern. Salze mit $6\text{H}_2\text{O}$ und $2\text{H}_2\text{O}$ sind früher von Fittig beobachtet worden. Das β -nitromesitylensäure Magnesium: $[\text{C}_9\text{H}_8(\text{NO}_2)\text{O}_2]_2\text{Mg} + 11\text{H}_2\text{O}$, krystallisiert aus concentrirter Lösung in undeutlichen Prismen, die in heissem Wasser etwas leichter löslich sind, als in kaltem, sich in Alkohol fast in jedem Verhältniss lösen, in Aether aber ganz unlöslich sind. Die β -nitromesitylsäuren Salze des Zinks und Nickels sind den entsprechenden Salzen der Mesitylsäure sehr ähnlich (Fittig; Fittig und Brückner; Schmitz).



wie der entsprechende Aether der α -Säure dargestellt. Er ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol und krystallisiert aus heiss gesättigter Lösung beim Erkalten in feinen, langen Nadeln oder in kurzen, dicken Prismen, die bei 72° schmelzen (Fittig; Schmitz).

671. Amidomesitylsäuren.

Der α - und β -Nitromesitylsäure reihen sich die entsprechenden Amidosäuren an. Bei der α -Amidomesitylsäure gelang es, durch einen Spaltungsversuch die Constitution festzustellen, wodurch die Stellung der Gruppen für alle monosubstituirten Mesitylsäuren bekannt geworden ist.



α -Nitromesitylsäure so lange mit Zinn und Salzsäure behandelt, bis sie sich vollständig gelöst hat, hierauf aus der stark verdünnten Lösung mit Schwefelwasserstoff das Zinn entfernt, den krystallinischen Rückstand in kohlen-saurem Natrium löst, die Amidosäure mit Essigsäure fällt und aus heissem Wasser und Alkohol umkrystallisiert. Sie bildet farblose Nadeln, die bei $186\text{--}187^\circ$ (nach Jacobsen bei 190°) schmelzen und sich bei etwas höherer Temperatur unter Abscheidung von Kohle zersetzen.

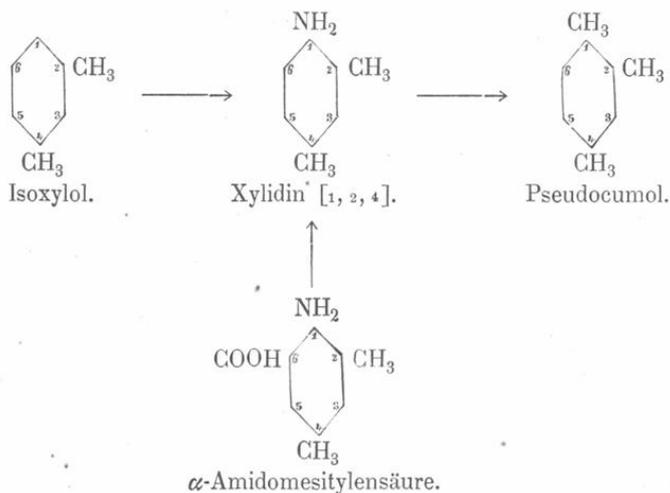
Destillirt man die α -Amidomesitylsäure mit dem gleichen Gewicht gebrannten Kalks innig gemengt, so erhält man Xylidin (Sdep. 212° ; Acetylverbindung: Schmp. 127°). Behandelt man das salpetersaure Salz der α -Amidomesitylsäure mit salpetriger Säure, setzt zu der Lösung der entstandenen salpetersauren Diazoverbindung ein Gemisch von Bromwasserstoff und Bromwasser, so erhält man ein hellgelbes, auffällig schön krystallisiertes Perbromid, das sich bei wiederholtem gelindem Erwärmen mit absolutem Alkohol langsam zersetzt und eine alkoholische Lösung liefert, aus der sich bei Wasserzusatz die α -Brommesitylsäure abscheidet (Schmitz). Zersetzt man die schwefelsaure Diazoverbindung der α -Brommesitylsäure mit

¹⁾ Schmitz, Ann. Ch. (1878) **193**, 171, 176. Jacobsen, Berl. Ber. (1878) **11**, 2055.

kochendem Wasser, so entsteht die später abzuhandelnde α -Oxymesitylsäure (Jacobsen).

Durch ihre Bildung ist die α -Amidomesitylsäure mit der α -Nitromesitylsäure, durch die Zersetzung ihrer Diazoverbindung mit der α -Bromomesitylsäure und der α -Oxymesitylsäure verknüpft. In allen vier Säuren stehen also NO_2 , NH_2 , OH -Gruppe und Bromatom an dem gleichen Kohlenstoffatom. Ist die Constitution einer Verbindung bekannt, so ist nicht nur die Constitution der anderen drei aufgeklärt, sondern, da nur zwei Reihen von monosubstituirten Mesitylsäuren möglich sind, auch die Constitution der in die β -Reihe gehörigen Körper.

Die Stellung der Amidogruppe in der α -Amidosäure ist durch den Uebergang dieser Säure in Xylidin (Sdep. 212°; Acetylverbindung: Schmp. 127°) aus folgenden Gründen festgestellt: Das erhaltene Xylidin ist identisch mit dem Xylidin, welches Wroblewsky aus Isoxylol darstellte und in Pseudocumol überführte, dem folglich die Formel zukommt: $\text{C}_6\text{H}_3 \begin{Bmatrix} [1]\text{NH}_2 \\ [2]\text{CH}_3 \\ [4]\text{CH}_3 \end{Bmatrix}$. In der α -Amidomesitylsäure muss also die Amidogruppe zwischen einer CH_3 -Gruppe und der COOH -Gruppe stehen, sonst hätte das Xylidin: $\text{C}_6\text{H}_3 \begin{Bmatrix} [1]\text{NH}_2 \\ [2]\text{CH}_3 \\ [6]\text{CH}_3 \end{Bmatrix}$, resultiren müssen, das aus der β -Amidomesitylsäure erhalten wird:



Dieser Beweis von Schmitz wird bestätigt durch die von Jacobsen bewirkte Umwandlung der α -Amidomesitylsäure in α -Oxymesitylsäure,

welcher letzteren, wie später entwickelt wird, die Formel: $\text{C}_6\text{H}_2 \begin{Bmatrix} [1]\text{COOH} \\ [2]\text{OH} \\ [3]\text{CH}_3 \\ [5]\text{CH}_3 \end{Bmatrix}$, zukommt.

β -Amidomesitylensäure¹⁾: $C_6H_2 \begin{Bmatrix} [1]COOH \\ [3]CH_3 \\ [4]NH_2 \\ [5]CH_3 \end{Bmatrix}$, wird ebenso wie

die α -Säure aus der entsprechenden β -Nitromesitylensäure dargestellt. Sie ist in Wasser wenig löslich, leichter in Alkohol, besonders in heissem, aus dem sie in farblosen, bei 235° schmelzenden Nadeln krystallisiert, die sich etwas über ihren Schmelzpunkt erhitzt unter Abscheidung von Kohle zersetzen (Fittig und Brückner).

Beim Erhitzen mit Kalk geht sie in das β -Meta-xylydin: $C_6H_3 \begin{Bmatrix} [1]NH_2 \\ [2]CH_3 \\ [6]CH_3 \end{Bmatrix}$

(Sdep. 216°) über, bei dem die Amidogruppe zwischen den beiden Methylgruppen stehen muss, da für das α -Meta-xylydin die Constitutionsformel:

$C_6H_3 \begin{Bmatrix} [1]NH_2 \\ [2]CH_3 \\ [4]CH_3 \end{Bmatrix}$ sichergestellt ist, wie oben nachgewiesen wurde. Wird die

β -Amidomesitylensäure wie die α -Säure in das einen orangegelben, amorphen Niederschlag bildende Perbromid der entsprechenden Diazoverbindung umgewandelt, aus diesem durch Zersetzung mit Alkohol die gebromte Säure bereitet, dann resultiert β -Brommesitylensäure (Schmitz). Löst man die β -Amido-mesitylensäure in sehr verdünnter Schwefelsäure und versetzt die heisse Lösung mit einer unzureichenden Menge von salpetrigsaurem Kalium, so scheidet sich beim Erkalten die β -Oxy-mesitylensäure aus (Jacobsen).

Salzsaure β -Amidomesitylensäure: $C_6H_2 \begin{Bmatrix} [1]COOH \\ [3]CH_3 \\ [4]NH_2.HCl \\ [5]CH_3 \end{Bmatrix}$, krystallisiert

beim Verdunsten der mit überschüssiger Salzsäure bereiteten Lösung der Amidosäure in langen farblosen Nadeln, die sich beim Trocknen partiell zersetzen (Fittig).

672. Sulfomesitylensäuren. Setzt man Mesitylensäure 48 Stunden lang den Dämpfen von Schwefelsäureanhydrid aus, so entstehen nach Remsen und Broun²⁾ zwei Sulfomesitylensäuren, die man nur schwierig mit Hilfe der leicht löslichen, wenig von einander verschiedenen, gleich zusammengesetzten Calciumsalze trennt.

Das α -sulfomesitylensäure Calcium: $C_9H_8SO_5Ca + 4H_2O$, ist in Wasser weniger löslich als das Calciumsalz: $C_9H_8SO_5Ca + 4H_2O$, der β -Säure. Das α -sulfomesitylensäure Kalium geht durch Schmelzen mit Kalihydrat in α -Oxymesitylensäure über. Mit Phosphorpentachlorid und dann mit Ammoniak behandelt, setzt sich das Kaliumsalz der α -Säure in das Imid der α - oder o-Sulfaminmesitylensäure (? vergl. α -Sulfaminmesitylensäure) um.

¹⁾ Fittig und Brückner, Ann. Ch. (1868) **147**, 50. Schmitz, *ibid.* (1878) **193**, 171, 176, 179. Jacobsen, Berl. Ber. (1879) **12**, 608.

²⁾ *Ibid.* (1881) **14**, 2278 Ref. Beilstein, Hdb. d. org. Ch. 1174. Americ. Ch. J. (1881) **3**, 216.

Während über die beiden Sulfomesitylsäuren selbst nur dürftige Angaben vorliegen, sind die von ihnen sich ableitenden Sulfaminmesitylsäuren genauer untersucht worden.

α - oder o-Sulfaminmesitylsäure: $C_6H_2 \left\{ \begin{array}{l} [1]COOH \\ [2]SO_2.NH_2 \\ [3]CH_3 \\ [5]CH_3 \end{array} \right.$. Sowohl

nach Hall und Remsen¹⁾ als nach Jacobsen²⁾ bildet sich bei der Oxydation von Mesitylsulfamid mit Chromsäure fast ausschliesslich die α -Sulfaminmesitylsäure. Bei Anwendung von Kaliumpermanganat tritt nach Jacobsen neben der α - die β -Sulfaminmesitylsäure auf.

Hall und Remsen³⁾ haben auf Grund ihrer Analysen später die Ansicht ausgesprochen, dass der Körper, den sie anfangs für α -Sulfaminmesitylsäure gehalten, ein um die Elemente von einem Molecül Wasser ärmeres Product sei,

welches sie als Sulfinid der Mesitylsäure bezeichnen: $C_6H_2 \left\{ \begin{array}{l} [1]CO \\ [2]SO_2 \\ [3]CH_3 \\ [5]CH_3 \end{array} \right. > NH$. Dem widersprechen die von Jacobsen mitgetheilten Analysen.

Die α -Sulfaminmesitylsäure ist in Aether und Alkohol leicht, in kochendem Wasser schwer löslich, in kaltem beinahe unlöslich. Aus wässriger und alkoholischer Lösung setzt sie sich in derben, kurzen, glasglänzenden Prismen ab, die bei 263° schmelzen (Jacobsen). Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure spaltet sich die Sulfamin-Gruppe ab und es entsteht Mesitylsäure (Hall und Remsen), die gleiche Reaction bewirkt Kalihydrat, während es gelingt, durch Natronhydrat die Carboxyl-Gruppe zu eliminiren unter Bildung des bei 137° schmelzenden m-Xylol-p-sulfamids (vergl. S. 626). Durch die letztere Thatsache wird bewiesen, dass die Sulfamin-Gruppe nicht die Para-, sondern die Orthostellung zur Carboxyl-Gruppe in der α -Sulfaminmesitylsäure einnimmt (Jacobsen). In der Bildungsweise der α -Sulfaminmesitylsäure durch Oxydation des Mesitylsulfamids liegt ein Beispiel vor, in dem die neben der Sulfamin-Gruppe stehende Methyl-Gruppe nicht durch die erstere vor der Oxydation geschützt wurde. Durch weitere Oxydation der α -Sulfaminmesitylsäure entsteht die später abzuhandelnde Sulfaminuvitinsäure, die aus den Salzen als inneres Anhydrid abgeschieden wird, welches bei 270—272° schmilzt.

Salze. Das Calciumsalz: $[C_6H_2(CH_3)_2SO_2.NH_2.CO_2]_2Ca + 5H_2O$ (Jacobsen), + 6H₂O (Hall und Remsen), ist sehr leicht löslich und schießt aus der fast syrupdicken Lösung in glasglänzenden, in der Hitze verwitternden Prismen an. Das Baryumsalz: $[C_9H_{10}SNO_4]_2Ba + 3H_2O$, krystallisirt in halbkugeligen Gruppen langer, seidenglänzender Nadeln, die ziemlich leicht löslich sind und über 100° ohne sichtbare Veränderung ihr Krystallwasser verlieren. 100 Th. Wasser lösen

¹⁾ Berl. Ber. (1877) **10**, 1039.

²⁾ Ibid. (1879) **12**, 604. Ann. Ch. (1880) **206**, 167.

³⁾ Berl. Ber. (1881) **14**, 1204 Ref. Americ. Ch. J. (1880) **2**, 134.

bei 0° 3,27 Th., bei 20—22° 14 Thl. Salz. Das Kupfersalz: $[C_9H_{10}SNO_4]_2Cu + 3H_2O$ (Jacobsen), $+ 4H_2O$ (Hall und Remsen), bildet seideglänzende, hellblaue Nadeln, die in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich sind und sich in Kalilauge mit dunkelblauer Farbe lösen. Das Natriumsalz ist sehr leicht löslich. Die concentrirte Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer aus langen, seideglänzenden Nadeln bestehenden Krystallmasse. Die Natriumsalzlösung giebt mit löslichen Salzen von Magnesium, Mangan, Zink und Cadmium keine Fällung, mit Eisenchlorid einen hellbraunen Niederschlag, mit neutralem Bleiacetat keine Fällung, wohl aber mit Bleinitrat und basischem Bleiacetat weisse Niederschläge, die von neutralem Bleiacetat leicht aufgenommen werden. Quecksilberchlorid giebt in der einigermassen concentrirten Lösung einen in der Hitze ziemlich leicht löslichen Niederschlag. Mercurinitrat liefert eine flockige, ganz unlösliche Fällung. Das Silbersalz: $C_9H_{10}SNO_4Ag$ (Hall und Remsen), ist in heissem Wasser etwas löslich und scheidet sich aus dieser Lösung beim Erkalten in mikroskopisch kleinen, rhombischen Blättchen aus.

α -Sulfamin-mesitylensäureamid: $C_6H_2 \begin{cases} CO.NH_2 \\ SO_2.NH_2 \\ (CH_3)_2 \end{cases}$, soll nach

Remsen und Broun entstehen, wenn man das Kaliumsalz des Chromsäureoxydationsproductes von Mesitylsulfamid nacheinander mit Phosphorpentachlorid und Ammoniak behandelt. Es krystallisirt in Nadeln, schmilzt bei 287—288°, löst sich sehr schwer in kochendem Wasser und wird von concentrirter Salzsäure nicht zerlegt.

β - oder p-Sulfomesitylensäure entsteht nach Remsen und Broun gleichzeitig mit der α - oder o-Sulfomesitylensäure. Das Calciumsalz: $[C_9H_8SO_3]_2Ca + 4H_2O$, ist leichter löslich als das Calciumsalz der o-Sulfomesitylensäure.

β - oder p-Sulfamin-mesitylensäure¹⁾: $C_6H_2 \begin{cases} [1]COOH \\ [3]CH_3 \\ [4]SO_2.NH_2 \\ [5]CH_3 \end{cases}$. Wie

oben bereits angegeben, bildet sich diese Säure gleichzeitig mit der isomeren α -Verbindung durch Oxydation des Mesitylsulfamids.

Darstellung. 100 grm Sulfamid werden unter Zusatz von 50 grm Kali in 2 Liter Wasser gelöst, dieser Lösung allmählich eine warme Lösung von 200 grm Kaliumpermanganat in 3 Liter Wasser zugesetzt und das Gemisch etwa 12 Stunden lang bei einer Temperatur von 50—60° erhalten. Aus der vollständig entfärbten, vom Manganoxyd abfiltrirten und eingeeengten Flüssigkeit fällt man das Gemenge der beiden Sulfaminsäuren, die man durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser oder mit Hilfe der Calciumsalze von einander trennt.

Die β -Sulfamin-mesitylensäure ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem aber sehr viel leichter löslich als die α -Sulfaminsäure. Sie bildet feine, krystallwasserfreie Nadeln, die sich in Alkohol und Aether leicht, in Chloroform sehr wenig lösen und unter Zersetzung bei 276° schmelzen. Durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure geht auch die β -Sulfaminmesitylen-

¹⁾ Jacobsen, Berl. Ber. (1879) 12, 604. Ann. Ch. (1880) 206, 174.

säure in Mesitylsäure über. Bei gelindem Schmelzen mit Kalihydrat liefert die β -Säure eine ihr entsprechende Oxysäure; die auf diesem Weg entdeckte β -Oxymesitylsäure wird später abgehandelt. Durch weitere Oxydation der β -Sulfamin-mesitylsäure entsteht dieselbe Sulfamin-uvitinsäure, die aus der α -Sulfamin-mesitylsäure erhalten wird und deren Constitution durch diese beiden Bildungsweisen bekannt geworden ist.

Salze. Das Calciumsalz: $[C_6H_2(CH_3)_2SO_2.NH_2.CO_2]_2Ca + 2H_2O$, ist in der Kälte erheblich weniger leicht löslich als das Salz der o-Sulfamin-mesitylsäure und krystallisirt in derben, glasglänzenden Prismen. Das Baryumsalz: $[C_9H_{10}SNO_4]_2Ba + 2H_2O$, bildet lange, sternförmig gruppirte Nadeln, die sich in heissem Wasser leicht lösen, während 100 Th. Wasser von 0° nur 2,05 Th. Salz aufnehmen. Das Kupfersalz: $[C_9H_{10}SNO_4]_2Cu + 2H_2O$, ist selbst in heissem Wasser wenig löslich, es bildet aus heisser Lösung abgeschieden kleine, monokline Prismen von lebhaft ultramarinblauer Farbe. Das Natriumsalz krystallisirt erst aus sehr concentrirter Lösung in langen, spießigen Nadeln. Seine Lösung zeigt folgende Reactionen: Magnesium-, Zink-, Cadmium-, Mangansalze keine Fällung; Eisenchlorid, hellbrauner Niederschlag; Bleinitrat und neutrales Bleiacetat flockiger, in heissem Wasser und dem Ueberschuss des letzteren Fällungsmittels löslicher Niederschlag; Quecksilberchlorid in heissem Wasser lösliche, in sternförmig gruppirten Nadeln krystallisirende Fällung; Mercurinitrat, flockige, ganz unlösliche Fällung; Silbernitrat, flockiger, aus viel heissem Wasser in langen Nadeln krystallisirender Niederschlag.

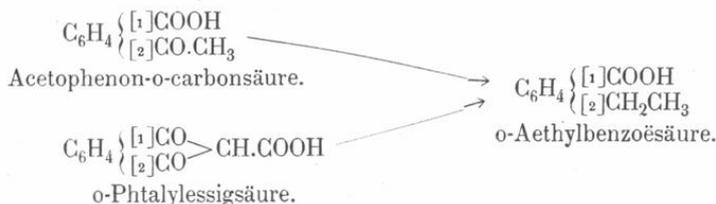
Aethylphenyl-ameisensäuren.

673.

Von den drei der Theorie nach denkbaren isomeren Aethylbenzoesäuren sind bis jetzt zwei bekannt geworden, die Ortho- und die Para-äthylbenzoesäure.

o-Aethylbenzoesäure, o-Aethylphenyl-ameisensäure:

$C_6H_4 \begin{cases} [1]COOH \\ [2]C_2H_5 \end{cases}$. Diese Säure erhielten Gabriel und Michael¹⁾ durch Reduction der Acetophenon-o-carbonsäure. 0,5 grm der Ketonsäure werden mit 0,5 grm rothen Phosphors und 5 grm Jodwasserstoffsäure (Sdep. 127°) 4 Stunden auf 180° erhitzt. Nach dem Erkalten scheiden sich Krystalle der o-Aethylbenzoesäure ab. Aus der Phtalylessigsäure wird der Körper unter denselben Bedingungen gewonnen.



Aus der heissen alkoholischen Lösung der o-Aethylbenzoesäure fallen beim Versetzen mit Wasser Oeltröpfchen aus, die zu breiten, der Benzoesäure

¹⁾ Berl. Ber. (1877) 10, 2206.

säure ähnlichen Platten und Schüppchen erstarren, deren Schmp. bei 62° liegt. Das Silbersalz: $C_9H_9O_2Ag$, krystallisirt aus warmen Lösungen in langen, feinen Nadeln.

p-Aethylbenzoësäure, p-Aethylphenyl-ameisensäure: $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} [1]COOH \\ [4]C_2H_5 \end{array} \right.$. Diese Säure wurde von Fittig und König¹⁾ bei der Oxydation von synthetischem p-Diäthylbenzol (Sdep. 181—182°) mit verdünnter Salpetersäure (1 Volum Säure von 1,39 spec. Gew. mit 2 $\frac{1}{2}$ Vol. Wasser) erhalten. Nach zwei- bis dreitägigem Kochen am Rückflusskühler ist die Reaction in der Regel beendet, man verdünnt stark mit Wasser, treibt die Aethylbenzoësäure mit den Wasserdämpfen über und befreit sie durch Erhitzen mit etwas Zinn und concentrirter Salzsäure von etwa vorhandenen Nitroproducten der später zu beschreibenden Mononitro-p-äthylbenzoësäure und einer höher als diese schmelzenden, in Nadeln krystallisirenden Substanz, die Dinitro-p-äthylbenzoësäure zu sein scheint (Aschenbrandt und Jannasch²⁾). Durch Auflösen in kohlenurem Natron, Wiederausfällen mit Salzsäure und Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man sie rein. Identisch mit der durch Oxydation von p-Diäthylbenzol erhaltenen Säure ist die von Kekulé und Thorpe³⁾ synthetisch durch Behandlung von p-Bromäthylbenzol mit Kohlensäure und Natrium gewonnene Säure. Bei weiterer Oxydation geht die p-Aethylbenzoësäure in p-Phtalsäure (Terephtalsäure) über (Fittig und König), während durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure eine Mononitro-p-äthylbenzoësäure erhalten wird (Aschenbrandt und Jannasch).

Eigenschaften. Die reine p-Aethylbenzoësäure zeigt im Aeusseren sehr viel Aehnlichkeit mit der Benzoësäure, sie krystallisirt aus der heiss gesättigten Lösung in farblosen, glänzenden Blättchen, aus Alkohol in kleinen Prismen. Sie ist in kaltem Wasser sehr wenig, in siedendem leichter löslich, aber bei weitem nicht so leicht wie Benzoësäure. Sie schmilzt unter heissem Wasser und verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 110—111°, sie sublimirt unzersetzt schon bei niedriger Temperatur.

Salze. Das p-äthylbenzoësäure Silber: $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} [1]COOAg \\ [4]C_2H_5 \end{array} \right.$, ist ein weisser, in viel heissem Wasser löslicher Niederschlag. Beim Erkalten der wässrigen Lösung krystallisirt es in feinen, glänzenden Nadeln. Das äthylbenzoësäure Calcium: $(C_9H_9O_2)_2Ca + 4H_2O$, krystallisirt in federförmigen, zu grossen Büscheln vereinigten, farblosen, glänzenden Nadeln, die in Wasser, namentlich in siedendem, leicht löslich sind. Das äthylbenzoësäure Baryum: $(C_9H_9O_2)_2Ba + 2H_2O$, ist leicht löslich in Wasser und krystallisirt in feinen, concentrisch vereinigten Blättchen, die im Exsiccator verwittern. Das äthylbenzoësäure Kupfer: $(C_9H_9O_2)_2Cu$, ist ein hellgrüner, in Wasser ganz unlöslicher Niederschlag, den Kupfervitriollösung in der verdünnten Lösung von äthylbenzoësäurem Natrium erzeugt.

¹⁾ Ann. Ch. (1867) **144**, 290.

²⁾ Berl. Ber. (1879) **12**, 1304.

³⁾ Ibid. (1869) **2**, 421.

Mononitro-p-äthylbenzoësäure¹⁾ (Mononitro-p-äthylphenylameisensäure): $C_6H_3(NO_2) \left\{ \begin{array}{l} [1]COOH \\ [4]C_2H_5 \end{array} \right.$. Trägt man p-Aethylbenzoësäure in kalt gehaltene, rauchende Salpetersäure ein, giesst nach einigen Stunden die Lösung in Wasser, so fällt, ohne dass fassbare Nebenproducte sich bilden, die Mononitrosäure aus.

Um die Mononitro-p-äthylbenzoësäure rein zu erhalten, löst man sie, nach sorgfältigem Auswaschen mit Wasser, in kochendem Wasser auf, aus dem sie beim Erkalten in langen, feinen, sofort constant bei 155—156° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Sie färbt sich am Licht gelblich, sublimirt, löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, aus welchen Lösungsmitteln sie sich in concentrisch aneinander gelagerten Prismengruppen erhalten lässt. Die Stellung der Nitro-Gruppe ist noch unbekannt.

Salze. Mononitro-p-äthylbenzoësaures Natrium: $C_6H_3(NO_2) \left\{ \begin{array}{l} [1]COONa \\ [4]C_2H_5 \end{array} \right.$ + 2H₂O, krystallisirt in grossen, glänzenden, in Wasser leicht löslichen Blättern. Das Calciumsalz: $[C_6H_3(NO_2)O_2]_2Ca + 2H_2O$, bildet breite, zu Büscheln vereinigte Nadeln. Das Strontiumsalz: $[C_6H_3(NO_2)O_2]_2Sr + 4H_2O$, krystallisirt in perlmutterglänzenden, schwach gelblich gefärbten Blättern. Nitro-äthylbenzoësaures Baryum: $[C_6H_3(NO_2)O_2]_2Ba + 4H_2O$, krystallisirt in kleinen, glänzenden Blättchen, die sich zu nadelartigen Krystallbüscheln aneinanderreihen. Calcium-, Strontium- und Baryumsalz sind in Wasser ziemlich schwer löslich.

Methylphenylessigsäuren: $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} CH_2.COOH \\ CH_3 \end{array} \right.$

674.

Von den drei denkbaren Methylphenylessigsäuren ist nur eine etwas genauer bekannt, eine zweite, die p-Methylphenylessigsäure, hat wahrscheinlich Cannizzaro²⁾ unter Händen gehabt, ohne sie jedoch zu beschreiben.

m-Methylphenyl-essigsäure, m-Methyl- α -toluylsäure, Homo- α -toluylsäure (α -Xylylsäure): $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} [1]CH_2.COOH \\ [3]CH_3 \end{array} \right.$ (?). Nach Vollrath³⁾ entsteht beim Kochen von Chlortolyl (Sdep. 193°) mit alkoholischem Cyankalium und Einwirkung von Kalihydrat auf das nicht isolirte Nitril das Kaliumsalz der α -Xylylsäure. Durch Behandlung der mit Salzsäure gefällten Säure mit Kalkmilch, Reinigung des Kalksalzes und Abscheidung der Säure aus demselben wird die m-Methylphenyl-essigsäure, aus Wasser umkrystallisirt, in breiten, atlasglänzenden Nadeln erhalten, die bei 42° schmelzen und in Wasser sehr löslich sind.

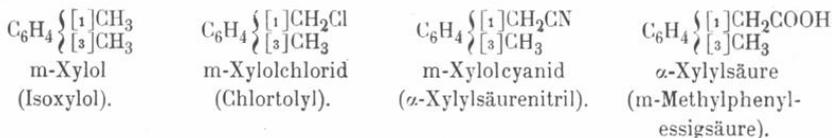
Die Constitution der Säure ist noch nicht mit völliger Sicherheit festgestellt, aber folgende Thatsachen führen dazu, sie vorläufig als m-Methylphenyl-essigsäure anzusehen. Das als Ausgangskörper dienende Chlortolyl wurde durch Einwirkung

¹⁾ Aschenbrandt und Jannasch, Berl. Ber. (1879) **12**, 1304.

²⁾ Ann. Ch. (1862) **124**, 256.

³⁾ Zeitschr. f. Ch. (1866) N. F. **2**, 489. Ann. Ch. (1867) **144**, 265.

von Chlor auf siedendes Steinkohlentheerxylole erhalten. In neuerer Zeit hat sich ergeben, dass dieses Xylole vorzugsweise m-Xylole (Isoxylole) ist, folglich müssen aus dem gewöhnlichen Steinkohlentheerxylole vorzugsweise Metaderivate entstehen, also wird die α -Xylylsäure sehr wahrscheinlich die m-Methylphenyl-essigsäure sein, da sie in der Art, wie es die folgende Zusammenstellung zeigt, mit dem m-Xylole verknüpft ist:



Das Calciumsalz: $(\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2)_2\text{Ca} + 4\text{H}_2\text{O}$, bildet in Wasser leicht lösliche, dem benzoösäuren Calcium sehr ähnliche Nadeln. Das Silbersalz: $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2\text{Ag}$, durch Fällen des Calciumsalzes mit Silberlösung erhalten, ist ein weisser, gallertartiger Niederschlag, der sich am Lichte leicht schwärzt.

p-Methylphenylessigsäure ist offenbar die Säure gewesen, welche Cannizzaro aus dem ölförmigen Cyanid des p-Tolylole (S. 405) durch alkoholisches Kali und Zersetzung des entstandenen Kaliumsalzes mit Salzsäure erhielt.

675.

Phenylpropionsäuren: $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}_2\text{H}_4\text{-CO}_2\text{H}$.

Die Theorie lässt die Existenz von zwei isomeren Phenylpropionsäuren als denkbar erscheinen und zwei derartige Säuren sind bekannt. Ueberträgt man die für die halogensubstituierten Propionsäuren eingeführte Nomenclatur auf die Phenylpropionsäuren, so ist die eine Säure als α -, die andere als β -Phenylpropionsäure zu bezeichnen; bei der ersteren vertritt die Phenylgruppe ein Wasserstoffatom der mittelständigen CH_2 -Gruppe, bei der letzteren ein Wasserstoffatom der endständigen CH_3 -Gruppe der Propionsäure.

Für die Säuren mit einer aus drei Kohlenstoffatomen bestehenden Seitenkette liegt zum ersten Male die Möglichkeit vor, dass sie sich aus wasserstoffärmeren ungesättigten Säuren, die also in der Seitenkette mehrfach gebundene Kohlenstoffatome enthalten, bilden können. In der That hat man aus den später abzuhandelnden, schon länger bekannten Phenylacrylsäuren die beiden Phenylpropionsäuren dargestellt, die β -Phenylpropionsäure aus der β -Phenylacryl- oder Zimmtsäure und die α -Phenylpropionsäure aus der α -Phenylacryl- oder Atropasäure und man bezeichnet daher die erstere häufig als Hydrozimmtsäure, die letztere als Hydratropasäure:



Eine Reihe synthetischer Bildungsweisen, die bei den Säuren mit ein oder zwei Kohlenstoffatome enthaltenden Seitenketten keine Analogie finden konnten, führten zu der einen der beiden Phenylpropionsäuren und werden folglich erst bei dieser Säure abgehandelt, die eben jener Synthesen halber auch Benzylelessigsäure genannt wird.

Hydrozimmtsäure.

676.

β -Phenylpropionsäure, Hydrozimmtsäure, Benzylelessigsäure (Homotoluylsäure, Cumoylsäure): $C_6H_5.CH_2.CH_2.COOH$. Die Hydrozimmtsäure findet sich nach A. W. Hofmann¹⁾ in Form ihres Nitrils im ätherischen Oel der gewöhnlichen Brunnenkresse, *Nasturtium officinale* (vergl. S. 381). E. Salkowski und H. Salkowski²⁾ wiesen bei der Pankreasverdauung des Eiweisses, Stöckly³⁾ bei der Fäulnis des Rinderhirns das Auftreten von Hydrozimmtsäure nach. Entdeckt wurde die Hydrozimmtsäure von Alexejff und Erlenmeyer⁴⁾ bei dem Versuch, durch nascirenden Wasserstoff aus Natriumamalgam und Wasser die von Bertagnini aus Benzaldehyd und Acetylchlorid synthetisch dargestellte Zimmtsäure oder β -Phenylacrylsäure an der Stelle der doppelten Bindung wieder zu spalten. Sie bezeichneten die neue Säure als Homotoluylsäure. Swarts⁵⁾ fand die von ihm Hydrozimmtsäure genannte β -Phenylpropionsäure als secundäres Reactionsproduct bei der Synthese der Zimmtsäure aus Bromstyrol, Kohlensäure und Natrium. Durch Behandlung der Zimmtsäure mit concentrirter Jodwasserstoffsäure bei 100° im geschlossenen Rohr erhielt Popoff⁶⁾ die Hydrozimmtsäure.

Die Zimmtsäure addirt leicht Bromwasserstoff und Brom. Aus der durch letzteres Reagens gebildeten Phenyl dibrompropionsäure können durch Abspaltung von Bromwasserstoff zwei isomere monogebromte Zimmtsäuren erhalten werden. Alle diese Körper liefern, mit überschüssigem Natriumamalgam und Wasser behandelt, die Hydrozimmtsäure (A. Schmitt⁷⁾, Glaser⁸⁾, ähnlich wie aus Monobrommaleinsäure, Monobromfumarsäure und den beiden Dibrombernsteinsäuren unter den gleichen Bedingungen die gewöhnliche Bernsteinsäure entsteht. Durch Oxydation des der Hydrozimmtsäure entsprechenden β -Phenyl-normalpropylalkohols (S. 407) mit Chromsäure und Eisessig erhielten Fittig und Rügheimer⁹⁾ die β -Phenylpropionsäure.

Synthetisch ist die Hydrozimmtsäure zuerst von Fittig und Kiesow¹⁰⁾

¹⁾ Berl. Ber. (1874) **7**, 520.

²⁾ Ibid. (1879) **12**, 107, 649.

³⁾ J. pr. Ch. (1881) [2] **24**, 17.

⁴⁾ Ann. Ch. (1862) **121**, 375. Zeitschr. f. Ch. (1862) **5**, 170.

⁵⁾ Ann. Ch. (1866) **137**, 230.

⁶⁾ Zeitschr. f. Ch. (1865) N. F. **1**, 111.

⁷⁾ Ann. Ch. (1863) **127**, 329.

⁸⁾ Ibid. (1867) **143**, 335, 339. Zeitschr. f. Ch. (1866) N. F. **2**, 699.

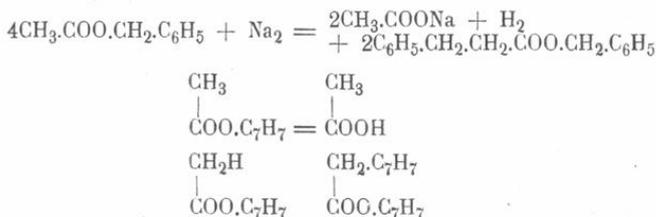
⁹⁾ Ann. Ch. (1874) **172**, 122.

¹⁰⁾ Ibid. (1870) **156**, 249.

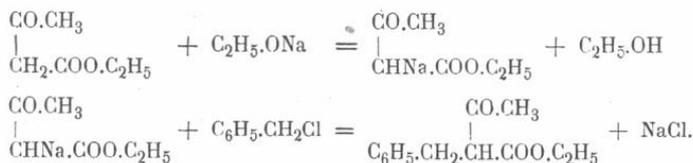
durch eine Reaction erhalten worden, die ganz analog der Bildung der α -Toluylsäure aus Benzylcyanid erfolgt, nämlich durch Verseifung des aus dem primären α -Tolylalkohol (§. 406) dargestellten Cyanids, des Nitrils der Hydrozimmtsäure.

Von ganz besonderem Interesse sind weiter drei synthetische Bildungsweisen, die der Natur der Ausgangsmaterialien nach erst bei Säuren, die eine mindestens aus drei Kohlenstoffatomen bestehende Seitenkette enthalten, möglich sind und von denen zwei schon §. 434 4) m) n) kurz erörtert wurden.

a) Aus dem Essigsäure-benzyläther (§. 385) entsteht durch Einwirkung von Natrium der Benzyläther der β -Phenylpropionsäure oder Hydrozimmtsäure. Bei dieser Reaction bildet sich also nicht, wie man nach Analogie des Verhaltens von Essigsäure-äthyläther hätte erwarten sollen, der dem Acetessigsäure-äthyläther entsprechende Acetessigsäure-benzyläther unter Abspaltung von Benzylalkohol, sondern das Radical Benzyl tritt an Stelle eines Wasserstoffatoms der CH_3 -Gruppe der Essigsäure, während sich Natriumacetat bildet (Conrad und Hodgkinson ¹⁾).



b) Aus dem Acetessigäther lässt sich unter gleichzeitiger Einwirkung von Natriumäthylat und Benzylchlorür der Benzylacetessigäther darstellen, welcher durch geeignete Behandlung in Benzylessigsäure übergeführt werden kann.

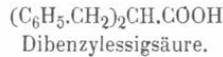
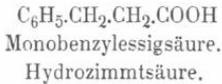


Zum Verständniss der über diese Synthese vorliegenden, nicht völlig durchsichtigen Angaben mag daran erinnert werden, dass im Acetessigäther die zwei Wasserstoffatome der CH_2 -Gruppe successive durch Alkoholradicale ersetzbar sind. Zunächst entsteht der Mononatriumacetessigäther, und erst nachdem das in dieser Verbindung enthaltene Natriumatom durch ein Alkoholradical, z. B. Benzyl, ausgetauscht ist, wird das zweite Wasserstoffatom durch Natrium ersetzbar, welches abermals durch ein Alkoholradical, z. B. Benzyl, vertreten werden kann, so dass man nacheinander den Monobenzylacetessigäther und den Dibenzylacetessigäther erhält.



¹⁾ Berl. Ber. (1877) 10, 254. Ann. Ch. (1878) 193, 307.

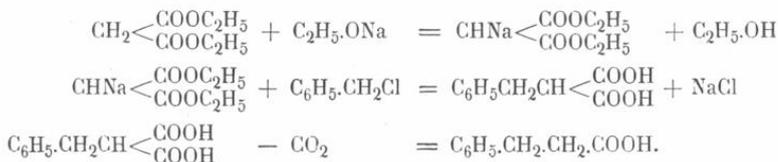
Mit alkoholischer oder verdünnter Kalilauge gehen die Acetessigäther in Ketone, mit wässriger concentrirter Kalilauge unter Abspaltung der Acetylgruppe in Form von Kaliumacetat, in Säuren über:



Lydia Sesemann¹⁾ giebt nun an, auf folgende Weise Benzylelessigsäure erhalten zu haben: Das directe Einwirkungsproduct von Natrium auf Essigäther wurde mehrere Stunden mit Benzylchlorid auf 200° erhitzt. Aus der Reactionsmasse schied sich durch Behandlung mit Wasser ein Oel ab, welches bei der fractionirten Destillation eine bei 240—260° siedende Flüssigkeit ergab. Diese Fraction lieferte mit Kali verseift Benzylelessigsäure oder Hydrozimmtsäure, während die über 300° siedende Fraction mit Kali zu der später abzuhandelnden Dibenzylelessigsäure führte. Ehrlich²⁾ wiederholte diesen Versuch mit der Abänderung, dass er von fertig gebildetem Acetessigäther ausging, mittelst Natrium die Mononatriumverbindung darstellte und auf diese Benzylchlorid wirken liess. Er behauptet, der Benzylacetessigäther destillire nicht unzersetzt und liefere mit alkoholischem Kali keine Monobenzylelessigsäure, sondern Methyl-phenyläthylketon neben Dibenzylelessigsäure. Conrad³⁾ wies jedoch später nach, dass der Benzylacetessigäther, den Ehrlich unter Händen hatte, keine reine Substanz war, denn der reine Benzylacetessigäther, aus Acetessigäther, Natriumäthylat und Benzylchlorid bereitet, siedet constant und unzersetzt bei 276°.

Ueber die Verseifung dieses Aethers zu Monobenzylelessigsäure macht Conrad keine Angaben, aber der Benzylacetessigäther wird sich wohl in dieser Hinsicht analog wie der homologe Methylbenzylacetessigäther verhalten und mit concentrirter, wässriger Kalilauge die Benzylelessigsäure ergeben.

c) Den Malonsäure-äthyläther kann man mit alkoholischer Natrium-äthylatlösung und Benzylchlorür in Benzylmalonsäureäther überführen. Die freie Benzylmalonsäure spaltet sich nach Conrad⁴⁾ beim Erhitzen auf 180° in Kohlensäure und Benzylelessigsäure oder Hydrozimmtsäure, analog wie Malonsäure in Essigsäure und Isobernsteinsäure, in Methylelessigsäure oder Propionsäure und Kohlensäure:



Darstellung. Man suspendirt gepulverte Zimmtsäure in der 20—30fachen Menge Wasser und setzt zuerst so viel festes Natriumamalgam zu, dass auf ein Molecül Zimmtsäure ein Atom Natrium kommt. Man schüttelt so lange, bis das

¹⁾ Berl. Ber. (1873) **6**, 1085, (1877) **10**, 758.

²⁾ Ibid. (1874) **7**, 690. Ann. Ch. (1877) **187**, 11.

³⁾ Berl. Ber. (1878) **11**, 1056.

⁴⁾ Ibid. (1879) **12**, 752.

Quecksilber ganz flüssig geworden ist und die Flüssigkeit neutral oder schwach alkalisch reagirt. Alsdann setzt man eine zweite, etwas mehr als die erste Portion betragende Menge Amalgam hinzu und schüttelt wieder, bis das Quecksilber vollkommen flüssig ist. Unter öfterem Umschütteln lässt man alsdann die Reaction so lange fortdauern, bis sich Wasserstoffgas in regelmässigen Blasen entwickelt. Die mit Schwefelsäure als Oel ausgefällte Säure erstarrt alsbald zu einem spröden Kuchen, der zerrieben und ausgewaschen wird. Die in den Waschflüssigkeiten gelöste Säure gewinnt man durch Ausschütteln mit Aether (Erlenmeyer¹⁾). Sehr bequem lässt sich die Hydrozimmtsäure gewinnen, indem man einen Theil Zimmtsäure mit vier Theilen Jodwasserstoffsäure (Sdep. 127^o) unter Zusatz von einem Drittheil rothen Phosphors etwa eine Stunde lang am Rückflusskühler erhitzt. Auf der fast farblosen wässrigen Flüssigkeit schwimmt alsdann eine beim Erkalten erstarrende Oelschichte, die fast nur aus Hydrozimmtsäure besteht. Man löst die rohe Säure in Ammoniak, fällt mit Salzsäure und destillirt. Die Ausbeute beträgt 90 pct. der angewandten Zimmtsäure (Popoff; Gabriel und Zimmermann²⁾).

Eigenschaften. Die Hydrozimmtsäure schmilzt bei 47^o,5 und destillirt bei 280^o (corr.) unzersetzt. Sie ist mit den Wasserdämpfen flüchtig, löst sich in Alkohol weit leichter wie in Wasser und schießt aus ersterem in anscheinend monoklinen Krystallen an. Bei der Lösung der Säure in Alkohol wird dieselbe partiell ätherificirt, andererseits wird reiner Hydrozimmtsäure-äthyläther schon durch die aus der Luft angezogene Feuchtigkeit wieder sauer. Die Säure löst sich ferner in gewöhnlichem Aether, in Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Eisessig (Erlenmeyer³⁾).

Umwandlungen. Wird die Hydrozimmtsäure mit saurem chromsaurem Kalium und Schwefelsäure oxydirt, so entsteht vorzugsweise Benzoesäure, neben geringen Mengen eines nach Bittermandelöl riechenden Oels. Durch Schütteln mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium befreit man das Oel von Spuren vorhandenen Benzaldehyds, alsdann besitzt das rückständige Oel einen salbeiähnlichen Geruch und siedet etwa bei 170^o, allein es gelang bis jetzt nicht, seine Natur festzustellen (Erlenmeyer⁴⁾). Bei der Destillation der Hydrozimmtsäure mit Kalkhydrat oder Natronkalk entsteht vorzugsweise wahrscheinlich Toluol; beim Schmelzen mit Kalihydrat Benzoesäure (Erlenmeyer⁵⁾), mit Natronhydrat Benzol und Diphenyl (Barth und Schreder⁶⁾). Im Organismus geht die Hydrozimmtsäure in Hippursäure (§. 475) über (E. Salkowski und H. Salkowski⁷⁾), während die Phenylessigsäure die Phenylacetursäure ergiebt (§. 640). Leitet man bei 160^o in die geschmolzene Hydrozimmtsäure Brom, so geht dieselbe unter Bildung

¹⁾ Ann. Ch. (1866) **137**, 328.

²⁾ Berl. Ber. (1880) **13**, 1680.

³⁾ Ann. Ch. (1866) **137**, 330.

⁴⁾ l. c. 336.

⁵⁾ l. c. 338.

⁶⁾ Berl. Ber. (1879) **12**, 1254.

⁷⁾ Ibid. (1879) **12**, 654.

von Bromwasserstoff in Zimmtsäure über (Glaser¹), während Brom in der Kälte vorzugsweise p-Bromhydrozimmtsäure liefert (Glaser², Göring³). Beim Behandeln von Hydrozimmtsäure mit verdünnter Salpetersäure in der Kälte entsteht vorzugsweise p-Nitrohydrozimmtsäure (Glaser und Buchanan⁴), daneben auch o-Nitrohydrozimmtsäure (Beilstein und Kuhlberg⁵); trägt man indessen kleine Mengen Hydrozimmtsäure in concentrirte rauchende Salpetersäure ein, die auf dem Wasserbad fast zum Sieden erhitzt oder mit concentrirter Schwefelsäure versetzt wird, so resultirt o-p-Dinitrohydrozimmtsäure (Gabriel und Zimmermann⁶). Nordhäuser Schwefelsäure verwandelt die Hydrozimmtsäure vorwiegend in p-Sulfohydrozimmtsäure (de Koninck⁷), Braunstein⁸), daneben scheint etwas o-Sulfohydrozimmtsäure und Disulfohydrozimmtsäure aufzutreten.

Salze. Hydrozimmtsaures Silber⁹): $C_6H_5.CH_2.CH_2.COOAg$, dargestellt durch Kochen von kohlenurem Silber mit einer wässrigen Lösung von Hydrozimmtsäure bis zur Neutralisation, bildet farblose, perlmutterglänzende, lichtempfindliche Blättchen. Das hydrozimmtsaure Kalium: $C_9H_9O_2K$, krystallisirt in breiten, glänzenden, sehr leicht löslichen Nadeln. Das hydrozimmtsaure Calcium: $(C_9H_9O_2)_2Ca + 2H_2O$ (Erlenmeyer), $+ 1\frac{1}{2}H_2O$ (Fittig und Kiesow¹⁰), krystallisirt in sternförmig gruppirten, breiten, glänzenden Nadeln oder bei langsamem Verdunsten seiner Lösung in grossen, fast rechtwinkligen Tafeln. Das hydrozimmtsaure Baryum: $(C_9H_9O_2)_2Ba + 2H_2O$, wird in breiten, ziemlich leicht löslichen Nadeln erhalten. Hydrozimmtsaures Kupfer: $(C_9H_9O_2)_2Cu$, bildet, durch Fällen dargestellt, ein blaugrünes Pulver, das in Wasser sehr schwer löslich ist. Hydrozimmtsaures Blei: $(C_9H_9O_2)_2Pb + H_2O$, wird durch Fällen von hydrozimmtsaurem Kalium mit essigsäurem Blei und Umkrystallisiren des Niederschlages in feinen, verfilzten Nadeln erhalten, die schon bei 79° nach vorhergegangener Erweichung schmelzen. Hydrozimmtsaures Mangan, durch Sättigen von Hydrozimmtsäure mit kohlenurem Mangan dargestellt, ist vollkommen farblos ohne jeden Stich ins Röthliche.

Die Lösung des hydrozimmtsauren Kaliums wird nicht gefällt von Chlorcalcium, Chlorbaryum, Chlormagnesium, salpetersäurem Nickel und Kobalt und von schwefelsäurem Mangan; sie wird gefällt durch Silbernitrat, Kupferniträt, Eisenchlorid (isabellenfarbig), Chromchlorid (hellgrün, beim Kochen graugrün), Bleiacetat. Der mit schwefelsäurem Zink entstehende käsige Niederschlag verschwindet beim Erwärmen, ebenso der durch Quecksilberchlorid erzeugte.

¹) Ann. Ch. (1867) **143**, 345.

²) Ibid. (1867) **143**, 341. Zeitschr. f. Ch. (1866) N. F. **2**, 698.

³) Ch. C. (1877) 795.

⁴) Zeitschr. f. Ch. (1869) N. F. **5**, 193; vergl. Baeyer, Berl. Ber. (1879)

12, 460.

⁵) Ann. Ch. (1872) **163**, 132.

⁶) Berl. Ber. (1879) **12**, 600.

⁷) Inaug.-Dissert., Bonn 1870.

⁸) Inaug.-Diss., München 1876; vergl. Göring, Ch. C. (1877) 793.

⁹) Erlenmeyer, Ann. Ch. (1866) **137**, 331—334.

¹⁰) Ann. Ch. (1870) **156**, 250.

Aether der Hydrozimmtsäure¹⁾.

Hydrozimmtsäure-methyläther: $C_6H_5.CH_2.CH_2.CO_2.CH_3$, wird dargestellt durch Einleiten von Salzsäuregas in eine Lösung von gleichen Theilen Hydrozimmtsäure und Methylalkohol. Nach eintägigem Stehen wird er durch Zusatz von Wasser abgetrennt, mit Kalkwasser und destillirtem Wasser gewaschen, getrocknet und rectificirt. Der Methyläther bildet eine eigenthümlich riechende Flüssigkeit, die bei $238-239^\circ$ (corr.) siedet und bei 0° ein spec. Gew. von 1,0455, bei 49° von 1,0180 besitzt.

Hydrozimmtsäure-äthyläther: $C_8H_9.CO_2.C_2H_5$, farblose, stark lichtbrechende, ananasähnlich, aber zugleich betäubend riechende Flüssigkeit, die bei $247-249^\circ$ (corr.) siedet und bei 0° ein spec. Gew. von 1,0343, bei 49° von 0,9925 besitzt. Die Molecularrefraction dieses Aethers wurde von Brühl²⁾ untersucht.

Hydrozimmtsäure-amylläther: $C_8H_9.CO_2.C_5H_{11}$. Zur Darstellung dieses Aethers wurde ein bei 132° siedender Amylalkohol verwendet. Der bei $291-293^\circ$ siedende Aether zeigt einen sehr schwachen, aber eigenthümlich betäubenden Geruch, er besitzt bei 0° ein spec. Gew. von 0,9807, bei 49° von 0,9520.

Hydrozimmtsäure-benzyläther, Hydrocinnamein: $C_8H_9.CO_2.CH_2.C_6H_5$. Der Benzyläther der Hydrozimmtsäure wurde von Conrad und Hodgkinson³⁾ mit Hilfe einer Reaction erhalten, nach der die Benzyläther verschiedener höherer Glieder der homologen Säurereihe, der die Hydrozimmtsäure angehört, dargestellt werden konnten (vergl. §§. 713, 719, 720). Alle diese Benzyläther besitzen die Eigenschaft, sich sehr schwer verseifen zu lassen. Dieselben entstehen aus den beim Benzylalkohol beschriebenen Aethern des Benzylalkohols (§. 385) mit den einbasischen Säuren der Essigsäurereihe bei der Einwirkung von Natrium; der Hydrozimmtsäure-benzyläther (vergl. §. 676a) aus Essigsäure-benzyläther (§. 385). Der so gewonnene Aether hat bei 21° ein spec. Gew. von 1,074, bezogen auf Wasser von 17^o,5 als Einheit, siedet bei 290° und besitzt einen angenehmen Geruch. Beim Erhitzen mit Natrium liefert das Hydrocinnamein Toluol und Zimmtsäure, zwei Substanzen, die folglich immer als Nebenproducte bei der Einwirkung von Natrium auf Benzylacetat beobachtet werden.

677. Phenyläthylcyanid, Hydrozimmtsäurenitril: $C_6H_5.CH_2.CH_2.CN$. Das Phenyläthylcyanid war bereits 1870 bei der Synthese der Phenylpropionsäure aus dem Chlorid des primären α -Tolylalkohols (§. 406) mit Cyankalium erhalten worden allein da Fittig und Kiesow⁴⁾ mit Umgehung der Reindarstellung direct das in alkoholischer Lösung vorhandene Nitril verseiften, so wurden seine Eigenschaften erst bekannt, als A. W. Hofmann⁵⁾ dasselbe aus dem ätherischen Oel der gewöhnlichen Brunnenkresse (*Nasturtium officinale*) isolirte. Hofmann machte über das Nitril folgende Angaben: Es ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, besitzt bei 18° das spec. Gew. 1,0014, siedet bei 261° (corr.) und liefert beim Schmelzen mit Kalihydrat Hydrozimmtsäure.

¹⁾ Erlenmeyer, Ann. Ch. (1866) **137**, 334.

²⁾ Ann. Ch. (1879) **200**, 213. Berl. Ber. (1879) **12**, 2142.

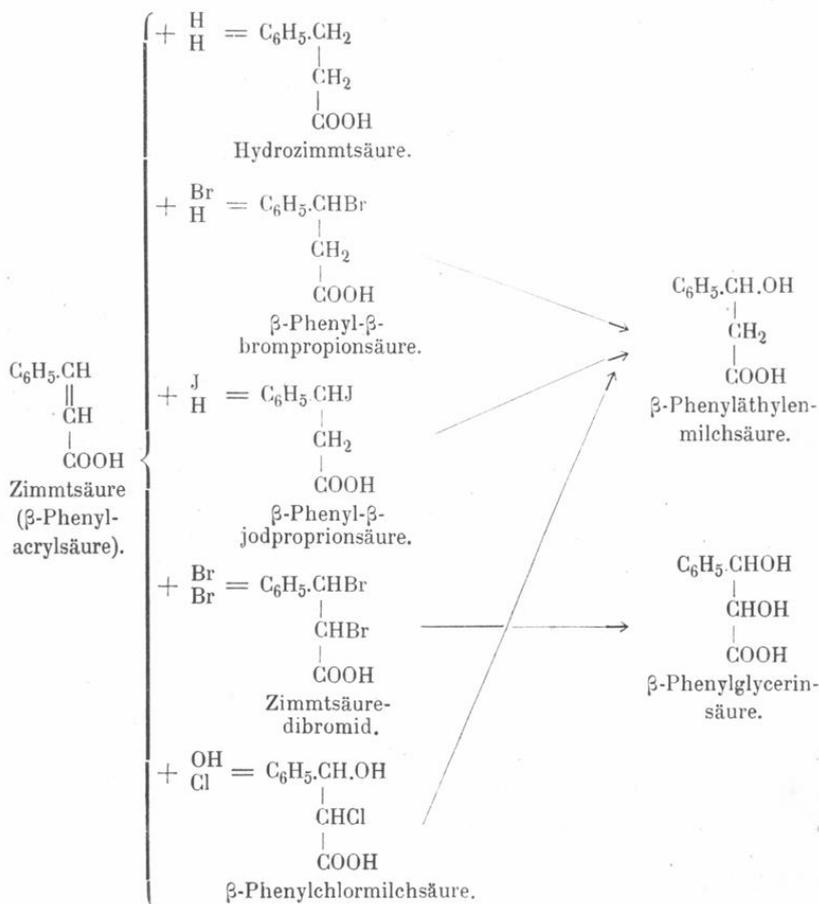
³⁾ Ann. Ch. (1878) **193**, 298, 320.

⁴⁾ Ibid. (1870) **156**, 249.

⁵⁾ Berl. Ber. (1874) **7**, 520.

Substituirte β -Phenylpropionsäuren. Je nachdem in der Hydrozimmtsäure Wasserstoffatome der fetten Seitenkette oder des aromatischen Restes durch andere einwerthige Atome oder einwerthige Atomgruppen ersetzt sind, entstehen zwei Hauptklassen von substituirten β -Phenylpropionsäuren.

1. In der Seitenkette substituirte Hydrozimmtsäuren. Diese Säuren werden bei dem hier befolgten System erst später abgehandelt, indem sie als Substanzen aufzufassen sind, bei denen eine aus 3 Kohlenstoffatomen bestehende unverzweigte Seitenkette gleichzeitig an dem endständigen und einem oder den beiden mittelständigen Kohlenstoffatomen Veränderungen erlitten haben. Da zu der letzteren Kategorie auch die ungesättigten Verbindungen gehören, wie Zimmtsäure, dem fast ausschliesslichen Ausgangsmaterial für die Darstellung der in der Seitenkette substituirten β -Phenylpropionsäuren, so finden die betreffenden Körper auf diese Art einen directeren Anschluss an die Zimmtsäure. Der Zusammenhang der wichtigsten hierher zu zählenden Verbindungen geht aus folgendem Schema zur Genüge hervor:



2. Im Benzolrest substituirte Hydrozimmtsäuren. Alle Säuren dieser Art sollen im Anschluss an die Hydrozimmtsäure selbst gebracht werden, mit alleiniger Ausnahme der Oxyssäuren. Ihre Isomerie mit den Substanzen der ersten Kategorie ist, soweit dies nöthig erschien, im Princip bereits in den einleitenden Betrachtungen zu den aromatischen Substanzen entstanden durch Veränderung von nur einer Seitenkette (§. 377) besprochen worden. Unter den zahlreichen Substanzen, die hierher gehören, ist besonders interessant das von Glaser entdeckte Hydrocarbostyryl.

679. Bromhydrozimmtsäuren.

Lässt man zu trockener Hydrozimmtsäure die berechnete Menge Brom (auf 1 Mol. Säure 1 Mol. Brom) tropfenweise unter Umschütteln zufließen, und beendet die Reaction auf dem Wasserbad, so gewinnt man aus der Reaktionsmasse nach Glaser folgendermassen p-Bromhydrozimmtsäure: Man wäscht mit Wasser aus, entfernt durch etwas schweflige Säure überschüssiges Brom und krystallisirt entweder aus einem Gemisch von gleichen Theilen Alkohol und Wasser, oder rectificirt im Vacuum. Göring bestätigte später die Angaben von Glaser, allein er constatirte, dass sowohl nach Glasers Verfahren, als nach seinem eigenen — er setzt das Brom auf einmal zu — nur $\frac{1}{3}$ der gebildeten Säure aus p-Bromhydrozimmtsäure besteht und dass sich gleichzeitig in beträchtlicher Menge mindestens noch eine isomere Bromhydrozimmtsäure bildet, deren Reindarstellung indess nicht gelang. Die p-Bromhydrozimmtsäure lässt sich aus heissem Schwefelkohlenstoff umkrystallisiren, was Göring als beste Reinigungsmethode empfiehlt. Gabriel und Zimmermann schlagen vor, einen Theil Hydrozimmtsäure in 60 Theilen heissem Wasser zu lösen und mit einer Lösung von 1,5 Theilen Brom in 50 Theilen Wasser zu vermischen. Die nach dem Erkalten abgeschiedenen Krystalle liefern, aus 50procentigem, heissem Alkohol umkrystallisirt, die reine p-Bromhydrozimmtsäure.

p-Bromhydrozimmtsäure, β -p-Bromphenylpropionsäure:
 $C_6H_4 \begin{cases} [1]CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH \\ [4]Br \end{cases}$, wurde nicht nur durch directe Einwirkung von Brom auf Hydrozimmtsäure in der Kälte dargestellt (Glaser¹⁾, Göring²⁾, Gabriel und Zimmermann³⁾, sondern auch aus der der p-Nitrohydrozimmtsäure entsprechenden Amidosäure durch Erwärmen der salzsauren Diazoverbindung der letzteren mit rauchender Bromwasserstoffsäure erhalten (Buchanan und Glaser⁴⁾). Aus verdünntem Alkohol oder aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt, bildet die Säure platte, dünne, perlmutterglänzende Nadeln, die grosse Aehnlichkeit mit aus Wasser krystallisirter Benzoësäure haben und bei 136° schmelzen. Sie ist leicht löslich in Aether, Schwefelkohlenstoff und

¹⁾ Ann. Ch. (1867) **143**, 341. Zeitschr. f. Ch. (1866) N. F. **2**, 698.

²⁾ Ch. C. (1877) 797.

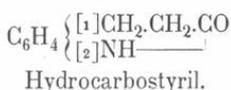
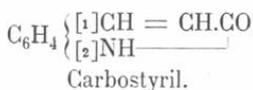
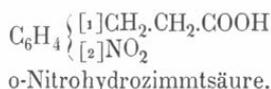
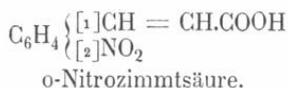
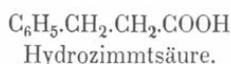
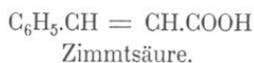
³⁾ Berl. Ber. (1880) **13**, 1683.

⁴⁾ Zeitschr. f. Ch. (1869) N. F. **5**, 197.

Benzol, aus welchen Lösungsmitteln sie in Nadeln oder gut ausgebildeten Prismen krystallisirt. Selbst in kochendem Wasser ist sie wenig löslich und scheidet sich beim Erkalten in sehr dünnen, perlmutterglänzenden Blättchen ab. Im luftverdünnten Raume destillirt sie bei ca. 30 mm Druck, bei 250° unzersetzt (Glaser). Bei der Oxydation geht die p-Bromhydrozimmtsäure in p-Brombenzoësäure (§. 516) über, wodurch nachgewiesen wurde, dass in ihr das Bromatom zur Seitenkette sich in Parastellung befindet (Buchanan und Glaser), eine Thatsache, die durch die Gewinnung der p-Bromhydrozimmtsäure aus p-Nitrohydrozimmtsäure ihre Bestätigung empfing. Behandelt man die p-Bromhydrozimmtsäure mit Nordhäuser Schwefelsäure, so geht sie in m-Sulfo-p-bromhydrozimmtsäure über (Göring).

Salze. p-Bromhydrozimmtsäures Silber: $C_9H_8BrO_2Ag$, bildet einen amorphen, in heissem Wasser etwas löslichen Niederschlag. Das Baryumsalz: $(C_9H_8BrO_2)_2Ba$, durch Auflösen der freien Säure in Barytwasser und Entfernung des überschüssigen Baryts durch Kohlensäure dargestellt, krystallisirt in zu kleinen Wärzchen vereinigten, mikroskopischen Prismen.

Nitrohydrozimmtsäuren, β -Nitrophenyl-propionsäuren. 680.
Bei der directen Einwirkung kalter Salpetersäure auf Hydrozimmtsäure entstehen mindestens [zwei Mononitro-hydrozimmtsäuren neben einander, von denen aber nur eine und zwar die p-Nitrohydrozimmtsäure isolirt worden ist. Da jedoch beim Reduciren der rohen Nitrosäuren Hydrocarbostyryl in nicht unbeträchtlicher Menge erhalten wurde, das als unter Wasserabspaltung entstandenes intramoleculares Condensationsproduct einer o-Amido-hydrozimmtsäure angesehen werden muss, so darf man mit grosser Wahrscheinlichkeit schliessen, dass neben der p-Nitrohydrozimmtsäure bei der Einwirkung der Salpetersäure in der Kälte auch o-Nitrohydrozimmtsäure sich bildet.



Verwendet man zum Nitriren heisse, concentrirte Salpetersäure, so wird die Hydrozimmtsäure in o-p-Dinitrohydrozimmtsäure umgewandelt, eine Säure, die auch aus der p-Nitrohydrozimmtsäure erhalten würd. In der o-p-Dinitrohydrozimmtsäure wird durch Reduction mit Schwefelammonium die in p-Stellung befindliche Nitrogruppe amidirt und aus der o-Nitro-p-amido-hydrozimmtsäure lässt sich die reine o-Nitro-hydrozimmtsäure gewinnen. Aus der m-Nitro-p-amidohydrozimmtsäure ist die m-Nitrohydrozimmtsäure erhalten worden.

o-Nitro-hydrozimmtsäure: $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} [1]CH_2.CH_2.COOH \\ [2]NO_2 \end{array} \right.$, entsteht, wie oben bereits erwähnt wurde, neben der isomeren p-Nitrosäure beim Nitriren der Zimmtsäure, ohne dass man sie frei von der Paraverbindung zu erhalten vermochte. Rein gewinnt man die o-Nitrohydrozimmtsäure durch Kochen des später zu beschreibenden Chlorids der o-Nitro-p-diazo-hydrozimmtsäure mit Alkohol. Von ihrem gleichzeitig sich bildenden Aethyläther wird sie durch Ammoniak getrennt. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus siedendem Wasser schmelzen die kleinen, gelben Nadeln der o-Säure bei 113°. Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure geht sie in Hydrocarbostyryl über, das innere Anhydrid der o-Amido-hydrozimmtsäure (Gabriel und Zimmermann¹).

Das Silbersalz: $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} [1]CH_2.CH_2.COOAg \\ [2]NO_2 \end{array} \right.$, ist löslich in kochendem Wasser und bildet mikroskopische, sternförmig gruppirte Blättchen.

Der Aethyläther: $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} [1]CH_2.CH_2.COO.C_2H_5 \\ [2]NO_2 \end{array} \right.$, bildet ein farbloses Oel, das mit concentrirter Salzsäure verseift die Säure liefert, während mit Alkalien dunkelgefärbte, harzige Producte entstehen. Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure geht er, offenbar nach vorhergegangener Verseifung, in Hydrocarbostyryl über.

m-Nitrohydrozimmtsäure: $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} [1]CH_2.CH_2.COOH \\ [3]NO_2 \end{array} \right.$, wird erhalten, wenn man das ölförmige Reactionsproduct, das bei gelindem Erwärmen des Nitrats der Diazoverbindung aus m-Nitro-p-amidohydrozimmtsäure (§. 688) resultirt und in dem wahrscheinlich der Aethyläther der m-Nitrohydrozimmtsäure vorliegt, mit concentrirter Salzsäure am Rückflusskühler kocht. Nach dem Erkalten scheiden sich zolllange, gelbe Nadeln ab, welche nach einmaligem Umkrystallisiren aus siedendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle bei 117—118° schmelzen. Die Nitrohydrozimmtsäure löst sich leicht in Eisessig oder Aether, weniger in Alkohol oder Benzol, schwer in Schwefelkohlenstoff und kaltem Wasser. Durch Zinn und Salzsäure wird die m-Nitrosäure in die m-Amidohydrozimmtsäure übergeführt (Gabriel und Steudemann²).

p-Nitrohydrozimmtsäure, β -p-Nitro-phenyl-propionsäure: $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} [1]CH_2.CH_2.COOH \\ [4]NO_2 \end{array} \right.$. Diese Säure wurde von Buchanan und Glaser³) entdeckt, aber erst von Beilstein und Kuhlberg⁴) in vollkommen reinem Zustande dargestellt. Die letzteren empfehlen zur Darstellung der p-Nitrohydrozimmtsäure die Hydrozimmtsäure in gut gekühlter, rauchender Salpetersäure aufzulösen, die saure Flüssigkeit in Schnee zu giessen, die gefällte Säure mit wenig Wasser auszukochen und den Rückstand aus siedendem Wasser

¹) Berl. Ber. (1880) **13**, 1681.

²) Ibid. (1882) **15**, 846.

³) Zeitschr. f. Ch. (1869) N. F. **5**, 193.

⁴) Ann. Ch. (1872) **163**, 132.

so oft umzukrystallisiren, bis die ausgeschiedene Säure den Schmelzpunkt 163—164° zeigt. Die p-Nitrohydrozimmtsäure ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in kochendem sehr schwer löslich und krystallisirt daraus in kleinen, stark glänzenden, flachen Nadeln. In siedendem Alkohol löst sie sich leicht und krystallisirt daraus beim Erkalten in sehr feinen Nadeln. In siedendem Aether löst sie sich ziemlich leicht, sehr schwer in Schwefelkohlenstoff und fast gar nicht in Petroleumäther (Beilstein und Kuhlberg). Oxydirt man die p-Nitrophenylpropionsäure mit saurem chromsaurem Kalium und Schwefelsäure, so geht sie in p-Nitrobenzoësäure (Nitrodracylsäure §. 537) über. Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure liefert sie die bei 131° schmelzende p-Amido-hydrozimmtsäure (Buchanan und Glaser).

Salze (Beilstein und Kuhlberg). Das Kalksalz: $[C_6H_4(NO_2)CH_2.CH_2.COO]_2Ca + 2H_2O$, bildet mikroskopische Krystallnadeln. Das Barytsalz: $[C_6H_4(NO_2)CH_2.CH_2.COO]_2Ba + 2H_2O$, krystallisirt in sehr feinen Nadeln und ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich.

Der Aethyläther: $C_6H_4(NO_2).CH_2.CH_2.COO.C_2H_5$, durch Sättigen der alkoholischen Lösung der Säure mit Salzsäure dargestellt, ist in siedendem Alkohol sehr leicht löslich und krystallisirt daraus in kleinen, kurzen, flachen, farblosen, rhombischen, bei 33—34° schmelzenden Krystallen (Beilstein und Kuhlberg).

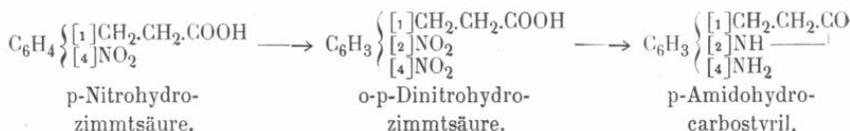
o-p-Dinitro-hydrozimmtsäure, β -o-p-Dinitro-phenylpropion- 681.
säure: $C_6H_3 \begin{cases} [1]CH_2.CH_2.COOH \\ [2]NO_2 \\ [4]NO_2 \end{cases}$. Nach Gabriel und Zimmermann¹⁾ entsteht

diese Säure, wenn man Hydrozimmtsäure (6 grm) in kalte, rothe, rauchende Salpetersäure (60 grm) allmählich einträgt, alsdann concentrirte Schwefelsäure (40 grm) ohne abzukühlen hinzufügt und nach dem Erkalten das Reactionsproduct in Wasser giesst. Statt der Hydrozimmtsäure selbst kann man auch p-Nitrohydrozimmtsäure als Ausgangsmaterial verwenden. Durch Umkrystallisiren aus Wasser unter Zuhülfenahme von Thierkohle gereinigt bildet die Dinitrosäure schwach gelblich gefärbte, lange, derbe Nadeln oder kurze, dicke Prismen, die bei 126°,5 schmelzen, in kochendem Wasser, Alkohol, Aether und Eisessig leicht, in warmem Benzol und Chloroform schwerer löslich und in Schwefelkohlenstoff unlöslich sind.

Beim Erhitzen zersetzt sich die Dinitrohydrozimmtsäure gegen 240° unter Hinterlassung einer schwammigen Kohle, während man nach dem Verhalten der analog constituirten o-p-Dinitrophenylessigsäure (§. 652) hätte erwarten sollen, dass unter Kohlensäureabspaltung o-p-Dinitroäthylbenzol entstehen würde. Durch Schwefelammonium wird in der o-p-Dinitrohydrozimmtsäure wie in der o-p-Dinitrophenylessigsäure die in Parastellung befindliche Nitrogruppe reducirt und o-Nitro-p-amido-hydrozimmtsäure gebildet. Wendet man dagegen zur Reduction Zinn und Salzsäure an, so erhält man p-Amido-hydrocarbostyryl.

¹⁾ Berl. Ber. (1879) **12**, 600; (1880) **13**, 1680; (1881) **14**, 824.

Die beiden letzteren Reactionen, sowie die Darstellung der Dinitrohydrozimmtsäure aus p-Nitrohydrozimmtsäure erlauben Rückschlüsse auf die Constitution der Dinitrosäure und ihrer Umwandlungsproducte. Die eine der beiden Nitrogruppen befindet sich offenbar in Parastellung. Dass die andere Nitrogruppe die Orthostellung zur kohlenstoffhaltigen Seitenkette einnimmt, geht daraus hervor, dass bei der Reduction der beiden Nitrogruppen mit Zinn und Salzsäure die eine Amidogruppe jene für die o-Amidohydrozimmtsäure charakteristische, unter Wasseraustritt erfolgende, intramoleculare Condensation zeigt, die zur Bildung von p-Amidohydrocarbostyryl Veranlassung giebt.

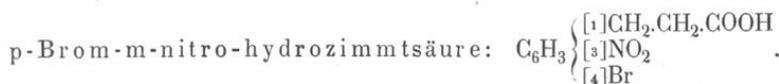


o-p-Dinitrohydrozimmtsaures Silber: $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOAg}$, ist eine weisse, aus viel heissem Wasser in krystallinischem Zustand sich abscheidende Substanz.

o-p-Dinitrohydrozimmtsäure-äthyläther: $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO.C}_2\text{H}_5$, aus der Säure mittelst Alkohol und Salzsäure bereitet, wird aus seiner alkoholischen Lösung beim Abkühlen durch eine Kältemischung in langen, farblosen, seidglänzenden Nadeln erhalten, die bei 32° schmelzen und in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich sind.



Der p-o-Dinitrohydrozimmtsäure entspricht eine p-Amido-o-nitrohydrozimmtsäure, die sich durch Reduction der ersteren mit Schwefelammonium bildet. Aus dem hieraus gewonnenen Chlorid der p-Diazo-o-nitrohydrozimmtsäure entsteht durch Bromwasserstoffsäure die p-Brom-o-nitrohydrozimmtsäure, die in Alkohol, Eisessig, Aether und Benzol leicht löslich ist, und aus stark verdünntem Alkohol in schwach gelblichen, federartig verwachsenen, flachen Krystallen anschießt. Sie schmilzt bei $141-142^\circ,5$. Trägt man 1 Theil p-Bromhydrozimmtsäure in 8 Theile gekühlter rauchender Salpetersäure ein, so erhält man neben der p-Brom-o-nitrohydrozimmtsäure die isomere p-Brom-m-nitrohydrozimmtsäure, zwei Säuren, die sich mittelst des schwerer löslichen Barytsalzes der o-Nitrosäure von einander trennen lassen. Bei der Reduction liefert die p-Brom-o-nitrohydrozimmtsäure p-Bromhydrocarbostyryl (Gabriel und Zimmermann ¹⁾).



Bei der vorher beschriebenen Säure wurde bereits erwähnt, dass aus der p-Bromhydrozimmtsäure durch Nitriren neben der ein schwer lösliches Baryumsalz bildenden p-Brom-o-nitrosäure eine Mononitrosäure entsteht, deren

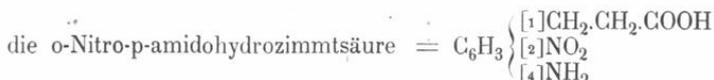
¹⁾ Berl. Ber. (1880) **13**, 1682.

Baryumsalz leicht löslich ist, in der die Nitrogruppe nur die Metastellung einnehmen kann. Durch Ueberführung in das schwer lösliche, in langen, seideglänzenden Nadeln krystallisierende Kalksalz und Umkrystallisieren des letzteren wird die Säure gereinigt und schmilzt dann bei 90—95°. Bei der Reduction liefert sie eine bei 117—119° schmelzende p-Brom-m-amido-hydrozimmtsäure (Gabriel und Zimmermann).

Amidohydrozimmtsäuren und Hydrocarbostyrile.

683.

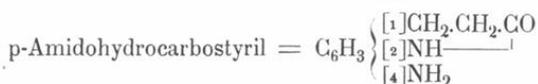
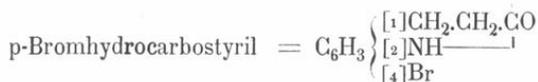
Amidohydrozimmtsäuren, die sich von den im Vorhergehenden beschriebenen Nitrohydrozimmtsäuren ableiten, sind vier bekannt geworden:



Ferner kennt man:



Ausser diesen fünf Amidosäuren gehören folgende drei Substanzen hierher, die bei der Reduction 1) der o-Nitrohydrozimmtsäure, 2) der o-p-Dinitrohydrozimmtsäure und 3) der p-Brom-o-nitrohydrozimmtsäure mit Zinn und Salzsäure erhalten wurden:



Die drei Körper besitzen schwach basische Eigenschaften, sie können aus den, wie es scheint, in freiem Zustand nicht existenzfähigen o-Amidosäuren durch einen intramolecularen Condensationsact (§. 617) entstanden gedacht werden, der offenbar ganz analog der Bildung von Oxindol (§. 655) aus o-Nitrophenylessigsäure (§. 651) und von dem später abzuhandelnden Carbostyryl aus o-Nitrozimmtsäure verläuft.

684. Hydrocarbostyryl: $C_6H_4 \begin{Bmatrix} [1]CH_2CH_2CO \\ [2]NH \end{Bmatrix}$. Diese interessante Verbindung wurde von Buchanan und Glaser¹⁾ entdeckt bei der Reduction der rohen p-Nitrohydrozimmtsäure mit Zinn und Salzsäure, sie sahen dieselbe für ein Reductionsproduct der p-Nitrohydrozimmtsäure an. Später, als sich herausgestellt hatte, dass nur o-Derivate des Benzols mit Leichtigkeit derartige intramoleculare Condensationen erleiden, interpretirte Baeyer²⁾ die Entstehung des Hydrocarbostyryls durch einen Gehalt der rohen p-Nitrohydrozimmtsäure an der isomeren o-Säure. Die p-Nitrohydrozimmtsäure liefert nämlich bei dieser Reduction die oben besprochene p-Amidohydrozimmtsäure, während sich das aus der o-Nitrosäure gebildete Hydrocarbostyryl beim Verdünnen der salzsauren Lösung und raschem Filtriren, im Filtrate in Nadeln krystallisirt, ausscheidet. Das Hydrocarbostyryl ist ein sehr beständiger Körper, der aus heissem Alkohol in weissen, bei 160° schmelzenden Prismen krystallisirt. Bei der Reduction der Mononitrohydrozimmtsäure vom Schmp. 113° entsteht Hydrocarbostyryl, wesshalb man diese aus der Dinitrohydrozimmtsäure dargestellte Verbindung als die reine o-Nitrosäure ansieht (Gabriel und Zimmermann³⁾). In concentrirter warmer Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure ist es leicht löslich und scheint damit Verbindungen einzugehen, die schon durch Wasserzusatz in Hydrocarbostyryl und freie Säure zerfallen. Kali- und Natronlauge lösen die Verbindung nur schwierig beim Kochen, Wasser so gut wie nicht, Alkohol und Aether leichter.

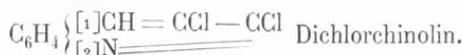
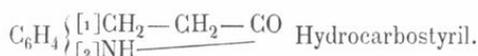
Das Hydrocarbostyryl ist besonders desshalb ein interessanter Körper, weil sich dasselbe, wie Baeyer⁴⁾ fand, in Chinolin, ein bei der Destillation einer Reihe natürlich vorkommender Alkaloide mit Kalilauge auftretendes basisches Spaltungsproduct umwandeln lässt. Behandelt man das Hydrocarbostyryl nach Zusatz einiger Tropfen Phosphoroxchlorid mit Phosphor-pentachlorid, so geht es in Dichlorchinolin über, welches alsdann beim Behandeln mit Jodwasserstoff- und Oxydation des entstandenen Reductionsproductes mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure das Chinolin selbst liefert. Durch diese Synthese des Chinolins wurde die Körner'sche Chinolinformel, nach der das Chinolin ein Naphtalin ist, in dem eine $\equiv CH$ -Gruppe durch ein $\equiv N$ -Atom ersetzt ist, bewiesen, die bereits in Folge der von Königs beobachteten Bildung des Chinolins beim Leiten von Allylanilin über heisses Bleioxyd kaum mehr von der Hand zu weisen war. Das Chinolin wird nach dem hier eingehaltenen System später im Anschluss an den o-Amidozimmtsäurealdehyd abgehandelt. Folgende Schemata zeigen klar den Zusammenhang des Hydrocarbostyryls mit Chinolin im Vergleich zu Naphtalin:

1) Zeitschr. f. Ch. (1869) N. F. 5, 194.

2) Berl. Ber. (1879) 12, 460.

3) Ibid. (1880) 13, 1682.

4) Ibid. (1879) 12, 460, 1320; (1880) 13, 115.



m-Amidohydrozimmtsäure: $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} [1]CH_2.CH_2.COOH \\ [3]NH_2 \end{array} \right.$ Das Chlor- 685.

hydrat dieser Säure bleibt nach Gabriel und Steudemann¹⁾ zurück, wenn man die mit Schwefelwasserstoff vom Zinn befreite Lösung des Reductionsproductes der m-Nitrohydrozimmtsäure (§. 680) mit Zinn und Salzsäure eindampft. Aus der concentrirten wässrigen Lösung des Chlorhydrates wird mit Natronlauge die in Säuren und in Basen leicht lösliche m-Amidohydrozimmtsäure gefällt. Sie löst sich leicht in warmem Wasser und scheidet sich aus der concentrirten Lösung allmählich in compacten Krystallen von octaëdrischem oder spitzrhabischem Habitus aus, die anfänglich farblos, in feuchtem Zustand nach und nach bräunlich bis röthlich werden und sich leicht in Alkohol, Aether, Eisessig und Wasser lösen. Ihr Schmp. liegt bei 84—85°.

m-Amidohydrozimmtsäurechlorhydrat: $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} [1]CH_2.CH_2.COOH \\ [3]NH_2.HCl \end{array} \right.$, bildet farblose, breite Nadeln oder Krystallschuppen.

β -p-Amidophenyl-propionsäure, p-Amidohydrozimmtsäure²⁾: $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} [1]CH_2.CH_2.COOH \\ [4]NH_2 \end{array} \right.$ Beim Nitriren der Hydrozimmtsäure mit kalter concentrirter Salpetersäure bildet sich, wie erwähnt, neben der p-Nitrohydrozimmtsäure die o-Nitrohydrozimmtsäure. Um daher aus den rohen Mononitrohydrozimmtsäuren durch Reduction mit Zinn und Salzsäure die p-Amidohydrozimmtsäure darzustellen, filtrirt man von dem durch Reduction der o-Nitrosäure herrührenden, unlöslichen Hydrocarbostyrl ab, dampft zur Entfernung der freien Salzsäure zur Trockne, nimmt den Rückstand mit Wasser auf und fällt aus der verdünnten wässrigen Lösung das Zinn durch Schwefelwasserstoff. Aus der concentrirten Lösung krystallisirt alsdann das salzsaure Salz der Amidohydrozimmtsäure.

Geht man von reiner p-Nitrohydrozimmtsäure aus, so reducirt man die heisse ammoniakalische Lösung der Säure, indem man sie in eine mit Ammoniak übersättigte Lösung von Eisenvitriol eingiesst, dessen Menge nach folgender Gleichung berechnet wurde:



¹⁾ Berl. Ber. (1882) 15, 846.

²⁾ Buchanan und Glaser, Zeitschr. f. Ch. (1869) N. F. 5, 195.

d. h. 195 Th. Nitrosäure auf 1668 Th. Eisenvitriol. Nach etwa 5 Minuten langem Kochen filtrirt man vom Eisenoxyd ab und dampft auf ein kleines Volumen ein, dann krystallisirt die p-Amidohydrozimmtsäure aus (Gabriel und Steudemann¹⁾).

Die freie β -p-Amidophenyl-propionsäure schmilzt bei 131°, bei weiterem Erhitzen zersetzt sie sich unter Bräunung. In Lösung ist sie eine schwache Säure, die zwar kohlen-saure Salze zersetzt, aber mit Basen schlecht krystallisirende, unbeständige Salze bildet, die sich an der Luft leicht oxydiren. Ihre Verbindungen mit Säuren besitzen grosse Krystallisationsfähigkeit. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die salzsaure p-Amidohydrozimmtsäure lässt sich das Chlorid der p-Diazohydrozimmtsäure, welches im Anschluss an die sauren Doppelverbindungen und die Acetylverbindung der p-Amidohydrozimmtsäure behandelt werden wird, leicht gewinnen. Vermittelt dieser Diazoverbindung kann die p-Amidohydrozimmtsäure direct in p-Oxyhydrozimmtsäure (p-Hydrocumarsäure) und in p-Bromhydrozimmtsäure übergeführt werden.

Salzsaure p-Amidohydrozimmtsäure: $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} [1]CH_2.CH_2.COOH \\ [4]NH_2.HCl \end{array} \right.$, bildet aus grossen, vierseitigen Prismen bestehende Krystallgruppen. Aus saurer Lösung wurden einmal auch dünne, quadratische Platten erhalten. Sie ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Schwefelsäure p-Amidohydrozimmtsäure: $\left[C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} [1]CH_2.CH_2.COOH \\ [4]NH_2 \end{array} \right\} \right]_2 .SO_4H_2$, wird aus der salzsauren Doppelverbindung durch Abdampfen mit Schwefelsäure gewonnen. Sie scheidet sich aus concentrirter wässriger Lösung in grossen Krystallwarzen ab; aus der warmen alkoholischen Lösung werden durch Aether seidenglänzende Nadeln gefällt. Salpetersäure p-Amidohydrozimmtsäure scheidet sich beim Erkalten einer Lösung der Amidosäure in warmer, verdünnter Salpetersäure in Krystallen aus. Die Lösung des Salzes färbt sich an der Luft roth.

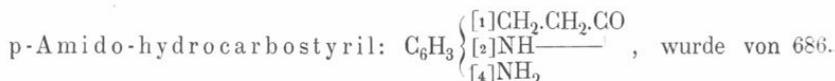
p-Acetamidohydrozimmtsäure: $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} [1]CH_2.CH_2.COOH \\ [4]NH(C_2H_3O) \end{array} \right.$, entsteht, wenn man die freie Amidosäure 5 Minuten lang mit dem doppelten Gewicht Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad erwärmt und das Reactionsproduct unter Zusatz von Thierkohle mit der 5—10fachen Menge Wasser aufkochen lässt. Beim Erkalten scheiden sich lange, flache, farblose Nadeln oder kurze, abgestumpfte Säulen ab, die bei 143° schmelzen und in Alkohol, Aether, Eisessig leicht, in Benzol schwer, in Schwefelkohlenstoff nicht löslich sind. Beim Nitriren liefert sie m-Nitro-p-acetamidohydrozimmtsäure (Gabriel und Steudemann²⁾).

Das Chlorid der p-Diazohydrozimmtsäure wird erhalten durch Sättigen einer abgekühlten, alkoholischen Lösung von salzsaurer p-Amidohydrozimmtsäure mit salpetriger Säure. Aus der kalten, braunrothen Flüssigkeit setzen sich bei längerem Stehen vierseitige, an feuchter Luft zerfliessliche Nadeln ab.

¹⁾ Berl. Ber. (1882) 15, 843.

²⁾ Ibid. (1882) 15, 844.

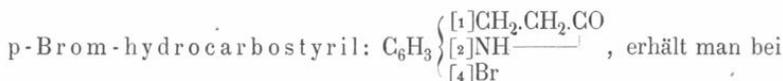
Kocht man die sehr verdünnte, wässrige Lösung mit Wasser, so entsteht die später abzuhandelnde p-Oxyhydrozimmtsäure; erwärmt man dagegen die concentrirte wässrige Lösung des Chlorides der Diazoverbindung mit rauchender Bromwasserstoffsäure, so wird unter Stickstoffentwicklung die p-Bromhydrozimmtsäure erzeugt.



Gabriel und Zimmermann ¹⁾ aus der o-p-Dinitrohydrozimmtsäure auf analoge Weise erhalten wie das Hydrocarbostyryl, nämlich durch Reduction der Dinitrosäure mit Zinn und Salzsäure, Behandeln der vom Zinn abgegossenen Lösung mit Natronlauge, bis sich das anfänglich gefällte Zinnoxidul gelöst hat, und Filtration der heissen Lösung. Beim Erkalten scheidet sich das p-Amidohydrocarbostyryl in farblosen, langen Nadeln oder kurzen, dicken, wohlausgebildeten Prismen ab, die bei 211° schmelzen und sich leicht in kochendem Wasser, warmem Alkohol und Eisessig, weniger in Aether, Chloroform und Benzol, nicht in Schwefelkohlenstoff lösen. Bezüglich der Constitution vergleiche das bei der o-p-Dinitrohydrozimmtsäure und dem eben abgehandelten Hydrocarbostyryl Angeführte.



bildet feine, weisse Nadeln. Das Platindoppelsalz wird in Form gelber, breiter Blättchen erhalten.



der Reduction der p-Brom-o-nitro-hydrozimmtsäure mit Zinn und Salzsäure. Durch Umkrystallisiren aus stark verdünntem Alkohol schießt es in langen, flachen, glänzenden Nadeln an, die bei 178° schmelzen und sich leicht in Alkohol, Benzol, Eisessig und Aether lösen (Gabriel und Zimmermann ²⁾).

Monobrom-p-amido-hydrocarbostyryl: $\text{C}_9\text{H}_9\text{BrN}_2\text{O}$ (Schmp. 218—219°) und Dibrom-p-amido-hydrocarbostyryl: $\text{C}_9\text{H}_8\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}$ (Schmp. 179°), entstehen neben einander beim Bromiren von p-Amidohydrocarbostyryl in warmem Eisessig, wobei sich eine weisse, pulverige Masse abscheidet, die sich bei Zusatz vom mehrfachen Volum siedenden Wassers löst. Aus der Lösung scheidet sich zunächst das Dibromid ab, aus dem Filtrat des Dibromids beim Versetzen mit Natronlauge das Monobromid. Beide werden aus verdünntem Eisessig umkrystallisirt, bei beiden ist die Stellung der Bromatome unbekannt (Gabriel und Zimmermann ³⁾).

¹⁾ Berl. Ber. (1879) **12**, 602.

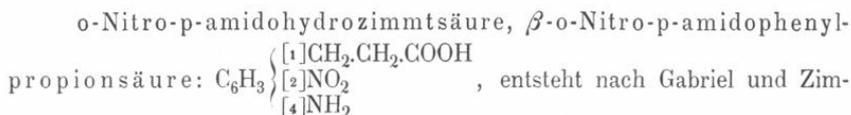
²⁾ Ibid. (1880) **13**, 1683.

³⁾ Ibid. (1879) **12**, 602.



durch Reduction der entsprechenden Nitrosäure (Schmp. 90—95°) mit Zinn und Salzsäure gewonnen, bildet, aus kochendem Wasser umkrystallisirt, bei 117—119° schmelzende, lange Prismen, die in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich sind. Das Chlorhydrat bildet leicht lösliche, seidenglänzende Nadeln (Gabriel und Zimmermann¹⁾).

688. β -Nitro-amidophenylpropionsäuren. Von den denkbaren Mononitro-monoamido-hydrozimmtsäuren kennt man wie bei den Nitro-amidophenyllessigsäuren die zwei Körper, welche sich von der β -p-Amidophenylpropionsäure ableiten, also die o-Nitro- und die m-Nitro-p-amidohydrozimmtsäure. Diese beiden Säuren zeigen im Vergleich mit der o-Nitro- und m-Nitro-p-amidoessigsäure gegen Amyl-, resp. Aethylnitrit im Verhalten einen interessanten Unterschied, während die letzteren beiden Säuren Nitrodiazoverbindungen (§. 659) liefern unter Kohlensäureabspaltung, entstehen aus der o-Nitro- und m-Nitro-p-amidohydrozimmtsäure, ohne dass der Propionsäurerest angegriffen wird, Diazosäuren (Gabriel, Gabriel und Steudemann, Gabriel und Zimmermann).



bei halbstündigem Kochen von o-p-Dinitrohydrozimmtsäure mit wässrigem Schwefelammonium unter Abscheidung von Schwefel. Man dampft die mit Salzsäure versetzte Lösung ein und fällt vorsichtig mit Ammoniak die sowohl in sauren als auch alkalischen Flüssigkeiten lösliche Amidosäure. Aus Wasser schießt die Amidosäure in breiten Platten oder flachen Nadeln an, die die Farbe des Kaliumdichromates besitzen, bei 137—139° schmelzen, ziemlich leicht in warmem Alkohol, Eisessig und Aether, schwer in warmem Chloroform und Benzol und nicht in Schwefelkohlenstoff löslich sind. Bezüglich der Constitution dieser Verbindung ist das Nöthige bereits bei der o-p-Dinitrohydrozimmtsäure (§. 681) erörtert worden. Das salzsaure Salz: $C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} [1]CH_2.CH_2.COOH \\ [2]NO_2 \\ [4]NH_2.HCl \end{array} \right.$, krystallisirt aus genügend concentrirten Lösungen in farblosen Krystallen.

o-Nitro-p-diazohydrozimmtsäure, resp. das Chlorid: $C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} [1]CH_2.CH_2.COOH \\ [2]NO_2 \\ [4]N_2Cl \end{array} \right.$, bildet sich, wenn man unter guter Kühlung zur Lösung der völlig trocknen salzsauren o-Nitro-p-amidohydrozimmtsäure in absolutem Alkohol

¹⁾ Berl. Ber. (1880) **13**, 1684.

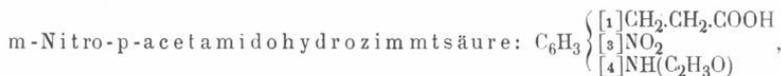
²⁾ Ibid. (1879) **12**, 601.

Aethylnitrit giesst. Nach Zusatz mehrerer Volumina Aether scheidet sich das Chlorid in farblosen, sternförmig gruppirten Kryställchen ab, die nach dem Abfiltriren allmählich unter merklicher Zersetzung eine röthliche Färbung annehmen. Beim Kochen mit Alkohol entsteht aus dieser Diazoverbindung o-Nitrohydrozimmtsäure und deren Aethyläther (Gabriel und Zimmermann¹⁾).



entsteht, wenn man eine Lösung der m-Nitro-p-acetamidohydrozimmtsäure in concentrirter Salzsäure 10 Minuten im Sieden erhält, dann etwa die Hälfte der Salzsäure abdampft und die erkaltete Lösung mit Wasser versetzt. Es scheiden sich orangerothe, kurze, dicke Kryställchen aus, die aus siedendem Wasser umkrystallisirt, bei 145° schmelzen, sich in Aether, Eisessig und warmem Alkohol oder Wasser leicht, schwierig in Benzol und fast gar nicht in Schwefelkohlenstoff lösen. In salpetersaurer, alkoholischer Lösung mit Aethylnitrit behandelt, geht die m-Nitro-p-amidohydrozimmtsäure in das Nitrat einer Diazoverbindung über, aus der durch Kochen mit Alkohol und dann mit Salzsäure reine m-Nitrohydrozimmtsäure (§. 680) entsteht.

Dass in der m-Nitro-p-amidohydrozimmtsäure die Nitro-Gruppe die Meta-Stellung einnimmt, geht daraus hervor, dass sie von der p-Amidohydrozimmtsäure ausgehend gewonnen wurde und von der o-Nitro-p-amidohydrozimmtsäure verschieden ist (vergl. §. 659).



wird erhalten, wenn man 1 Th. fein gepulverter p-Acetamidophenylpropionsäure in 10 Th. concentrirter Schwefelsäure unter gelindem Erwärmen löst, dann vorsichtig mit 0,5 Th. fein geriebenem Kaliumnitrat versetzt und die Masse in das 10fache Vol. Wasser giesst. Der citronengelbe Krystallbrei wird aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Es scheiden sich lange, schwefelgelbe Nadeln aus, die bei 174° schmelzen, in Alkohol, Benzol und Eisessig leicht, in Wasser und Aether schwer löslich, in Schwefelkohlenstoff unlöslich sind.

Das Nitrat der m-Nitro-p-diazo-hydrozimmtsäure wird dargestellt, indem man die m-Nitro-p-amidohydrozimmtsäure (1,5 grm) in Salpetersäure (7 grm) und Alkohol (20 grm) gelöst mit Aether (50 grm) und alkoholischem Aethylnitrit (6–7 grm) versetzt. Sie bildet farblose, kurze, zugespitzte Nadeln und liefert beim Kochen mit Alkohol m-Nitrohydrozimmtsäure (§. 680) resp. deren Aethyläther.

Sulfohydrozimmtsäuren³⁾.

(689).

m-Sulfohydrozimmtsäure. Ueber die Eigenschaften der freien Säure liegen bis jetzt keine Angaben vor. Durch Addition von Wasserstoff mittelst Wasser und Natriumamalgam entsteht aus m-sulfozimmtsäurem Baryum

¹⁾ Berl. Ber. (1880) **13**, 1680.

²⁾ Ibid. (1882) **15**, 845.

³⁾ de Koninck, Inaug.-Diss. Bonn 1870. Braunstein, Inaug.-Diss. München 1876. Göhring, Ch. C. (1877) 798, 808.

nach Neutralisation mit Schwefelsäure das Natriumsalz der m-Sulfohydrozimmtsäure, das sich aus dem Trockenrückstand mit Alkohol extrahiren lässt (Braunstein). Göring giebt an, dass aus der p-Brom-m-sulfohydrozimmtsäure durch Entbromung mit Hilfe von Natriumamalgam ebenfalls ein Salz der m-Sulfohydrozimmtsäure entsteht. Durch Schmelzen mit Kalihydrat bildet sich aus dem Natriumsalz m-Oxyhydrozimmtsäure oder m-Hydrocumarsäure, aus dieser Phenol und m-Oxybenzoesäure, wodurch die m-Stellung der Sulfogruppe wahrscheinlich gemacht wird (Braunstein).

Salze. Das Natriumsalz: $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} [1]CH_2.CH_2.CO_2Na \\ [3]SO_3Na \end{array} \right. + H_2O$, löst sich in Wasser ungemein leicht, schwieriger in absolutem Alkohol. Durch Aether gefällt, stellt es ein weisses, körniges Pulver dar, das an der Luft zu einer braunen, weichen Masse zerfliesst. Sein Krystallwasser verliert es erst beim Erhitzen über 120° . Mit Chromsäuregemisch oxydirt ergab sich von fassbaren Oxydationsproducten nur Aethylaldehyd und Essigsäure. Das saure Baryumsalz: $(C_9H_9SO_3)_2Ba + 5H_2O$, verliert zwei Mol. Krystallwasser bei 100° , die letzten drei erst bei höherer Temperatur. Es scheidet sich aus der conc. Lösung nach Braunstein in vierseitigen Prismen, nach Göring in triklinen Krystallen aus.

p-Sulfohydrozimmtsäure: $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} [1]CH_2.CH_2.COOH \\ [4]SO_3H \end{array} \right. + H_2O$.

Diese Säure erhielt de Koninck durch Behandlung der Hydrozimmtsäure mit rauchender Schwefelsäure. Braunstein zeigte, dass bei diesem Process neben der p-Sulfohydrozimmtsäure eine Disulfohydrozimmtsäure entsteht, ferner bereitete er die p-Sulfohydrozimmtsäure durch Reduction der p-Sulfozimmtsäure mit Natriumamalgam und Wasser.

Darstellung. 50 grm Hydrozimmtsäure wurden unter Umrühren in die zwei- bis dreifache Menge 20 pct. Anhydrid enthaltende, rauchende Schwefelsäure allmählich eingetragen, so dass die Temperatur nicht über 60° stieg. Aus der dickflüssigen, braunen Lösung scheidet sich, wenn man sie mit wenig Wasser versetzt, weitaus der grösste Theil der gebildeten Sulfosäure in Krystallen ab, die durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser von Schwefelsäure befreit werden.

Die freie Sulfosäure krystallisirt in grossen sechsseitigen Tafeln, die sich sehr leicht in Wasser lösen und nach de Koninck dem monoklinen, nach Braunstein dem triklinen System anzugehören scheinen. Die zu Pulver zerriebene, im Exsiccator getrocknete Säure schmilzt bei $104-107^\circ$. Durch Oxydation mit chromsaurem Kalium geht die p-Sulfophenylpropionsäure in p-Sulfobenzoesäure (§. 608) über, wodurch die Para-Stellung der Sulfogruppe zur Carboxylgruppe nachgewiesen ist (Braunstein). Beim Schmelzen mit Kalihydrat erhält man Hydrozimmtsäure (Braunstein) und Benzoesäure (de Koninck, Braunstein).

Salze. Das neutrale Ammoniumsalz: $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} CH_2.CH_2.CO_2NH_4 \\ SO_3NH_4 \end{array} \right. + H_2O$, bildet, aus der concentrirten heissen wässrigen Lösung mit Alkohol abgeschieden, durchsichtige, rhombische Tafeln (de Koninck). Das neutrale Natriumsalz: $C_9H_9SO_3Na_2 + H_2O$, liefert, mit Alkohol gefällt, mikroskopische Nadelchen und wird bei 140° wasserfrei. 100 Th. Wasser lösen bei 19° 46,07 Th. wasserfreies Salz

(Braunstein). Das saure Kaliumsalz: $C_9H_9SO_3K$, stellt, mit Alkohol aus heisser, wässriger Lösung gefällt, weisse, perlmutterglänzende Schuppen dar. Das neutrale Kaliumsalz: $2C_9H_8SO_5K_2 + H_2O$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in kleinen, durchsichtigen Prismen (de Koninck). Das saure Calciumsalz krystallisirt in prismatischen Nadeln und ist leicht löslich in Wasser. Das saure Baryumsalz: $(C_9H_9SO_3)_2Ba + 3H_2O$, bildet trikline Krystalle, deren Krystallwasser bei 100° entweicht (Braunstein) oder strahlige, mit feinen Spitzen besetzte Warzen (de Koninck). Das neutrale Baryumsalz: $C_9H_8SO_5Ba + H_2O$, wird in weissen, amorphen Krusten erhalten, die in kaltem Wasser sehr schwer löslich, etwas leichter in heissem Wasser löslich sind (de Koninck, Braunstein). Das neutrale Silbersalz: $C_9H_8SO_5Ag_2$, bildet weisse, perlmutterglänzende Schuppen (de Koninck). Das saure Bleisalz, grosse, vierseitige Prismen, die an der Luft und über Schwefelsäure verwittern und sich in Wasser viel leichter lösen als das neutrale Bleisalz: $C_9H_8SO_5Pb + H_2O$, welches als fein krystallinischer, aus kleinen, glänzenden Blättchen bestehender Niederschlag ausfällt und in kaltem und heissem Wasser schwer löslich ist (Braunstein). Das saure Cadmiumsalz: $(C_9H_9SO_3)_2Cd + 4H_2O$, krystallisirt gut. Das saure Kupfersalz: $(C_9H_9SO_3)_2Cu + 3H_2O$, wird aus der Lösung des sauren Baryumsalzes durch Kupfersulfat in Form kleiner, dünner, apfelgrüner Krystalle erhalten, die in Wasser sehr löslich sind. Ein basisches Kupfersalz: $(C_9H_8SO_3)_2Cu_3OH_2 + 3H_2O$ (?), fällt aus der Lösung des neutralen Kaliumsalzes mit Kupfersulfat als hellblaues, amorphes Pulver (de Koninck).

Disulfo-hydrozimmtsäure findet sich in den Mutterlaugen, die bei der Darstellung der p-Sulfohydrozimmtsäure erhalten werden und wird mit Hilfe ihres leicht löslichen Bleisalzes von der p-Sulfohydrozimmtsäure, deren neutrales Bleisalz viel schwerer löslich ist, getrennt. Mit Schwefelwasserstoff wird das Bleisalz zersetzt und die freie Disulfosäure beim Eindampfen als homogene, vollkommen klare, glasartige Masse erhalten, die bei durchfallendem Licht eine blutrothe, bei auffallendem Licht eine grasgrüne Farbe zeigt, aus der Luft Feuchtigkeit anzieht und zu einer immer heller werdenden Flüssigkeit zerfliesst.

Das Baryumsalz bildet Krystalle, die in Wasser schwerer löslich sind als das Bleisalz: $C_9H_8SO_5Pb + 3H_2O$, welches prismatische, monokline Krystalle darstellt, die im Exsiccator zwei Mol. Wasser verlieren, das dritte entweicht bei 100° (Braunstein).



+ $2\frac{1}{2}H_2O$. Zur Darstellung dieser Säure empfiehlt Göring¹⁾ trockne, fein gepulverte p-Brom-hydrozimmtsäure (15 grm) in Nordhäuser Schwefelsäure (60 grm) einzurühren, wobei eine Temperatur von 60° nicht überschritten werden soll. Nach zwölfstündigem Stehenlassen wird die Masse unter Abkühlen in die doppelte Menge Wasser eingetragen und noch so lange Wasser zugefügt, als sich noch ein Niederschlag bildet. Ein als Nebenproduct entstehender neutraler, schwefelfreier Körper von noch unbekannter Natur, der

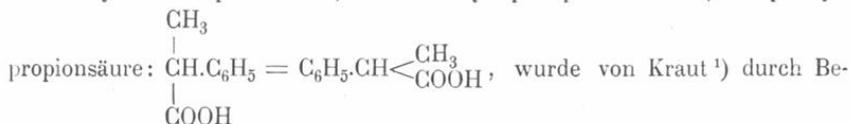
¹⁾ Ch. C. (1877) 798, 808.

eine nahezu auf den Aldehyd der p-Bromhydrozimmtsäure stimmende Zusammensetzung besitzt, wird durch Destillation mit Wasserdampf von der Sulfosäure getrennt, letztere in Wasser gelöst, die Schwefelsäure vorsichtig mit kohlensaurem Baryum entfernt und die Sulfosäure durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Die m-Sulfo-p-bromhydrozimmtsäure krystallisirt in vollkommen luftbeständigen, rhombischen Tafeln. Durch Behandeln mit Natriumamalgam lässt sich die Sulfbromsäure entbromen, und nach Entfernung von schwefelsaurem Natrium und Bromnatrium wurden kleine Mengen eines triklinen Baryumsalzes gewonnen, dessen Identität mit dem Baryumsalz der m-Sulfohydrozimmtsäure, die Braunstein durch directes Sulfuriren gewann, wahrscheinlich ist. Verdampft man die mit Natriumamalgam entbromte Säure zur Trockne und verschmilzt mit der fünf- bis sechsfachen Menge Kalihydrat, so lässt sich nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure und Neutralisiren mit kohlensaurem Alkali viel Phenol extrahiren. Nach abermaligem Ansäuern gelang es, die Gegenwart von m-Oxybenzoësäure nachzuweisen. Aus diesem Versuch resultirt mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit für die Sulfogruppe die Metastellung.

Salze. m-Sulfo-p-bromhydrozimmtsäures Silber: $C_9H_7BrSO_5Ag_2$, setzt sich beim Eindampfen auf dem Wasserbad in Krusten ab, die aus unregelmässigen, mikroskopischen Nadeln bestehen. Das neutrale Natriumsalz ist hygroscopisch und krystallisirt in schimmelpilzartig gruppirtten Nadeln. Das saure Natriumsalz: $C_9H_6BrSO_5Na + 3H_2O$, krystallisirt in warzenförmigen Aggregaten, die aus mikroskopischen, unregelmässig abgestumpften Nadeln oder Säulen bestehen. Es löst sich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser und in heissem Alkohol. Bei 100° verliert es nur $2H_2O$. Das neutrale Kaliumsalz krystallisirt nur schwer und zwar in concentrisch gruppirtten, strahlenförmigen Krystallen, die aus mikroskopischen, verwirrtten Nadeln bestehen und leicht löslich in Alkohol sind. Das saure Kaliumsalz krystallisirt gut in seideglänzenden Nadeln, es ist leicht löslich in Wasser, schwieriger löslich in Alkohol. Das saure Ammoniumsalz krystallisirt in schönen Nadeln. Das neutrale Calciumsalz: $C_9H_7BrSO_5Ca + 3H_2O$, setzt sich beim Eindampfen seiner Lösung in Krusten ab, die bei 100° sich nicht verändern und erst bei 150° $1\frac{1}{2}$ Molecül Wasser verlieren. Das saure Calciumsalz: $(C_9H_6BrSO_5)_2Ca + 8H_2O$, krystallisirt gut in messbaren, klinorhombischen Krystallen, ist in Alkohol löslich, an der Luft unveränderlich und verliert bei 100° 7 Molecüle Krystallwasser. Das neutrale Baryumsalz: $C_9H_7BrSO_5Ba + 2H_2O$, scheidet sich als Kruste beim Abdampfen aus, die aus mikroskopischen, verfilzten Nadeln besteht. Das saure Baryumsalz: $(C_9H_6BrSO_5)_2Ba + 8H_2O$, krystallisirt in gut ausgebildeten Krystallen des rhombischen Systems, die sich an der Luft unter Austritt von Krystallwasser milchig trüben. Das neutrale Zinksalz ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, es wird in Form einer gummiartigen Masse erhalten. Das Bleisalz bildet, aus freie Säure enthaltender Lösung krystallisirt, glänzende, aber nicht messbare Krystalle (Göring¹⁾).

¹⁾ Ch. C. (1877) 810.

Hydratropasäure, α -Phenyl-propionsäure, Iso-phenyl- 690.



handlung der wässrigen Lösung der Atropasäure mit Natriumamalgam zuerst erhalten und als Blastophenylpropionsäure bezeichnet. Kraut's Angaben wurden wesentlich erweitert durch die Arbeit von Fittig und Wurster²⁾, die die Hydratropasäure nicht nur gleichfalls durch Behandlung der Atropasäure, sondern auch der Dibromatropasäure mit Natriumamalgam gewannen (in letzterem Falle neben Atrolactinsäure). Da durch zahlreiche Thatsachen festgestellt ist, dass die Hydrozimmtsäure als β -Monophenyl-propionsäure angesehen werden muss, so ergibt sich für die Hydratropasäure als einzig mögliche Formel die einer α -Phenylpropionsäure. Nach dieser Formel enthält die Hydratropasäure eine CH-Gruppe, was durch das Verhalten bei der Oxydation mittelst Kaliumpermanganat bestätigt wird. Oxydirt man Hydratropasäure (9 grm) in stark alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat (6 grm), so geht sie in Atrolactinsäure über (Ladenburg und Rügheimer³⁾).

Darstellung und Eigenschaften. Man übergiesst die Atropasäure mit Wasser und setzt Natriumamalgam in kleinen Portionen zu. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure treibt man die Hydratropasäure mit Wasserdämpfen über, verwandelt sie in ihr Kalksalz, zerlegt dieses mit Salzsäure und reinigt durch Destillation. Bei Anwendung von Dibromatropasäure ist die Ausbeute an Hydratropasäure der gleichzeitig gebildeten Atrolactinsäure wegen, die mit Wasserdampf nicht flüchtig ist, weniger befriedigend. Die Hydratropasäure siedet constant und ohne Zersetzung bei 264—265°; sie bildet ein farbloses, stark lichtbrechendes Oel, welches fast die Consistenz des Glycerins hat und beim Abkühlen auf -20° zwar viel zähflüssiger wird, aber nicht erstarrt. Die Säure ist schwerer als Wasser und nur wenig löslich darin. Mit den Wasserdämpfen ist sie leichter flüchtig, als die Atropasäure.

Salze. Das Silbersalz: $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{COOAg} \end{array}$, scheidet sich aus der Lösung in kochendem Wasser in Schuppen ab (Kraut). Das Kalksalz: $(\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2)_2\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$ oder $3\text{H}_2\text{O}$, ist in Wasser ziemlich leicht löslich. Wird die Lösung auf dem Wasserbad bis zur beginnenden Ausscheidung eingedampft, so krystallisiren beim Erkalten in der Regel weisse, undurchsichtige, breite Nadeln, die sich oft zu grossen Drusen vereinigen und $2\text{H}_2\text{O}$ enthalten. Lässt man die verdünnte Lösung freiwillig verdunsten, so erhält man lange, glänzende, durchsichtige Nadeln, die mit $3\text{H}_2\text{O}$ krystallisirtes Kalksalz sind (Fittig und Wurster).

Die Bromhydratropasäure und die Dibromhydratropasäure, sowie die Amidohydratropasäure werden dem hier eingehaltenen System nach erst bei

¹⁾ Ann. Ch. (1868) **148**, 244.

²⁾ Ibid. (1879) **195**, 164.

³⁾ Berl. Ber. (1880) **13**, 374.

den Körpern abgehandelt, bei denen gleichzeitig Veränderungen an mehr als einem Kohlenstoffatom der einen Seitenkette stattgefunden haben.

691.

Säuren: $C_{10}H_{12}O_2$.

Eine Uebersicht der 42 der Theorie nach möglichen Säuren der Formel: $C_{10}H_{12}O_2$, ist bereits §. 432 gegeben, 8 dieser Säuren hat man bis jetzt kennen gelernt, von nur einer derselben, der Cuminsäure, ist der entsprechende Aldehyd und der entsprechende primäre Alkohol, der Cuminalkohol, bekannt.

692.

Trimethylphenyl-ameisensäuren, Trimethylbenzoësäuren:

C_6H_2 $\left\{ \begin{array}{l} COOH \\ CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{array} \right.$. Von den sechs denkbaren Trimethylbenzoësäuren sind drei

dargestellt worden, die man als Durylsäure, α -Isodurylsäure und β -Isodurylsäure bezeichnet, da sie durch Oxydation zweier Tetramethylbenzole, des

Durols: C_6H_2 $\left\{ \begin{array}{l} [1]CH_3 \\ [2]CH_3 \\ [4]CH_3 \\ [5]CH_3 \end{array} \right.$, und des Isodurols: C_6H_2 $\left\{ \begin{array}{l} [1]CH_3 \\ [3]CH_3 \\ [4]CH_3 \\ [5]CH_3 \end{array} \right.$, entstehen.

693.

Durylsäure, Cumylsäure, [2, 4, 5]-Trimethylbenzoësäure:

C_6H_2 $\left\{ \begin{array}{l} [1]COOH \\ [2]CH_3 \\ [4]CH_3 \\ [5]CH_3 \end{array} \right.$. Diese Säure hat Jannasch ¹⁾ zuerst erhalten durch Oxydation

von Durol mit dem $2\frac{1}{2}$ fachen Volum verdünnter Salpetersäure und als Cumylsäure in die Wissenschaft eingeführt. Neben der Durylsäure fand Jannasch unter den Oxydationsproducten des Benzols noch die zweibasische Cumidinsäure. Ausserdem entsteht Durylsäure nach Reuter ²⁾, wenn man Pseudocumol-sulfosäure (Amid: Schmp. 175—176°) mit Natriumformiat verschmilzt. Durch letztere Reaction ist die Constitution der Durylsäure erkannt worden.

Constitution. Pseudocumol ist unsymmetrisches Trimethylbenzol, da es aus Monobrom-p-xylol mit Jodmethyl und Natrium sich bildet. Das pseudocumol-sulfosaure Kalium liefert nun nicht nur mit Natriumformiat die Durylsäure, sondern auch mit Kalihydrat das Cumenol vom Schmp. 69° und Sdep. 240°. Vorausgesetzt, dass bei diesen Reactionen keine Umlagerungen stattfanden, befindet sich in der Durylsäure die Carboxylgruppe in der nämlichen Stellung wie die Hydroxylgruppe in dem Cumenol und die Sulfogruppe in der Pseudocumolsulfosäure.

Die Constitutionsformel dieses Cumenols hat man auf folgendem Weg festgestellt: Lässt man auf Cumenol Kalihydrat einwirken, so entsteht die bei 195° schmelzende Oxyxylylsäure, deren Calciumsalz beim Erhitzen mit überschüssigem Kalk in flüssiges m-Xylenol übergeht. Das so entstandene m-Xylenol ist [2, 4]-Dimethylphenol, denn es bildet sich aus derjenigen der zwei Monosulfosäuren des m-Xylols,

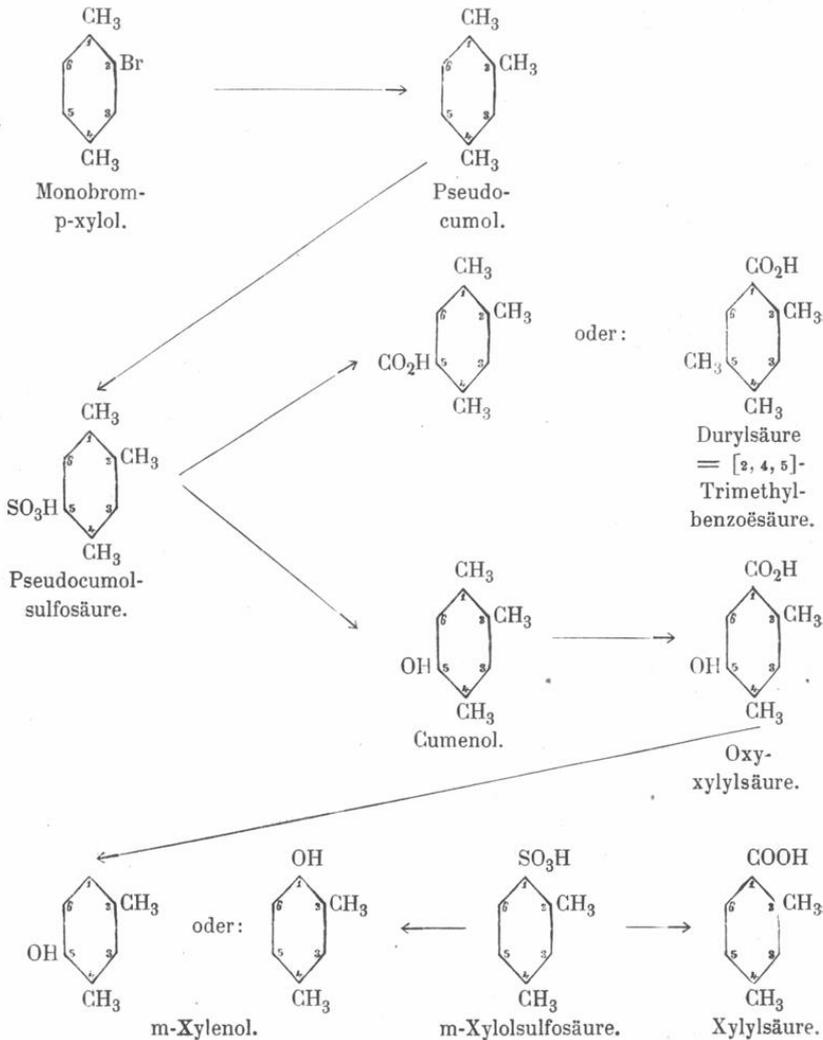
¹⁾ Zeitschr. f. Ch. (1870) N. F. 6, 449.

²⁾ Berl. Ber. (1878) 11, 29.

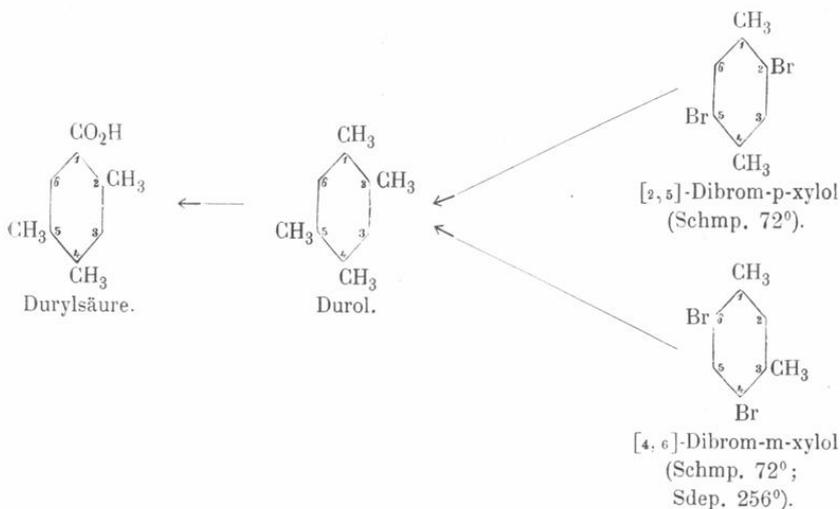
welche andererseits Xylylsäure, also [2, 4]-Dimethylbenzoësäure (§. 663) liefert. Kennt man die Constitution des Pseudocumols und des flüssigen m-Xylenols, so folgt

daraus für die bei 195° schmelzende Oxyxylylsäure die Formel: $C_6H_2 \begin{matrix} [1]COOH \\ [2]CH_3 \\ [4]CH_3 \\ [5]OH \end{matrix}$,

damit ist auch die Formel der Pseudocumolsulfosäure und die der Durylsäure gegeben. Zur Uebersicht dieser Betrachtung dient die folgende Formelzusammensetzung, in der durch Pfeile die Uebergänge angedeutet sind:



Aus der Constitution der Durylsäure folgt die Constitution des Durols, aus letzterer die der Generatoren des Durols des [2, 6]-Dibrom-p-xylole und des [4, 6]-Dibrom-m-xylole.



Eigenschaften. Die Durylsäure ist mit den Wasserdämpfen flüchtig, sublimiert in langen, zarten Nadeln und schmilzt bei 149—150°. In kaltem Wasser ist sie so gut wie unlöslich, höchst wenig löst sie sich in kochendem, sehr leicht in Aether und Alkohol, etwas schwieriger in Benzol. Aus heissem Benzol krystallisiert sie beim Erkalten in zolllangen, prachtvoll glänzenden, wasserhellen, unregelmässig mit einander verwachsenen, harten Nadeln. Aus Alkohol erhält man compactere, prismatische Krystalle. Bei weiterer Oxydation mit verdünnter Salpetersäure geht die Durylsäure in Cumidinsäure, eine dimethylierte Dicarbonsäure des Benzols, über.

Salze. Das durylsäure Baryum: $(C_{10}H_{11}O_2)_2Ba + 7H_2O$, krystallisiert in klaren, tafelförmigen Prismen, die über Schwefelsäure verwittern. Das durylsäure Calcium: $(C_{10}H_{11}O_2)_2Ca + 2H_2O$, bildet kleinere, zu Warzen vereinigte Krystalle.

694. Die beiden isomeren Isodurylsäuren werden nebeneinander bei zweitägigem Kochen des aus Monobrom-mesitylen, Jodmethyl und Natrium dargestellten Isodurols mit verdünnter Salpetersäure (1 : 3¹/₂ oder 1 : 4) erhalten¹⁾. Die Ausbeute ist der gleichzeitig auftretenden Nitroproducte halber gering; ausserdem entstehen nicht unbedeutende Mengen einer mehrbasischen, bei 300° noch nicht schmelzenden, in länglichen Blättchen sublimirenden Säure. Durch Amidiren werden die Nitroproducte eliminirt. Mit Benutzung der Schwerlöslichkeit der freien Säure sowohl als des leicht krystallisirenden Calciumsalzes lässt sich die hochschmelzende α -Isodurylsäure leicht rein gewinnen, schwieriger die β -Isodurylsäure.

α -Isodurylsäure: $C_6H_2 \left\{ \begin{array}{l} CO_2H \\ (CH_3)_3 \end{array} \right.$, ist mit Wasserdämpfen flüchtig, sublimiert in zolllangen, glänzenden Nadeln und schmilzt bei 215°. In kaltem Wasser ist sie so gut wie unlöslich, sehr wenig löst sie sich in kochendem.

¹⁾ Bielefeldt, Ann. Ch. (1879) **198**, 384. Berl. Ber. (1879) **12**, 2176 Auszug.

Aus letzterem krystallisirt sie beim Erkalten in mikroskopischen Nadeln. In kaltem Benzol ist sie viel schwerer löslich als in heissem, aus dem sie beim Abkühlen in treppenförmig aneinander gelagerten Prismen krystallisirt. In Alkohol ist sie verhältnissmässig leicht löslich und scheidet sich daraus in compacteren Krystallen ab. Das beste Lösungsmittel ist heisser Aether, aus dem sie beim Erkalten in grossen, klaren, stark lichtbrechenden, monoklinen Krystallen krystallisirt.

Salze. Das α -isodurylsaure Calcium: $(C_{10}H_{11}O_2)_2Ca + 5H_2O$, bildet glänzende, concentrisch gelagerte, aus feinen Nadeln bestehende Gruppen. Das α -isodurylsaure Strontium: $(C_{10}H_{11}O_2)_2Sr + 5H_2O$, krystallisirt in langen, feinen, seideglänzenden, büschelförmig gruppirten Nadeln. Das α -isodurylsaure Baryum: $(C_{10}H_{11}O_2)_2Ba + 4H_2O$, wird in Form aus kleinen, feinen Nadeln zusammengesetzter Haufwerke erhalten. Alle drei Salze sind ziemlich löslich in Wasser.

β -Isodurylsäure: $C_6H_5 \left\{ \begin{array}{l} CO_2H \\ (CH_2)_3 \end{array} \right.$, ist etwas löslich in kaltem Wasser, 695.

und beträchtlich löslicher als die α -Säure in kochendem Wasser, in Aether, Alkohol, Chloroform, Petroleumäther und Benzol, aus welchen Lösungsmitteln sie in Form feiner, langer Nadeln krystallisirt. Die β -Säure schmilzt unter Wasser; die trockene Substanz zeigt einen Schmelzpunkt bei 120—123°, sie konnte noch nicht völlig rein erhalten werden.

Das Kalksalz der β -Isodurylsäure: $(C_{10}H_{11}O_2)_2Ca + 2H_2O$, krystallisirt in concentrischen, aus sehr kleinen, lebhaft glänzenden Nadelchen bestehenden Büscheln, es ist leichter löslich als das entsprechende Salz der α -Säure.

Propylphenyl-ameisensäuren, Propylbenzoësäuren: 696.

$C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} COOH \\ C_3H_7 \end{array} \right.$. Von den sechs denkbaren Propylbenzoësäuren kennt man drei, nämlich die o-Normalpropyl-benzoësäure, die p-Normalpropylbenzoësäure und die Cuminsäure, die letztere Säure ist sehr wahrscheinlich p-Isopropylbenzoësäure.

o-Normalpropyl-benzoësäure: $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} [1]COOH \\ [2]CH_2.CH_2.CH_3 \end{array} \right.$. Gabriel und 697.

Michael ¹⁾ erhielten diese Säure durch fünfstündige Einwirkung von 10 Theilen Jodwasserstoffsäure (Sdep. 127°) und einem Theil rothen Phosphors auf einen Theil Phtalypropionsäure bei 200° unter Kohlensäureabspaltung analog der Bildung der o-Aethylbenzoësäure (§. 673) aus Phtalylessigsäure. Die o-Normalpropylbenzoësäure wird der Reactionsmasse durch Aether entzogen. Sie krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen Blättchen oder Schuppen, welche in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich sind und bei 58° schmelzen.

p-Normalpropyl-benzoësäure, p-Normalpropylphenyl-ameisensäure ²⁾: $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} [1]COOH \\ [4]CH_2.CH_2.CH_3 \end{array} \right.$, ist durch Oxydation zweier, wie

¹⁾ Berl. Ber. (1878) **11**, 1014.

²⁾ Paternò und Spica, Berl. Ber. (1877) **10**, 1746 Corr. Gazz. chim. ital. (1877) **7**, 361. H. Körner, Berl. Ber. (1878) **11**, 1863; vergl. Paternò, ibid. (1878) **11**, 2233.

es scheint, verschiedener p-Dipropylbenzole dargestellt worden. Zuerst wurde die Säure von Paternò und Spica neben p-Homoterephtalsäure: $C_6H_4 \begin{cases} [1]CH_2.COOH \\ [4]COOH \end{cases}$, durch lange andauerndes Erhitzen von p-Dipropylbenzol (Sdep. 210—213°) mit dem 4fachen Volum einer mit der 6—7fachen Menge Wasser verdünnten Salpetersäure erhalten. Später kam H. Körner bei der Oxydation von p-Dinormalpropylbenzol (Sdep. 220—222°) mit verdünnter Salpetersäure zu derselben Propylbenzoësäure, die der letzteren Reaction zu Folge zweifellos als p-Normalpropylbenzoësäure anzusehen ist.

Das von Paternò und Spica oxydirte p-Dipropylbenzol war erhalten worden durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Cumylchlorid (§. 408), es siedet bei 211—213° und muss wohl als p-Isopropyl-normalpropylbenzol bezeichnet werden, da es verschieden zu sein scheint von dem von Körner oxydirten p-Dipropylbenzol. Letzteres siedet bei 220—222°, es entsteht aus p-Dibrombenzol, Normalpropylbromid und Natrium und ist demnach als p-Dinormalpropylbenzol anzusprechen.

Reindarstellung und Eigenschaften. Paternò und Spica trennen die Normalpropylbenzoësäure von der gleichzeitig entstandenen Homoterephtalsäure dadurch, dass sie das mit Wasser ausgewaschene, getrocknete Gemisch beider Säuren mit Benzol extrahiren, in dem die Homoterephtalsäure schwer löslich ist. Körner destillirt die rohe Säure mit Wasserdampf und befreit sie durch Behandlung mit Zinn und Salzsäure von gleichzeitig gebildeten Nitroproducten. Durch Umkrystallisiren aus Aether, aus Alkohol und schliesslich aus verdünntem Alkohol wird sie rein erhalten. Die Normalpropylbenzoësäure ist mit den Wasserdämpfen flüchtig; sie schmilzt nach Paternò und Spica bei 138—139°, nach Körner bei 140° und ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Chloroform und Benzol, schwer löslich in heissem Wasser. Nach Körner krystallisirt die Säure aus heissem Wasser in kleinen, lebhaft glänzenden Blättchen, welche sich unter dem Mikroskop als monokline, sechsseitige, schieftrhombische Prismen erweisen. Aus Alkohol, Aether oder Chloroform krystallisirt sie in compacteren Krystallen von derselben Form. Sie sublimirt in langen, breiten Nadeln.

Salze. Das Silbersalz: $C_3H_7.C_6H_4.COOAg$, ist nach Paternò und Spica ein käsiger, weisser, wenig lichtempfindlicher Niederschlag. Das Calciumsalz: $(C_3H_7.C_6H_4.COO)_2Ca + 3H_2O$, krystallisirt in feinen, weissen, atlasglänzenden Nadeln und ist in Wasser leichter löslich als das Baryumsalz (Körner). Das Baryumsalz: $(C_3H_7.C_6H_4.COO)_2Ba + 2H_2O$, krystallisirt in grossen, weissen, atlasglänzenden Blättern oder Tafeln (Paternò und Spica, Körner).

Cuminsäure.

699. Cuminsäure: $C_6H_4 \begin{cases} [1]COOH \\ [4]C_3H_7 \end{cases}$. Von den homologen Benzoësäuren ist die Cuminsäure am ersten beobachtet worden. In Gmelin's Handbuch macht Kraut ¹⁾ darauf aufmerksam, dass wohl die von Chevalier »in einem sauer gewordenen flüchtigen Oel von Cuminum cyminum« bemerkte »der Bernsteinsäure ähnliche Säure« nichts anders als Cuminsäure gewesen sei.

¹⁾ Gmelin (1862) 7, 1, 143.

1841 unterwarfen Gerhardt und Cahours¹⁾ die ätherischen Oele einer erneuten Untersuchung, vor allem das Kümmelöl. Sie fanden, dass schon durch Oxydation durch den Sauerstoff der Atmosphäre eine feste Säure sich aus dem Kümmelöl absetzt, die glatt auf verschiedene Weise aus einem Hauptbestandtheil des Kümmelöls; aus dem Cuminol (§. 429) erhalten wird und die sie desshalb Cuminsäure nannten. Rascher, als es der Sauerstoff der Luft vermag, wird die Ueberführung des Cuminols in Cuminsäure, resp. ihre Salze durch Alkalien bewirkt. Kocht man Cuminol mit Kalilauge, oder besser noch, lässt man es tropfenweise auf schmelzendes Kalihydrat fallen, so wird es augenblicklich in cuminsaures Kalium verwandelt unter Wasserstoffentwicklung. Auch durch feuchtes Chlor, durch Brom, durch Salpetersäure unter geeigneten Bedingungen, durch chromsaures Kalium und Schwefelsäure wird Cuminol in Cuminsäure verwandelt (Gerhardt und Cahours). Beim Studium der Einwirkung von Chromsäure auf ätherische Oele beobachtete Persoz²⁾, dass aus römisch Kümmelöl zwei Säuren entstehen, von denen die eine, von ihm als Cyminsäure bezeichnete, Cuminsäure war. Kraut³⁾ zeigte, dass die Einwirkung der Alkalien auf Cuminol (§. 429) ebenso wie bei Benzaldehyd verläuft, indem neben Cuminsäure der entsprechende Alkohol, der Cuminalkohol (§. 408), auftritt. Ferner bildet sich die Cuminsäure durch Reduction mit Natriumamalgam aus der um zwei Wasserstoffatome ärmeren, ungesättigten p-Propenylbenzoësäure, die durch Kochen von p-Oxypropylbenzoësäure, dem Oxydationsproduct der Cuminsäure, entsteht (Rich. Meyer und Rosicki⁴⁾).

Nencki und Ziegler⁵⁾ fanden nach Campher-Cymolgenuss im Menschenharn und im Hundeharn Cuminsäure, was v. Gerichten⁶⁾ für Menschenharn bestätigte, während Jacobsen⁷⁾ aus Hundeharn nach vorausgegangener Cymolfütterung Cuminursäure, aus welcher beim Erhitzen mit Salzsäure Cumin-säure entsteht, in beträchtlicher Menge isolirte.

Zur Darstellung der Cuminsäure empfehlen Beilstein und Kupffer⁸⁾ folgendes Verfahren: In einen Topf, wie er zur Ammoniakbereitung benutzt wird, bringt man Aetzkali und nachdem man den aufgelegten Deckel mit Gypsbrei verschmiert hat, fügt man in die Oeffnung des Deckels eine Wurtz'sche Siederöhre. Das abgehende Seitenrohr der letzteren wird mit einem Kühler verbunden, in den senk rechten Theil der Wurtz'schen Röhre fügt man einen Scheidetrichter, welcher eine dem angewandten Alkali gleiche Menge Kümmelöl enthält. Man bringt durch eine kleine Flamme das Kali zum Schmelzen und lässt das Oel langsam zutropfen-

¹⁾ Ann. Ch. (1841) **38**, 71. Ann. chim. phys. (1841) [3] **1**, 64.

²⁾ Ann. Ch. (1842) **44**, 312. Compt. rend. (1841) **13**, 435.

³⁾ Ann. Ch. (1854) **92**, 66. Rich. Meyer, Berl. Ber. (1877) **10**, 149.

⁴⁾ Berl. Ber. (1878) **11**, 1792.

⁵⁾ Ibid. (1872) **5**, 750.

⁶⁾ Ibid. (1878) **11**, 369 Anm.

⁷⁾ Ibid. (1879) **12**, 1512.

⁸⁾ Ann. Ch. (1873) **170**, 302. Berl. Ber. (1873) **6**, 1184.

An dem Aufhören der Wasserstoffentwicklung erkennt man das Ende der Zersetzung. Man lässt erkalten, entfernt den Tropfapparat, giesst Wasser in den Topf und destillirt das unangegriffene Oel ab. Die abgeschiedene Säure wird mit Hülfe des Magnesium- oder Calciumsalzes gereinigt.

Eigenschaften. Die Cuminsäure schmilzt nach einigen Forschern bei 114°, nach andern bei 115° und siedet unzersetzt über 250° (Gerhardt und Cahours). Sie sublimirt leicht in oft zolllangen Nadeln und theilt viele Eigenschaften mit der Benzoëssäure, der sie zum Verwechseln ähnlich sieht. Sie ist fast unlöslich in kaltem, wenig löslich in heissem Wasser und verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen. Alkohol und Aether lösen sie mit Leichtigkeit. Concentrirte Schwefelsäure löst sie ohne Färbung auf. Sie kann in Krystallen des triklinen Systems erhalten werden. Sie schmeckt deutlich sauer und riecht schwach wanzenähnlich. Die Cuminsäure passirt unverändert den menschlichen Organismus, verhält sich also in dieser Beziehung anders als die anderen in dieser Hinsicht untersuchten mit der Benzoëssäure homologen Säuren (vergl. §§. 628, 640; Hofmann¹⁾, Kraut²⁾).

Umsetzungen. Destillirt man die Cuminsäure über Aetzbaryt, so tritt unter Kohlensäureabspaltung Cumol auf (Cahours³⁾). Bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure wird die Cuminsäure in Terephtalsäure verwandelt (Hofmann⁴⁾). Kaliumpermanganat liefert bei der Einwirkung auf eine alkalische Cuminsäurelösung neben Terephtalsäure vorzugsweise eine Oxypropylbenzoëssäure, in welcher die OH-Gruppe ein Wasserstoffatom der Propylseitenkette vertritt (Rich. Meyer⁵⁾). Schmelzende Cuminsäure, mit Brom behandelt, oder besser, mit Brom und Bromwasserstoff auf 120° erhitzt, ergibt eine in der Seitenkette gebromte Propylbenzoëssäure, die indessen noch nicht rein erhalten wurde (Czumpelik⁶⁾). Lässt man Bromdämpfe auf pulverisirtes cuminsaures Silber (Naquet und Louguinine) oder auf Cuminsäure selbst einwirken (v. Gerichten), so entsteht wahrscheinlich die m-Bromcuminsäure. Durch Bromcyan wird cuminsaures Kalium in Cumonitril übergeführt, welches letzteres auch bei der Einwirkung von Rhodankalium auf erhitzte Cuminsäure entsteht. Durch Salpetersäure wird eine Nitrogruppe, durch Salpeter-Schwefelsäure eine zweite Nitrogruppe in die Cuminsäure eingeführt, man erhält die m-Nitrocuminsäure, resp. die Dinitrocuminsäure.

Constitution. Die Cuminsäure liefert, wie oben erwähnt wurde, bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure Terephtalsäure, folglich sind in ihr zwei kohlenstoffhaltige, in Parastellung befindliche Seitenketten vorhanden. Destillirt man die Cuminsäure über Aetzbaryt, so entsteht Cumol. Demnach ist die Cuminsäure p-Propylbenzoëssäure. Ob die Cuminsäure die

¹⁾ Ann. Ch. (1850) **74**, 343.

²⁾ Ibid. (1856) **98**, 366.

³⁾ Ibid. (1841) **38**, 78, 88.

⁴⁾ Ibid. (1856) **97**, 197.

⁵⁾ Berl. Ber. (1878) **11**, 1283.

⁶⁾ Ibid. (1870) **3**, 477.

Normalpropyl- oder die Isopropylseitenkette enthält, ist eine Frage, die bereits bei zwei in engster Beziehung zu der Cuminsäure stehenden Substanzen, dem Cuminaldehyd (§. 429) und dem Cuminalkohol (§. 408), aufgeworfen und bei letzterem schon ausführlich erörtert wurde. Den dort zusammengestellten Thatsachen sind neuere Beobachtungen zur Seite getreten durch die mittlerweile weiter vorgeschrittenen, von Rich. Meyer¹⁾ und seinen Schülern ausgeführten Untersuchungen über die Oxydation von Cuminsäure, Cumolsulfosäure, Cymolsulfosäure und Isocymolsulfosäure mit Kaliumpermanganat, die zur Vervollständigung der früher gegebenen Betrachtungen nachträglich abgehandelt werden müssen.

Nach den bis jetzt vorliegenden Erfahrungen scheinen durch Kaliumpermanganat solche Wasserstoffatome durch Einschubung eines Sauerstoffatoms leicht in Hydroxylgruppen umgewandelt zu werden, die an einem Kohlenstoffatom stehen, welches mit seinen drei anderen Valenzen an drei andere Kohlenstoffatome gebunden ist. Ein so gestelltes Wasserstoffatom hat man als tertiäres Wasserstoffatom zu bezeichnen vorgeschlagen, weil durch Umwandlung desselben in eine Hydroxylgruppe der Körper, in dem es sich befindet, nach der Oxydation die für die tertiären Alkohole charakteristische $\equiv\text{C.OH}$ -Gruppe enthält.

Vieles deutet darauf hin, dass im Cumol, in der Cuminsäure, also auch im Cuminaldehyd und Cuminalkohol die Isopropyl-seitenkette vorhanden ist, während im Cymol, besonders der Synthese nach, die Normalpropyl-seitenkette anzunehmen wäre. Die Versuche von Rich. Meyer und seinen Schülern haben nun gezeigt, dass durch Oxydation der Cuminsäure eine Oxypropylbenzoësäure und durch Oxydation der Cumolsulfosäure eine Oxypropylbenzolsulfosäure entsteht. Soweit entsprach der Verlauf der Reactionen den Voraussetzungen. Cymolsulfosäure dagegen lieferte wider Erwarten gleichfalls eine Oxypropylverbindung, die p-Oxypropyltoluolsulfosäure, und zwar, wie weitere Experimente zeigten, dieselbe, welche aus der Isocymolsulfosäure durch Kaliumpermanganat erhalten wird.

Diese Versuche bergen also abermals Widersprüche in sich, die Rich. Meyer damit gelöst zu haben glaubt, dass er annimmt, sowohl der Oxydation des Cymols durch den Thierkörper als durch Kaliumpermanganat gehe eine moleculare Umlagerung des Normalpropylrestes in den Isopropylrest voraus.

Nicht unerwähnt darf schliesslich bleiben, dass zwar für die verschiedenen, durch Oxydation von Cuminsäure, Cumolsulfosäure, Cymol- und Isocymolsulfosäure entstehenden Oxykörper festgestellt ist, dass die Hydroxylgruppe sich in der Seitenkette befindet, aber der exacte experimentelle Nachweis für ihre Stellung innerhalb dieser Seitenkette noch aussteht²⁾.

¹⁾ Rich. Meyer, Berl. Ber. (1878) **11**, 1283. Rich. Meyer und Baur, *ibid.* (1879) **12**, 2238; (1880) **13**, 1495. Rich. Meyer und Boner, *ibid.* (1881) **14**, 1138.

²⁾ Vergl. Rich. Meyer, Berl. Ber. (1878) **11**, 1787; (1879) **12**, 1071. Rich. Meyer und Rosicki, *ibid.* (1878) **11**, 1790, 2172.

700. Salze¹⁾: Das Ammoniumsalz bildet zarte Büschel. Das Kaliumsalz ist zerfliesslich. Das Silbersalz: $C_{10}H_{11}O_2Ag$, ist ein weisser, käsiger Niederschlag, der, dem Licht ausgesetzt, leicht schwarz wird und sich beim Erhitzen in Kohlensäure, Cumol und Kohlenstoffsilber zersetzt (Gerhardt und Cahours). Das Kalksalz: $(C_{10}H_{11}O_2)_2Ca + 2H_2O$, bildet halbkugelförmig gruppirte Krystallbüschel von seidglänzenden Nadeln, die leicht verwittern. Das Baryumsalz: $(C_{10}H_{11}O_2)_2Ba + 2H_2O$, krystallisirt in perlmutterglänzenden, tafelförmigen Blättchen, die ihr Krystallwasser nicht über Schwefelsäure verlieren. Das Magnesiumsalz: $(C_{10}H_{11}O_2)_2Mg + 6H_2O$, bildet perlmutterglänzende, dünne, tafelförmige Blätter (Beilstein und Kupfer).

Eine verdünnte Lösung von cuminsaurem Ammonium fällt Kalk- und Barytwasser nicht, ebensowenig Chlorcalcium- und Chlorbaryumlösungen von mittlerer Concentration. Sie giebt mit Eisenoxydsalzlösungen einen chamoisfarbigen, mit Kupferoxydsalzen einen hellblauen Niederschlag (Gerhardt und Cahours).

Aether: Cuminsäure-äthyläther: $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} [1]CO_2.C_2H_5 \\ [4]C_3H_7 \end{array} \right.$. Dieser Aether wurde von Gerhardt und Cahours²⁾ aus der Säure, Aethylalkohol und Salzsäure, sowie von Cahours³⁾ durch Einwirkung von Cumoylchlorid auf Alkohol erhalten. Er ist eine farblose Flüssigkeit, leichter als Wasser und besitzt einen angenehmen Geruch nach Aepfeln. Er siedet bei 240° , ist in Wasser unlöslich, löst sich dagegen in Alkohol und Aether in allen Verhältnissen. Sein Brechungsvermögen ist 1,504. Mit Ammoniak behandelt geht er nach Dumas in Cuminamid über.

Cuminsäure-phenyläther, Cumoylphenol: $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} [1]CO_2.C_6H_5 \\ [4]C_3H_7 \end{array} \right.$, ist von Williamson und Scrugham⁴⁾ durch Einwirkung von Cumoylchlorid auf trocknes Phenokalium erhalten worden. Kraut⁵⁾ bereitete ihn auf analoge Weise wie den p-Toluylsäure-phenyläther (§. 627) durch Destillation von Cumoyl-salicylsäure. Er schmilzt bei $57-58^\circ$.

Cuminylverbindungen.

701. Cuminylchlorid, Cumoylchlorid: $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} [1]COCl \\ [4]C_3H_7 \end{array} \right.$. Das Cumoylchlorid und Cumoylbromid haben wahrscheinlich bereits Gerhardt und Cahours⁶⁾ in unreinem Zustand erhalten, als sie Chlor, resp. Brom auf Cuminol ohne Abkühlung einwirken liessen. Später stellte es Cahours⁷⁾ durch Behandlung von Cuminsäure mit Phosphorpentachlorid dar. Beide Substanzen

¹⁾ Gerhardt und Cahours, Ann. Ch. (1841) **38**, 78; Ann. chim. phys. (1841) [3] **1**, 74. Beilstein und Kupfer, Ann. Ch. (1873) **170**, 302; Berl. Ber. (1873) **6**, 1184.

²⁾ Ann. Ch. (1841) **38**, 81; Ann. chim. phys. (1841) [3] **1**, 349.

³⁾ Ann. Ch. (1849) **70**, 45; Ann. chim. phys. (1848) [3] **23**, 348.

⁴⁾ Ann. Ch. (1854) **92**, 318.

⁵⁾ Ch. C. 1859, 84.

⁶⁾ Ann. Ch. (1841) **38**, 84; Ann. chim. phys. (1841) [3] **1**, 82.

⁷⁾ Ann. Ch. (1849) **70**, 45; Ann. chim. phys. (1849) [3] **23**, 347.

reagiren erst bei einer Temperatur von 50—60°. Man destillirt das Phosphoroxychlorid ab, behandelt den Rückstand mit wenig kaltem Wasser, trocknet mit Chlorealcium und rectificirt. Das Cumoylchlorid ist eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit von 1,070 spec. Gew. bei 15°, die bei 256—258° siedet. An feuchter Luft geht das Cumoylchlorid in Cuminsäure über, schneller erfolgt die Umwandlung in Berührung mit Alkalien.

Das Cumoylchlorid liefert eine ganze Reihe Cuminsäureabkömmlinge: mit Alkohol den Aethyläther; mit Phenolkalium den Phenyläther; mit Salicylsäure den im Anschluss an die Salicylsäure zu beschreibenden Cumoyläther der Salicylsäure; mit Glycocolsilber die Cuminursäure; mit cuminsaurem, resp. önanthylsaurem Natrium das Cuminsäureanhydrid, resp. das Oenanthyl-Cuminsäureanhydrid; mit Ammoniak, resp. Anilin das Amid, resp. Anilid der Cuminsäure; mit Benzolsulfamid das Cumoylbenzolsulfamid. Nach Chiozza ¹⁾ soll Cumoylchlorid bei der Einwirkung auf Cuminolkalium (§. 429) das Radical Cumoyl: $(C_{10}H_{11}O)_2$, erzeugen.

Cuminsäureanhydrid: $C_{20}H_{22}O_3 = (C_{10}H_{11}.CO)_2O$. Das Anhydrid ⁷⁰² der Cuminsäure wurde ebenso wie das Benzoësäureanhydrid 1852 von Gerhardt ²⁾ entdeckt. Es entsteht bei der Einwirkung von Cumoylchlorid oder von Phosphoroxychlorid auf cuminsaures Natrium und wird auf dieselbe Art in reinem Zustand gewonnen, wie es für das Benzoësäureanhydrid (§. 453) beschrieben wurde.

Eigenschaften. Das Cuminsäureanhydrid bildet ein dickes, farbloses Oel. Es ist geschmacklos, riecht sehr schwach, an den Geruch von Fettsäureäther erinnernd und setzt bei längerem Stehen Krystalle ab. An feuchter Luft geht es in Cuminsäure über, mit Ammoniak wird es nach und nach fest, indem es sich in Cuminsäureamid verwandelt.

Gemischte Anhydride der Cuminsäure.

Ausser bei der Benzoësäure sind von homologen Säuren der Benzoësäurereihe nur bei der Cuminsäure gemischte Anhydride untersucht worden, weil sie zu der Zeit, als Gerhardt die organischen Säureanhydride kennen lehrte, die einzige leicht zugängliche, mit der Benzoësäure homologe Säure war.

Benzoësäure-Cuminsäure-anhydrid: $\left. \begin{array}{l} C_6H_5 \cdot CO \\ C_{10}H_{11} \cdot CO \end{array} \right\} O$, bildet sich bei der Einwirkung von Benzoylchlorid (15 Th.) auf cuminsaures Natrium (20 Th.). Aus der Reactionsmasse wird das Benzoylchlorid durch Erwärmen, das Chlornatrium durch Waschen mit Wasser entfernt und das dickliche Oel nach Behandlung mit kohlensaurem Natrium und Wasser durch Extraction mit Aether gewonnen. So dargestellt bildet das Benzoësäure-Cuminsäureanhydrid eine dickliche, kaum gefärbte, geruchlose Flüssigkeit. Es scheint nicht unzersetzt zu destilliren; sein spec. Gew. bei 23° beträgt 1,115. In feuchtem Zustand aufbewahrt wird es

¹⁾ Ann. Ch. (1852) **84**, 102.

²⁾ Ann. Ch. (1853) **87**, 77, 82. Ann. chim. phys. (1853) [3] **37**. 304. 309.

mit der Zeit sauer. Durch Alkalien wird es in benzoësaures und cuminsaures Salz verwandelt. Mit Ammoniak liefert es neben Benzamid und benzoësaurem Ammonium Cuminsäureamid.

Essigsäure-Cuminsäure-anhydrid: $\left. \begin{array}{l} \text{C}_9\text{H}_{11}\cdot\text{CO} \\ \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO} \end{array} \right\} \text{O}$, wird bei Einwirkung von Acetylchlorid auf cuminsaures Natrium gewonnen. Es ist ein neutrales Oel, angenehm nach spanischem Wein riechend, überhaupt dem Essigsäure-Benzoësäure-anhydrid (§. 454) sehr ähnlich und zersetzt sich auch in analoger Art wie dieses bei der Destillation. An feuchter Luft geht es in Essigsäure und in Cuminsäure über.

Oenanthylsäure-Cuminsäure-anhydrid¹⁾: $\left. \begin{array}{l} \text{C}_9\text{H}_{11}\cdot\text{CO} \\ \text{C}_6\text{H}_{13}\cdot\text{CO} \end{array} \right\} \text{O}$, entsteht durch Einwirkung von Cumoylchlorid auf önanthylsaures Kalium. Es bildet ein farbloses Oel, ist leichter als Wasser und riecht ähnlich wie Oenanthylsäure-anhydrid, doch etwas aromatischer.

Cuminyloxyd: $(\text{C}_9\text{H}_{11}\cdot\text{CO})_2\text{O}_2$, entsteht nach Brodie²⁾ analog wie das Benzoyloxyd beim Vermischen von Baryumsuperoxyd mit Cuminylchlorid. Es krystallisirt aus Aether in langen Nadeln, die beim Erhitzen mit Zurücklassung eines harzigen Rückstandes explodiren und nicht vollkommen rein erhalten wurden.

Amide der Cuminsäure.

703. Cuminamid: $\text{C}_6\text{H}_4 \left\{ \begin{array}{l} [1]\text{CO}\cdot\text{NH}_2 \\ [4]\text{C}_3\text{H}_7 \end{array} \right.$. Cahours³⁾ erwähnt kurz, dass bei der Einwirkung von trockenem Ammoniakgas auf Cumoylchlorid sich Cuminamid bildet, sowie dass Dumas das Cuminamid aus dem Cuminsäure-äthyläther erhalten hatte. Eingehender wurde das Cuminamid von Field⁴⁾ untersucht, der es durch Zersetzung des cuminsauren Ammoniums gewann und die Entstehung desselben bei der Behandlung von Cumonitril mit einer alkoholischen Kalilösung beobachtete. Gerhardt⁵⁾ constatirte die Bildung des Cuminamids bei der Einwirkung von Ammoniak auf Cuminsäureanhydrid. Da cuminsaures Ammonium beim Erhitzen leicht Ammoniak abspaltet und in Cuminsäure übergeht, so brachte Field das Ammoniumsalz in eine zugeschmolzene Röhre, die er im Oelbad bis nahe zum Siedepunkt des Oeles erhitzte. Zur Darstellung grösserer Mengen erhielt er das cuminsaure Ammonium in einer Retorte längere Zeit in halbflüssigem Zustand. Das gebildete Cuminamid wird durch Waschen mit Ammoniak von Cuminsäure befreit und aus Wasser umkrystallisirt.

Eigenschaften. Das Cuminamid krystallisirt ähnlich wie Benzamid (§. 461) aus heisser concentrirter Lösung in stark glänzenden Tafeln, aus

¹⁾ Chiozza und Malerba. Ann. Ch. (1854) **91**, 102.

²⁾ Pogg. Ann. (1864) **121**, 382.

³⁾ Ann. Ch. (1841) **38**, 46. Ann. chim. phys. (1841) [3] **1**, 349.

⁴⁾ Ann. Ch. (1848) **65**, 49, 54.

⁵⁾ Ibid. (1853) **87**, 79; Ann. chim. phys. (1853) [3] **53**, 305.

verdünnter Lösung in langen Nadeln. In Alkohol und Aether ist das Cuminamid in jedem Verhältniss löslich. Der Einwirkung der Alkalien und Säuren widersteht es hartnäckig (Field). Durch Einwirkung von Schwefelphosphor geht es unter Verlust der Elemente von einem Molecül Wasser in Cumonitril über (Henry und de l'Escaille).

Cuminanilid: $C_6H_4 \begin{matrix} \{ [1]CO.NH.C_6H_5 \\ \{ [4]C_3H_7 \end{matrix}$. In Berührung mit Anilin erhitzt sich Cumoylchlorid stark, es entsteht Cuminanilid, welches nach Waschen mit verdünnter Kalilauge und zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol in seidenglänzenden, der Benzoësäure ähnlich sehenden Nadeln erhalten wurde (Cahours¹⁾).

Cuminursäure, Cumoyl glycocoll: $C_{12}H_{15}NO_3 = 704$.
 $C_6H_4 \begin{matrix} \{ [1]CO.NH.CH_2.COOH \\ \{ [4]C_3H_7 \end{matrix}$. Bereits 1858 stellte Cahours²⁾ durch Einwirkung von Cumoylchlorid auf Glycocollsilber die der Hippursäure (§. 475) und der *p*-Tolursäure (§. 628) homologe Cuminursäure dar, ohne indessen diese Verbindung genauer zu untersuchen. 1879 fand Jacobsen³⁾, dass nach Cymolfütterung im Harn eines Hundes Cuminursäure auftrat, während v. Gerichten sowohl als auch Nencki, wie oben erwähnt, nach dem Genuss von Cymol im Menschenharn Cuminsäure nachgewiesen hatten. Jacobsen constatirte die Identität der aus Hundeharn nach Cymolfütterung erhaltenen Cuminursäure mit dem durch Einwirkung von Cumoylchlorid auf Glycocollsilber entstehenden Körper und beschrieb die Säure.

Um die Cuminursäure aus dem Hundeharn zu gewinnen, wurde derselbe schwach alkalisch gemacht, auf ein Zehntel seines Volums verdunstet, mit Salzsäure übersättigt und mit grossen Mengen Aether ausgeschüttelt. Von der ätherischen Flüssigkeit destillirt man den grössten Theil des Aethers ab und schüttelt den Rest wiederholt mit Sodalösung aus. Aus der letzteren wird mit Salzsäure die Cuminursäure abgeschieden und mit Hülfe des Baryt- und Kalksalzes in reinem Zustand gewonnen. — Die Einwirkung von Cumoylchlorid auf Glycocollsilber ist sehr heftig, so dass man nicht mehr als 4 bis 5 grm Cumoylchlorid auf einmal in Reaction treten lässt. Aus dem nach dem Erkalten fast vollständig erhärteten Reactionsproduct wird die Cuminursäure mit Alkohol extrahirt.

Eigenschaften. Die Cuminursäure ist in kaltem Wasser fast gar nicht, in heissem verhältnissmässig reichlich löslich. Aus den kalten Lösungen ihrer Salze wird sie durch Säuren in perlmutterglänzenden Schuppen gefällt. Bei langsamem Erkalten ihrer heissen, wässrigen Lösung krystallisirt sie in grossen, irisirenden, rhombischen Blättern. Dieselben enthalten kein Krystallwasser. In Alkohol ist die Säure äusserst leicht, in absolutem Aether ziem-

¹⁾ Ann. Ch. (1841) **38**, 46. Ann. chim. phys. (1841) [3] **1**, 349.

²⁾ Ann. Ch. (1859) **109**, 32. Ann. chim. phys. (1858) [3] **53**, 356. Ann. Ch. (1857) **103**, 58. Compt. rend. (1857) **44**, 567. Ann. Ch. (1858) **107**, 147. Compt. rend. (1858) **46**, 1044.

³⁾ Berl. Ber. (1879) **12**, 1512.

lich schwer löslich. Die alkoholische Lösung hinterlässt sie beim Verdunsten als strahlige krystallinische Masse. Die Säure schmilzt ohne Zersetzung bei 168° . Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf $120-125^{\circ}$ spaltet sich die Säure glatt und vollständig in Cuminsäure und salzsaures Glycocoll.

Salze. Das Ammoniumsalz und das Kaliumsalz krystallisiren erst aus ihrer syrupdicken Lösung allmählich in langen, feinen Nadeln. Das Baryumsalz: $(C_{12}H_{14}NO_3)_2Ba + H_2O$, wird beim Erkalten seiner Lösung als eine weiche, lockere Krystallmasse erhalten, die aus länglichen, rechtwinkligen Blättchen oder fächerförmig vereinigten, flachen Nadeln besteht. 100 Th. Wasser lösen bei $+6^{\circ}$ 0.45 Th. des wasserfreien Salzes. Das Calciumsalz: $(C_{12}H_{14}NO_3)_2Ca + 3H_2O$, ist in kaltem Wasser noch schwerer löslich als das Baryumsalz und stimmt wie dieses in seinem Krystallwassergehalt mit dem entsprechenden Salz der Hippursäure (§. 475) überein. Es bildet lange, feine Nadeln, nach dem Trocknen eine lockere, asbestartige Masse.

Die Lösungen des Ammoniumsalzes und des Kaliumsalzes geben mit Metallsalzen folgende Reactionen; Zinksulfat: krystallinischer Niederschlag, in der Hitze ziemlich leicht löslich und beim Erkalten in kleinen, rhombischen Tafeln krystallisirend. Mangansulfat: ebenso. Cadmiumsulfat: krystallinischer Niederschlag, in viel heissem Wasser löslich und beim Erkalten eine aus feinen, büschelförmig vereinigten Nadeln bestehende, lockere Krystallmasse bildend. Magnesiumsulfat: nur in sehr concentrirter Lösung krystallinische Fällung. Der Niederschlag krystallisirt aus heissem Wasser in langen, rhombischen Blättchen. Ferrosulfat: grünlich weisser, krystallinischer Niederschlag, der aus heissem Wasser in langen, flachen Nadeln oder Prismen krystallisirt. Ferrichlorid: hell rehbrauner Niederschlag. Kupfersulfat: blauweisser Niederschlag, in viel heissem Wasser löslich und beim Erkalten flache Nadeln oder Blättchen bildend. In Alkalien löst sich der Niederschlag mit dunkelblauer Farbe. Diese Lösung wird in der Siedehitze nicht zersetzt. Bleinitrat: weisse, flockige, erst in grossen Mengen heissen Wassers lösliche Fällung. Silbernitrat: weisser, voluminöser Niederschlag, aus viel heissem Wasser in mikroskopischen, federförmig vereinigten Nadeln krystallisirend. Mercurichlorid: keine Fällung. Mercurinitrat: flockiger, ganz unlöslicher Niederschlag.

705. Cuminylnbenzolsulfamid: $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_{10}H_{11}O = C_6H_4 \begin{cases} [1]CO \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5 \\ [4]C_3H_7 \end{cases}$, stellten Gerhardt und Chiozza¹⁾ analog der entsprechenden Benzoylverbindung (§. 480) durch Einwirkung von Cumoylchlorid auf Benzolsulfamid im Oelbad dar, bei constant gehaltener Temperatur, da sich sonst die Masse leicht in Cumonitril und Phenylsulfosäure umsetzt. Aus Alkohol krystallisirt es in glänzenden, rechteckigen Prismen, die bei 164° schmelzen, in Alkohol löslich und in siedendem Wasser unlöslich sind. Bei raschem Erhitzen liefert es Cumonitril.

Das Silbersalz: $C_{16}H_{16}AgNO_3S$, durch Lösen des Amids in Ammoniak und Fällen mit Silbernitrat erhalten, bildet feine, in siedendem Wasser fast

¹⁾ Ann. Ch. (1854) **90**, 107; Jahresb. 1856, 505; Ann. chim. phys. (1856) **[3]** **46**, 151.

unlösliche Nadeln, die sich beim Erhitzen unter Freiwerden von Cumonitril zersetzen. In Ammoniak ist das Silbersalz leicht löslich und bei freiwilligem Verdunsten der Lösung krystallisiert eine Doppelverbindung des Silbersalzes mit Ammoniak: $C_{16}H_{16}AgNO_3S.NH_3$, in perlmutterglänzenden, fächerförmig gruppirten Nadeln aus. Dieser Körper ist leicht löslich in Alkohol, wenig löslich in Wasser.

Cumenylverbindungen.

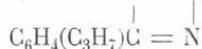
706.

Thiocuminamid: $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} [1]CS.NH_2 \\ [4]C_3H_7 \end{array} \right.$, entsteht ebenso wie Thiobenzamid (§. 489), mit dem es grosse Aehnlichkeit zeigt, wenn man Cumonitril in alkoholischem Ammoniak auflöst und die Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt; sehr bald setzen sich Nadeln ab, deren Menge durch Zusatz von Wasser noch vermehrt wird. Diese Krystalle sind schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Alkohol (Czumpelik¹⁾.

Durch Reduction mit Zink und Salzsäure wird das Thiocuminamid in das Cumylamin (§. 408) verwandelt (Czumpelik). Versetzt man eine Lösung von Thiocuminamid in Alkohol mit einer alkoholischen Jodlösung, so tritt Entfärbung ein unter gleichzeitiger Ausscheidung von Schwefel. Nach beendeter Reaction wird der Alkohol abdestillirt, es bleibt ein bräunliches Oel zurück, welches, mit Ammoniak gewaschen, nach längerem Umrühren zu einer weissen, amorphen Masse erstarrt. Nach einem mühsamen Reinigungs-



verfahren erhält man die neue Verbindung: $C_{20}H_{22}N_2S =$



die bei 45° schmilzt, in Wasser unlöslich ist, sich dagegen leicht in Aether, Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und concentrirter Schwefelsäure löst. Aus der Lösung in Schwefelsäure wird sie durch Wasser unverändert abgeschieden. Durch längeres Kochen mit concentrirter Kali- oder Natronlauge zerfällt die Schwefelverbindung in Schwefel und Cumonitril, welches unter Wasseraufnahme und Ammoniakbildung in Cuminsäure übergeht. Reducirt man die Schwefelverbindung mit Zink und Salzsäure, so bilden sich kleine Mengen eines festen Kohlenwasserstoffs; ein Körper mit basischen Eigenschaften wurde nicht beobachtet (Wanstrat²⁾).

Cumonitril: $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} [1]CN \\ [4]C_3H_7 \end{array} \right.$, wurde zuerst von Field³⁾ durch ener-

gische Destillation von cuminsaurem Ammonium dargestellt. Henry und de l'Escaille⁴⁾ erhitzten Cuminsäureamid mit Schwefelphosphor und führten es unter Schwefelwasserstoffentwicklung in das Nitril über. Nach einer

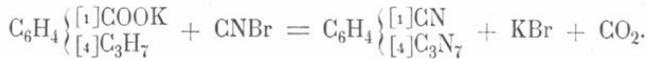
¹⁾ Berl. Ber. (1869) **2**, 185.

²⁾ Ibid. (1873) **6**, 332.

³⁾ Ann. Ch. (1848) **65**, 51.

⁴⁾ Berl. Ber. (1869) **2**, 494.

anderen allgemeinen Darstellungsmethode für Nitrile erhielt Letts¹⁾ das Cumonitril durch Erwärmen von Cuminsäure mit Schwefelcyankalium auf etwa 211°, bei welcher Temperatur die Umsetzung erfolgt. Dies so in guter Ausbeute gewonnene Nitril wird in derselben Art gereinigt, wie dies bei Benzonitril (§. 498) näher auseinandergesetzt ist. Nach Cahours²⁾ entsteht Cumonitril bei der Einwirkung von Bromcyan auf cuminsaures Kalium nach der Gleichung:



Ferner wurde das Auftreten von Cumonitril beim Kochen der aus Thiocuminamid und Jod erhaltenen Schwefelverbindung: $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{S}$, mit conc. Kali- oder Natronlauge beobachtet (Wanstrat³⁾. Cumoyl-benzolsulfamid und sein Silbersalz zersetzen sich bei raschem Erhitzen unter Bildung von Cumonitril (Gerhardt und Chiozza).

Eigenschaften. Das Cumonitril ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von angenehmem Geruch und brennendem Geschmack. Es löst sich wenig in Wasser, aber in allen Verhältnissen in Alkohol und Aether. Bei 14° besitzt es ein spec. Gew. von 0,765 und siedet unzersetzt bei 239° (Field). Erhitzt man Cumonitril mit Kalium und zieht das dunkler gewordene Oel mit Wasser aus, so lassen sich reichliche Mengen von Cyankalium nachweisen. Alkoholische Kalilauge führt nach mehrtägiger Einwirkung das Cumonitril in Cuminsäureamid über. Selbst siedende stärkste Salpetersäure wirkt nur langsam auf Cumonitril ein (Field). Salpeter-Schwefelsäure führt das Cumonitril in Nitrocumonitril über (Czumpelik⁴⁾. Mit Bromwasserstoff vereinigt es sich zu einer amorphen, glasartigen Masse (Henry und de l'Escaille). In alkoholischer Lösung mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff behandelt wird es zu Thiocuminamid (Czumpelik).

708. Substituirte Cuminsäuren.

Bromcuminsäure: $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br} \left\{ \begin{array}{l} [1]\text{COOH} \\ [4]\text{C}_3\text{H}_7 \end{array} \right.$. Nach der Methode von Peligot⁵⁾ erhielten Naquet und Louguine⁶⁾ durch Einwirkung von Bromdämpfen in der Kälte auf fein zerriebenes cuminsaures Silber neben Cuminsäure die eine der beiden Bromcuminsäuren. Identisch mit dieser Säure ist wohl das Einwirkungsproduct von Brom auf Cuminsäure, welches v. Gerichten⁷⁾ darstellte.

¹⁾ Berl. Ber. (1873) **6**, 674.

²⁾ Ann. Ch. (1858) **108**, 320; Ann. chim. phys. (1858) [3] **52**, 201.

³⁾ Berl. Ber. (1869) **2**, 185.

⁴⁾ Ibid. (1873) **6**, 332.

⁵⁾ Vergl. m-Brombenzoesäure §. 515.

⁶⁾ Compt. rend. (1866) **62**, 1031. Zeitschr. f. Ch. (1866) N. F. **2**, 333.

⁷⁾ Berl. Ber. (1878) **11**, 1719.

Die Bromcuminsäure ist fast unlöslich in siedendem Wasser und lässt sich daher durch Auskochen mit Wasser von unveränderter Cuminsäure trennen. Sie ist wenig löslich in kaltem, löslicher in heissem Alkohol und löst sich sehr leicht in Aether. Sie schmilzt nach Naquet und Louguinine bei 146°, nach v. Gerichten bei 151—152°. Durch Erhitzen mit Wasser auf 150° wird das Brom in der Bromcuminsäure nicht eliminirt.

Salze. Das Kaliumsalz ist in Wasser und in Alkohol löslich. Das Silbersalz ist ein weisser, in siedendem Alkohol leicht löslicher Niederschlag. Das Baryumsalz: $[C_{10}H_{10}BrO_2]_2Ba$, ist bei 100° getrocknet wasserfrei und krystallisirt in Blättern.

Nitrocuminsäuren.

709.

m-Nitrocuminsäure: $C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} [1]COOH \\ [3]NO_2 \\ [4]C_3H_7 \end{array} \right.$. Bereits Cahours und Ger-

hardt¹⁾ haben beobachtet, dass concentrirte rauchende Salpetersäure auf Cuminsäure einwirkt, das Einwirkungsproduct wurde alsdann von Cahours²⁾ als Mononitrocuminsäure charakterisirt, und ist offenbar identisch mit der später von v. Lippmann und W. Strecker³⁾ genauer beschriebenen m-Nitrocuminsäure. Letztere beiden Forscher erhielten die Nitrocuminsäure durch Oxydation von m-Nitrocuminol (§. 429) mittelst Kaliumdichromat und Schwefelsäure und wiesen die Identität dieser Säure mit dem directen Nitrirungsproduct der Cuminsäure nach.

Eigenschaften. Die durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigte Mononitrocuminsäure schmilzt bei 158°. Aus Salpetersäure wie aus Alkohol krystallisirt sie in mehrere Centimeter langen, schiefprismatischen Krystallen. Durch Reduction mit Schwefelwasserstoff in ammoniakalischer Lösung geht sie in die m-Amidocuminsäure über. Paternò und Fileti⁴⁾ fanden, dass aus Nitrocuminsäure im directen oder zerstreuten Tageslicht ein rother Körper entsteht, den sie durch 70—80stündiges Kochen einer dem directen Licht ausgesetzten Benzollösung der Nitrocuminsäure gewannen. Die abgeschiedene rothe Substanz schmilzt noch nicht bei 260°, beginnt aber sich bei dieser Temperatur zu zersetzen. Sie löst sich in Alkalien, zersetzt kohlen-saure Alkalien und bildet mit Ammoniak eine sehr schön rothe Lösung von grosser Färbekraft. Die Zusammensetzung des rothen Körpers scheint derjenigen der Nitrocuminsäure nahe zu kommen.

Salze. Das Silbersalz: $C_{10}H_{10}NO_4Ag$, und das Bleisalz: $(C_{10}H_{10}NO_4)_2Pb$, sind weisse, amorphe Niederschläge, welche mit der Zeit einen Stich ins Röthliche zeigen.

Von dem Aethyläther ist nur bekannt, dass er durch Schwefelammonium in den entsprechenden Aether der Amidosäure übergeführt wird (Cahours).

¹⁾ Ann. chim. phys. (1841) [3] 1, 73.

²⁾ Ibid. (1849) [3] 25, 36.

³⁾ Berl. Ber. (1879) 12, 77.

⁴⁾ Gazz. chim. ital. (1875) 5, 385.

Nitrocumonitril¹⁾: $C_6H_3(NO_2) \left\{ \begin{array}{l} [1]CN \\ [4]C_3H_7 \end{array} \right.$. Durch directe Nitrirung des Cumonitrils entsteht eine Verbindung, die sehr wahrscheinlich das der m-Nitrocuminsäure entsprechende Nitril ist. Da sowohl beim Nitriren von Cuminol als von Cuminsäure sich die Metaverbindungen bilden, ganz analog wie in Benzaldehyd und Benzoësäure die NO_2 -Gruppe unter denselben Bedingungen vorzugsweise in Meta-stellung geht, so wird sich Cumonitril dem Benzonitril, welches durch Salpetersäure in m-Nitro-benzonitril übergeht, analog verhalten und m-Nitro-cumonitril ergeben.

Darstellung. Man lässt Cumonitril tropfenweise unter Abkühlung in ein Gemenge von rauchender Salpeter-Schwefelsäure fließen und giesst die Lösung in kaltes Wasser, aus dem sich das Nitrocumonitril als schnell zu Boden sinkende Krystallmasse ausscheidet. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man den Nitrokörper rein.

Eigenschaften. Weisse, bei 71° schmelzende Krystalle, die in Alkohol und Aether sehr leicht löslich sind und sich durch Reduction mit Zink und Salzsäure in Amidocumonitril verwandeln.

Dinitrocuminsäure: $C_6H_2(NO_2)_2 \left\{ \begin{array}{l} [1]COOH \\ [4]C_3H_7 \end{array} \right.$. Einen Körper von der Zusammensetzung einer Dinitrocuminsäure erhielt Cahours²⁾ bei der Behandlung von Cuminsäure mit Salpeter-Schwefelsäure, allein Cahours giebt an, dass die von ihm auf diesem Wege gewonnene Substanz sich weder in der Kälte noch beim Erwärmen in Ammoniak, Kali- oder Natronlauge gelöst habe. Im Widerspruch mit diesen Beobachtungen fand Kraut³⁾, dass sowohl beim Behandeln von geschmolzener Cuminsäure mit Salpetersäure und Schwefelsäure, als beim Erhitzen eines Gemenges von Cuminsäure-phenyläther und Natronsalpeter mit Schwefelsäure eine in alkalischen Flüssigkeiten lösliche, mit Säuren wieder abscheidbare Dinitrocuminsäure sich bildet, die in hellgelben, triklinen Krystallen erhalten werden kann. Nach Lippmann und Strecker⁴⁾ schmilzt die Dinitrocuminsäure bei 220° . Boulet⁵⁾ hat durch Reduction mit Essigsäure und Eisenfeile aus Dinitrocuminsäure eine Diamidosäure dargestellt.

Salze und Aether. Das Silbersalz: $C_{10}H_9(NO_2)_2O_2Ag + H_2O$, bildet, aus siedendem Wasser umkrystallisirt, hellgelbe Nadeln, die sich in trockenem Zustande am Licht kaum verändern. Kalksalz: $[C_{10}H_9(NO_2)_2O_2]_2Ca$.

Der Aethyläther: $C_9H_9(NO_2)_2.COO.C_2H_5$, bildet, durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, fast farblose, zusammengehäufte, bei $77,5^\circ$ schmelzende Nadeln (Kraut).

¹⁾ Czumpelik, Berl. Ber. (1869) **2**, 183.

²⁾ Ann. chim. phys. (1849) [3] **25**, 37.

³⁾ Ch. C. (1859) 84, 85.

⁴⁾ Berl. Ber. (1879) **12**, 78. Wien. Ber. (1849) **78**, II, 573.

⁵⁾ Ch. C. (1856) 783. Compt. rend. (1856) **43**, 399.

Dinitrocuminsäureamid entsteht aus dem Aethyläther durch Behandeln mit Ammoniak und krystallisirt leicht in dicken, gelben, in Alkohol löslichen Säulen (Kraut).

m-Amidocuminsäure: $C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} [1]COOH \\ [3]NH_2 \\ [4]C_3H_7 \end{array} \right.$. Die Reduction des Nitri- 710.

rungsproductes der Cuminsäure mit Essigsäure und Eisenfeile führte bereits Boulet¹⁾ aus. Später erhielt Cahours²⁾ aus Mononitrocuminsäure (vergl. §. 709) eine Monoamidocuminsäure, die wahrscheinlich m-Amidocuminsäure war. Schmelzpunkte finden sich weder bei der Nitro- noch bei der Amidocuminsäure von Cahours angegeben; er bereitete die Amidosäure durch Behandlung von nitrocuminsäurem Ammonium mit Schwefelwasserstoff und beschrieb mehrere Doppelsalze derselben, sowie eine Oxycuminsäure. Fileti und Paternò³⁾ behaupten, dass bei der Reduction der Nitrocuminsäure zwei isomere Amidocuminsäuren (Schmp. 104°,4 und 129°) entstehen, eine Ansicht, der v. Lippmann und Lange⁴⁾ widersprechen; nach ihnen ist die bei 104° schmelzende Amidosäure mit einer geringen Menge eines Oeles verunreinigt. Wird sie durch Kochen mit viel Wasser gereinigt, so steigt der Schmelzpunkt auf 129°. Das salzsaure Salz der m-Amidocuminsäure entsteht bei der Reduction der Nitrosäure mit Zinn und Salzsäure (Lippmann und W. Strecker⁵⁾).

Mit Eisenchlorid giebt das salzsaure Salz eine violett bräunliche Fällung. Durch Erhitzen mit Jodäthyl entsteht das jodwasserstoffsäure Salz einer noch wenig untersuchten Aethylamidocuminsäure. Destillirt man die Amidosäure über Aetzbaryt oder über Kalistückchen, so entsteht o-Cumidin. Behandelt man die Lösung des salzsauren oder salpetersauren Salzes der Amidosäure mit Stickoxyd, so entsteht als Hauptproduct eine Oxycuminsäure (Schmp. 140°), welche identisch ist mit der aus Thymol mittelst Kalihydrat gebildeten Thymo-oxycuminsäure. Durch diese beiden Bildungsweisen der bei 140° schmelzenden Oxycuminsäure wird nicht nur die Constitution dieser Säure selbst, sondern auch die der entsprechenden Nitro- und Amidocuminsäure festgestellt, was bei der m-Oxycuminsäure genauer auseinandergesetzt werden wird. Griess⁶⁾ erhielt aus Amidocuminsäure mit salpetriger Säure eine Diazoamidocuminsäure, die im Anschluss an die m-Amidocuminsäure abzuhandeln ist. Mit Furfurol vereinigt sich die Amidocuminsäure direct zu einer aus kleinen rothen Nadeln bestehenden Verbindung (H. Schiff⁷⁾). Versetzt man eine Lösung von Helicin in Natronlauge mit einer wässrigen Lösung von salzsaurer Amidocuminsäure (im Verhältniss gleicher Molecüle), so scheidet

¹⁾ Compt. rend. (1856) **43**, 399.

²⁾ Ann. chim. phys. (1858) [3] **53**, 334. Ann. Ch. (1857) **103**, 88; (1858) **107**, 150; (1859) **109**, 18. Compt. rend. (1857) **44**, 567; (1858) **46**, 1044.

³⁾ Berl. Ber. (1874) **7**, 81 Corr. Gazz. chim. ital. (1875) **5**, 383.

⁴⁾ Berl. Ber. (1880) **13**, 1661.

⁵⁾ Ibid (1879) **12**, 76.

⁶⁾ Ann. Ch. (1860) **113**, 336; (1861) **117**, 62.

⁷⁾ Ibid. (1880) **201**, 367. Gazz. chim. ital. (1880) **10**, 71.

sich die Verbindung: $C_{13}H_{16}O_7 \cdot C_{10}H_{13}NO_2$, in farblosen Krystallen aus (H. Schiff¹⁾.

Salze und Aether. Das salzsaure Salz: $C_{10}H_{11}O_2NH_2 \cdot HCl$, löst sich nicht leicht in Wasser, aus verdünntem Alkohol krystallisiert es in feinen, glänzenden Prismen. Das Platindoppelsalz: $[C_{10}H_{11}O_2NH_2 \cdot HCl]_2 \cdot PtCl_4$, bildet rothe, das Sulfat: $[C_{10}H_{11}O_2NH_2]_2 \cdot SO_4H_2$, weisse, feine, atlasglänzende Nadeln (Cahours). Das Silbersalz: $C_{10}H_{12}NO_2Ag$, ist ein weisser, flockiger Niederschlag. Das Zinksalz: $[C_{10}H_{12}NO_2]_2Zn + 3H_2O$, krystallisirt aus heissem Wasser in bräunlichen Nadeln (v. Lippmann und Lange).

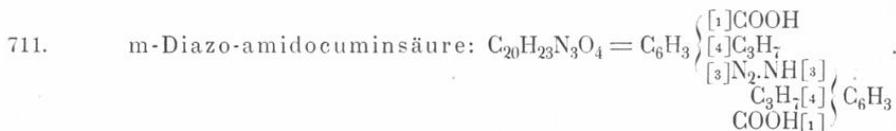
Der Aethyläther: $C_9H_{12}N \cdot COO \cdot C_2H_5$, entsteht aus dem Aether der entsprechenden Nitrosäure durch Reduction der alkoholischen Lösung des letzteren mittelst Schwefelammonium. Er bildet ein schweres Oel (Cahours).

Amidocumonitril²⁾: $C_6H_3(NH_2) \left\{ \begin{matrix} [1]N \\ [4]C_3H_7 \end{matrix} \right.$. Wahrscheinlich ist diese Base das der m-Amidocuminsäure entsprechende Nitril, da sie durch Reduction der alkoholischen Lösung des bei directer Nitrirung des Cumonitrils entstehenden Nitro-cumonitrils (§. 709) mit Zink und Salzsäure erhalten wird.

Wenn die Reduction des Nitro-cumonitrils vollendet ist, so wird die Flüssigkeit vom Zink abfiltrirt, mit starker Natronlauge versetzt und die sich abscheidende alkoholische Schicht, die die Base enthält, abgehoben. Man destillirt den Alkohol ab, versetzt mit Wasser und extrahirt mit Aether. Aus der ätherischen Lösung gewinnt man die Base als bald erstarrendes Oel.

In Wasser ist die Base schwer löslich, aus der Lösung krystallisirt sie in grossen Nadeln, leicht löst sie sich dagegen in Alkohol und Aether. Der Schmp. des Amidocumonitrils liegt bei 45°, der Sdep. bei etwa 305°.

Salze. Mit Säuren liefert die Base sehr gut krystallisirbare, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Salze. Das Chlorhydrat krystallisirt in farblosen, sechsseitigen Tafeln. Das Nitrat setzt sich in sternförmig krystallisirten Nadeln ab. Das Sulfat schießt in langen, büschelförmig aneinander gereihten Nadeln an. Zur Feststellung der Formel der Base wurde das gut krystallisirte Platinchlorid-Doppelsalz: $[C_{10}H_{12}N_2 \cdot HCl]_2 \cdot PtCl_4$, benutzt.



Diese der Diazoamidobenzoësäure (§. 598) analoge Verbindung erhielt Griess³⁾ beim Einleiten von salpetriger Säure, unter sorgfältiger Vermeidung eines Ueberschusses, in eine mit Eis gekühlte, alkoholische Lösung von m-Amidocuminsäure. Sie krystallisirt in gelben, mikroskopischen Prismen oder Blättchen, ist beinahe unlöslich in kaltem Alkohol, ganz unlöslich in Wasser und sehr unbeständig.

¹⁾ Berl. Ber. (1879) **12**, 2033. Gazz. chim. ital. (1880) **10**, 471.

²⁾ Czumpelik, Berl. Ber. (1869) **2**, 183.

³⁾ Ann. Ch. (1860) **113**, 336; (1861) **117**, 62.

Salze. Das Baryumsalz bildet nach dem Trocknen ein gelblich weisses, amorphes Pulver, das Silbersalz eine gelbe, amorphe Masse.

Methylphenyl-propionsäuren: $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} C_2H_4COOH \\ CH_3 \end{array} \right.$ 712.

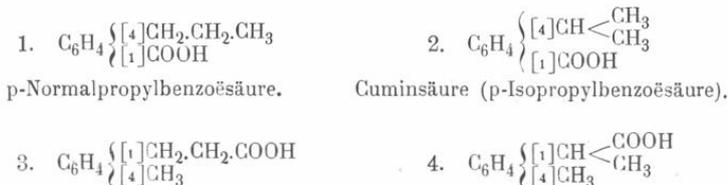
Die Theorie lässt zwei Arten von Methylphenyl-propionsäuren voraussehen:

β -Methylphenyl-propionsäuren, Methylhydrozimmtsäuren: $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} CH_2CH_2COOH \\ CH_3 \end{array} \right.$

α -Methylphenyl-propionsäuren, Methylhydratropasäuren: $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} CH \left\langle \begin{array}{l} COOH \\ CH_3 \end{array} \right. \\ CH_3 \end{array} \right.$

Von jeder Art sind drei stellungsisomere Modificationen möglich. Mit Sicherheit ist bis jetzt keine derartige Verbindung bekannt, wohl aber spricht Manches dafür, dass in einer Substanz, die v. Gerichten darstellte, die p-Methylhydrozimmtsäure vorliegen könnte.

Bei der Oxydation des aus Thymol mit Phosphorpentachlorid gewonnenen β -Chlorcymols erhielt v. Gerichten¹⁾ eine Säure, die als Chlorsubstitutionsproduct der bei der Reduction aus ihr entstehenden chlorfreien Säure aufgefasst werden muss. Da das β -Chlorcymol bei der Reduction in Cymol übergeht²⁾ und andererseits durch Erhitzen von Thymol mit Phosphorsäureanhydrid das der m-Oxybenzoesäure entsprechende m-Kresol³⁾ entsteht, so ist die chlorfreie Säure als Paraderivat des Benzols anzusehen und in der gechlorten Säure befindet sich das Chlor neben der längeren Seitenkette. Im Thymol ist eine Methyl- und eine Propylgruppe vorhanden, ob letztere Normal- oder Isopropyl ist, kann nicht mit voller Sicherheit entschieden werden, jedenfalls stehen die beiden Atomcomplexe zueinander in Parastellung und folgende vier Säuren sind bei der Betrachtung zu berücksichtigen:



Man hat also, da die Formeln 1 und 2 bereits durch die bekannten, im Vorhergehenden beschriebenen Substanzen in Anspruch genommen sind, nur die Wahl zwischen 3 und 4, d. h. man muss annehmen, dass die Säure eine Propyl- oder Isopropyl-Gruppe enthält, bei welcher eine CH_3 - in die $COOH$ -Gruppe umgewandelt wurde. Dies widerspricht den neueren Erfahrungen über die Oxydation der aromatischen Kohlenwasserstoffe und ihrer Substitutionsproducte, indem nach Friedel bei längeren Seitenketten, wenn sie normal sind, der Sauerstoff nicht am

¹⁾ Berl. Ber. (1877) **10**, 1249; (1878) **11**, 365, 1719.

²⁾ Engelhardt und Latschinoff, Zeitschr. f. Ch. (1869) N. F. **5**, 616.

³⁾ Carstanjen, J. pr. Ch. (1871) N. F. **3**, 64.

end-, sondern an einem mittelständigen Kohlenstoffatom zuerst angreift, während nach den Versuchen von R. Meyer bei einer Isopropylseitenkette das tertiäre Kohlenstoffatom am leichtesten Oxydation erfährt. Nach v. Gerichten verläuft beim β -Chloreymol die Oxydation desshalb anders, weil durch den schützenden Einfluss des neben der Propylkette stehenden Chlors die Propyl-Gruppe möglichst erhalten bleibt. Die Formel 4 zieht v. Gerichten nicht in Betracht; zu Gunsten der Formel 3 führt er folgende Schmelzpunktregelmässigkeiten an:

Benzoësäure 121° Schmp. } Diff. 74°. p-Toluylsäure 177° Schmp. }
 Hydrozimmtsäure 47° » } Säure v. Gerichten 103° » } Diff. 74°.

p-Methylhydrozimmtsäure, β -p-Methylphenylpropionsäure:
 $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} [1]CH_2.CH_2.COOH \\ [4]CH_3 \end{array} \right.$, entsteht bei der Reduction der im Anschluss an sie zu besprechenden gechlorten Säure, dem Oxydationsproduct des β -Chloreymol, mit Natriumamalgam. Von dieser Säure ist kaum mehr bekannt als ihr bei 103° liegender Schmelzpunkt, demzufolge sie, ihre Reinheit vorausgesetzt, weder mit Cuminsäure (Schmp. 118°) noch mit Normalpropylbenzoësäure (Schmp. 140°) identisch ist (v. Gerichten¹⁾.

p-Methyl-o-chlor-hydrozimmtsäure, β -p-Methyl-o-chlor-phenylpropionsäure: $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} [1]CH_2.CH_2.COOH \\ [2]Cl \\ [4]CH_3 \end{array} \right.$. Kocht man während 8—14 Tagen β -Chloreymol (Sdep. 208—210°) mit Salpetersäure (spec. Gew. 1,24), so scheidet sich die p-Methyl-o-chlor-hydrozimmtsäure in geringer Menge ab. Aus ihrem durch Umkrystallisiren gereinigten Baryumsalz ausgefällt und aus verdünntem Alkohol krystallisirt, stellt die Säure lange, bei 122—123° schmelzende Nadeln dar. Beim Behandeln mit Natriumamalgam geht sie in die chlorfreie p-Methyl-hydrozimmtsäure über (v. Gerichten²⁾.

Das Baryumsalz: $(C_{10}H_{11}ClO_2)_2Ba + 3H_2O$, krystallisirt aus wenig concentrirter Lösung in perlmutterglänzenden, zu grossen Drusen zusammengewachsenen Blättchen (v. Gerichten).

Methylbenzylelessigsäure.

713. β -Phenylisobuttersäure, Methylbenzylelessigsäure, α -Benzylpropionsäure, β -Phenyl- α -methylpropionsäure: $C_6H_5.CH_2 > \begin{array}{l} CH_2 \\ CH_3 \end{array} CH.COOH$, ist von Conrad und Bischoff³⁾ aus der mit der Zimmtsäure homologen Phenylcrotonsäure, der α -Methyl- β -phenyl-acrylsäure (Schmp. 78°, Sdep. 288°) durch Wasserstoffaddition mittelst Natriumamalgam und verdünntem Alkohol erhalten worden. Ausserdem bildet sich die Methylbenzylelessigsäure nach drei synthetischen Reactionen, deren Analoga bei der nächst niederen homologen

¹⁾ Berl. Ber. (1878) **11**, 1719.

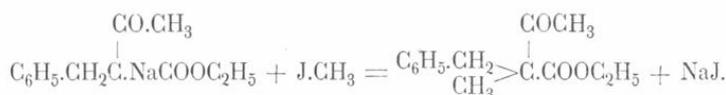
²⁾ Ibid. (1877) **10**, 1249; (1878) **11**, 365.

³⁾ Ibid. (1880) **13**, 598. Ann. Ch. (1880) **204**, 195.

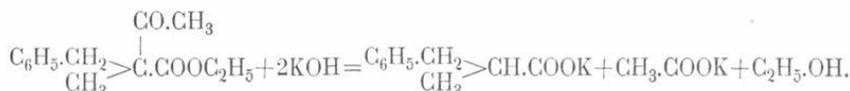
Säure, der Benzylessigsäure oder Hydrozimmtsäure (§. 676), ausführlicher besprochen wurden.

a) Aus dem Propionsäurebenzyläther (§. 385) entsteht durch Behandlung mit Natrium, neben der oben erwähnten Phenylcrotonsäure, der Benzyläther der α -Benzylpropionsäure (Conrad und Hodgkinson¹⁾), aus dem jedoch die freie Säure selbst nicht dargestellt ist.

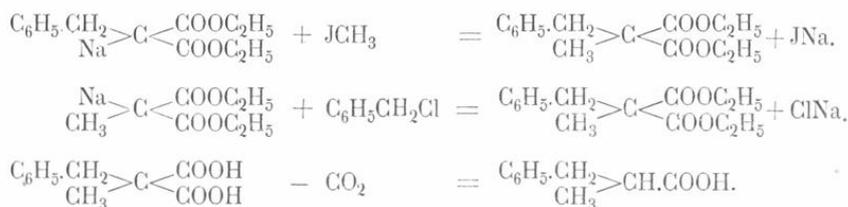
b) Aus dem Acetessigäther lässt sich, wie bei der Benzylessigsäure (§. 676) bereits erwähnt wurde, der Benzylacetessigäther gewinnen, der sich, nach Conrad²⁾, mit Natriumäthylat und Jodmethyl in den bei 287° siedenden Methylbenzylacetessigäther umsetzt:



Zersetzt man den Methylbenzylacetessigäther mit höchst concentrirter Kalilauge, so entsteht das Kaliumsalz der Methylbenzylessigsäure:



c) Von dem Malonsäureäther führen zwei Wege zu dem Methylbenzylmalonsäureäther. Man kann entweder zunächst Benzylnatriummalonsäureäther (vergl. §. 676) darstellen und diesen mit Jodmethyl in Methylbenzylmalonsäureäther überführen oder man kann letzteren aus Methylnatriummalonsäureäther und Benzylchlorür gewinnen. Die freie Methylbenzylmalonsäure zerfällt beim Erhitzen in Kohlensäure und Methylbenzylessigsäure (Conrad und Bischoff³⁾).



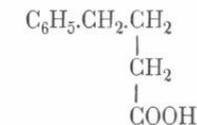
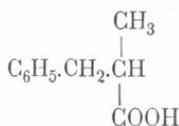
Nach diesen drei Synthesen entsteht dieselbe Benzylpropionsäure, die nach ihrer Bildung aus Methylbenzylacetessigäther und aus Methylmalonsäure unstreitig die α -Benzylpropionsäure oder Methylbenzylessigsäure ist. Dies ist insofern wichtig, als hierdurch ein tieferer Einblick in den Reactionsmechanismus ermöglicht wird, nach welchem Natrium auf die Benzyläther der Säuren der Essigsäurereihe einwirkt. Die aus dem Propionsäurebenzyläther mit

¹⁾ Ann. Ch. (1878) **193**, 313.

²⁾ Berl. Ber. (1878) **11**, 1057. Conrad und Bischoff, Ann. Ch. (1880) **204**, 179.

³⁾ Berl. Ber. (1880) **13**, 598. Ann. Ch. (1880) **204**, 178.

Natrium erhaltene Benzylpropionsäure hätte entweder die α - oder die β -Säure sein können:

 β -Benzylpropionsäure, α -Benzylpropionsäure,

entweder konnte der Benzylrest ein Wasserstoffatom in der endständigen CH_3 -Gruppe oder in der unmittelbar neben der COOH -Gruppe befindlichen mittelständigen CH_2 -Gruppe ersetzen. Da letzteres der Fall ist, so lässt sich der Reactionsverlauf ganz allgemein folgendermassen formuliren: Bei der Einwirkung von Natrium auf die Benzyläther von Säuren der Essigsäurereihe tritt der Benzylrest an die Stelle eines derjenigen Wasserstoffatome, welche an dem mit der Carboxylgruppe unmittelbar verbundenen Kohlenstoffatom stehen.

Darstellung. Aus dem Methylbenzylacetessigäther erhielt Conrad durch sechsständiges Erhitzen mit höchst concentrirter, wässriger Kalilauge neben einer ganz geringen Menge Keton das Kaliumsalz der Methylbenzyllessigsäure. Die wässrige, durch Ausschütteln mit Aether von Keton und unverändertem Methylbenzylacetessigäther befreite Lösung wurde mit Schwefelsäure angesäuert und die mit Aether extrahirte Methylbenzyllessigsäure fractionirt.

Eigenschaften. Die reine Säure schmilzt bei 37° , erstarrt zu weissen Krystallwarzen und siedet unzersetzt bei 272° . In 100 ccm Wasser bei 15° lösen sich 0,3 grm Säure.

Salze und Aether. Das Silbersalz: $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Ag}$, ist ein weisser Niederschlag; 0,25 grm lösen sich in 100 grm Wasser bei 20° . Die Ammoniumsalzlösung giebt mit Chlorbaryum, Chlorcalcium, Magnesiumsulfat, Mangansulfat keine Fällung; mit Kobalt- und Nickelsalz nur einen schwachen Niederschlag. Zinksulfat erzeugt in der Ammoniaksalzlösung einen weissen, flockigen Niederschlag, in dem nach einigem Stehen sich prismatische Krystalle gebildet hatten. Der Niederschlag ist im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich. Mit Kupfersulfat: grüner, flockiger, mit Quecksilbernitrat: weisser, krystallinischer Niederschlag; mit Bleiacetat und Ferrichlorid: pflasterartige Niederschläge. Aluminiumsulfat liefert eine weisse, krystallinische Fällung.

Methylbenzyllessigsäure-benzyläther, Methylhydrocinnameln:
 $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2 > \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, ist durch zehnstündiges Erhitzen einer alkoholischen Lösung von methylbenzyllessigsäurem Kalium und Benzylchlorür erhalten worden und bildet sich bei der Einwirkung von Natrium auf den später abzuhandelnden Methylbenzylacetessigäther. Er ist eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, die bei 320 — 325° siedet, bei $16^\circ,5$ das spec. Gew. 1,046 besitzt, mit Wasser von derselben Temperatur verglichen, und der Verseifung mit Alkalien einen starken Widerstand entgegensetzt. * Bei der Einwirkung von Natrium auf diesen Aether entstehen Toluol und Phenylcrotonsäure.

Säuren: $C_{11}H_{14}O_2$.

714.

Von der ungemein grossen Anzahl von isomeren Säuren, welche die Theorie für die Formel: $C_{11}H_{14}O_2$, voraussieht, sind erst 6 bekannt geworden, eine von diesen bis jetzt nur in Form ihres Benzyläthers. Die 6 Säuren sind:

- 1) Diäthylbenzoësäure = $C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} COOH \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{array} \right.$
- 2) Methylpropylbenzoësäure = $C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} [1]COOH \\ [3]C_3H_7 \\ [6]CH_3 \end{array} \right.$
(Cymolcarbonsäure)
- 3) p-Propylphenylessigsäure = $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} [1]CH_2CO_2H \\ [4]C_3H_7 \end{array} \right.$
(Homocuminsäure)
- 4) Normale Phenylvaleriansäure = $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.COOH$.
- 5) β -Phenyl- α -äthylpropionsäure = $C_6H_5.CH_2.CH(C_2H_5).COOH$.
- 6) Dimethyl-benzylessigsäure-benzyläther . = $C_6H_5.CH_2C(CH_3)_2.CO_2CH_2.C_6H_5$.

Diäthylbenzoësäure: $C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} COOH \\ (C_2H_5)_2 \end{array} \right.$. Die Bildung einer solchen 715.

Säure beobachtete Zagoumenny¹⁾ neben benzoësaurem Kalium und Wasserstoff beim behutsamen Erhitzen bis auf 210° von 2 Theilen Diäthylcarbocuminsäure gemischt mit 1 Theil pulverförmigem Aetzkali. Die wässrige Lösung der Schmelze wird mit Essigsäure gefällt und das abgeschiedene Oel in Ammoniak gelöst. Aus der ammoniakalischen Lösung scheidet sich unter Entweichen von Ammoniak die Säure abermals als Oel ab.

Die Diäthylbenzoësäure ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Das Silbersalz: $C_{11}H_{13}O_2Ag$, krystallisirt beim Abkühlen der heissen wässrigen Lösung in farblosen Blättchen.

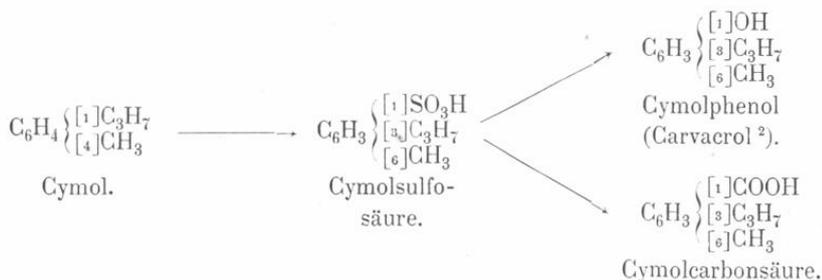
Cymolcarbonsäure, Methylpropylbenzoësäure: $C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} [1]COOH \\ [3]C_3H_7 \\ [6]CH_3 \end{array} \right.$. 716.

Bei der Destillation von trockenem cymulsulfosaurem Natrium mit dem gleichen Gewicht Cyankalium erhält man ein braunes, auf Wasser schwimmendes Oel, dessen bei 200—280° siedender Theil jedenfalls ein Nitril enthält. Letzteres wurde nicht isolirt, sondern die Reactionsmasse mit alkoholischem Kali behandelt, was zu dem Amid der Säure führte (Paternò und Fileti²⁾). Der weiteren Einwirkung des alkoholischen Kalis widerstand das Amid. Um es in die Säure überzuführen, muss es kurze Zeit mit Kalihydrat geschmolzen werden. Die Schmelze wird in Wasser gelöst, die Lösung filtrirt, mit Salz-

¹⁾ Ann. Ch. (1877) 184, 172.

²⁾ Gazz. chim. ital. (1875) 5, 30.

säure angesäuert und die Säure mit Aether ausgeschüttelt. Glatter erhält man die Säure, wenn man das Amid mit concentrirter Salzsäure auf 180° erhitzt (Paternò und Spica¹⁾). Die so gewonnene, ölförmige Substanz erstarrt allmählich. Die Cymolcarbonsäure schmilzt bei 63°. Versuche, die Cymolcarbonsäure durch Schmelzen von cymolsulfosaurem Natrium mit Natriumformiat oder durch Einwirkung von Natrium und Kohlensäure auf Bromcymol zu erhalten, waren erfolglos. Die Constitution der Cymolcarbonsäure ist die durch die obige Formel ausgesprochene, vorausgesetzt, dass bei der Einwirkung des Cyankaliums keine intramoleculare Atomverschiebung stattgefunden hat. Die Cymolcarbonsäure entspricht also dem Cymophenol, welches aus derselben Cymolsulfosäure entsteht.



Ob die Propylseitenkette Normal- oder Iso-propyl ist, kann vorläufig nicht mit voller Sicherheit entschieden werden, da sich selbstverständlich bei allen Derivaten des Cymols, in denen die unveränderte Propylgruppe des ursprünglichen Kohlenwasserstoffs enthalten ist, dieselben Zweifel in Beziehung auf die Natur der Propylkette geltend machen müssen, wie bei dem Cymol selbst (vergl. §§. 408 und 699).

Cymolcarbonsäureamid: $\text{C}_6\text{H}_3 \left\{ \begin{array}{l} [1]\text{CONH}_2 \\ [3]\text{C}_3\text{H}_7 \\ [6]\text{CH}_3 \end{array} \right.$, bildet, aus heissem

Wasser krystallisirt, leichte, weisse, bei 138—139° schmelzende Nadeln. Es ist sehr wenig löslich in kaltem, mehr in heissem Wasser, aber sehr löslich in Alkohol, Aether und Chloroform. Bildung und Zersetzung sind bei der Cymolcarbonsäure selbst besprochen.

717. Homocuminsäure, p-Propylphenylelessigsäure: $\text{C}_6\text{H}_4 \left\{ \begin{array}{l} [1]\text{CH}_2\text{COOH} \\ [4]\text{C}_3\text{H}_7 \end{array} \right.$, wurde von Rossi³⁾ aus dem Cuminalkohol dargestellt. Der Cuminalkohol wurde in Cumylchlorid übergeführt, das Cumylchlorid in geschlossenen Röhren mit einem Ueberschuss von Cyankalium und Alkohol 24 Stunden auf 100° erhitzt, hierauf vom Bromkalium abfiltrirt, der Alkohol grösstentheils

¹⁾ Gazz. chim. ital. (1879) 9, 400.

²⁾ Bechler, J. pr. Ch. (1874) N. F. 8, 182.

³⁾ Compt. rend. (1861) 52, 404.

abdestillirt, der Rückstand mit Wasser versetzt und mit Aether extrahirt. Nach dem Verdampfen des Aethers blieb ein braunes Oel zurück, welches, ohne dass man versucht hätte, das in ihm enthaltene Nitril in reinem Zustand zu gewinnen, direct mit concentrirter Kalilauge so lange gekocht wurde, bis alles Oel verschwunden war. Aus der so erhaltenen Lösung wird durch Salzsäure die Homocuminsäure ausgefällt. Durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt, stellt die Homocuminsäure kleine, bei 52° schmelzende Nadeln dar, die unzersetzt destilliren.

Salze. Das Kaliumsalz ist eine in Alkohol lösliche, zerfliessliche Masse. Das in Wasser ziemlich lösliche Baryumsalz krystallisirt in Nadeln. Das Calciumsalz bildet zu Gruppen vereinigte Nadeln; das Magnesiumsalz perlmutterartige Schuppen. Das Bleisalz scheidet sich aus siedendem Wasser in kleinen, krystallinischen Flocken, das Queksilbersalz in feinen Nadeln ab. Das Kupfersalz ist fast ganz unlöslich in Wasser, aber löslich in Ammoniak. Das Silbersalz: $C_{11}H_{13}O_2Ag$, ist sehr wenig in kaltem, etwas mehr in siedendem Wasser löslich, aus dem es beim Erkalten in weissen, sehr feinen Nadeln krystallisirt.

Die Constitution der Homocuminsäure ist soweit aufgeklärt als die der Cuminsäure. Da sie aus Cuminalkohol durch glatte Reactionen entsteht, kann man sie aus demselben Grunde als Para-propylphenyl-essigsäure bezeichnen, aus dem man die Cuminsäure selbst Para-propylphenyl-ameisensäure nennt. In Beziehung auf die Propylseitenkette gilt selbstverständlich dasselbe wie für die Cuminsäure (vergl. Cuminalkohol §§. 408 und 699).

Normale Phenylvaleriansäure: $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.COOH$. 718.
Zur Darstellung dieser Säure erhitzte Baeyer¹⁾ die von Perkin als Hydrocinnamylacrylsäure bezeichnete Säure mit dem 15fachen Gewicht einer Lösung von Jodwasserstoff in Eisessig während 6 Stunden auf 160°. Auf Zusatz von Wasser und schwefliger Säure (zur Wegnahme von Jod) scheidet sich die neue Säure als ein bald erstarrendes Oel ab, und aus der Flüssigkeit krystallisirt beim Stehen noch ein beträchtlicher Theil aus. Zur Reinigung wird sie aus Petroleumäther umkrystallisirt, sie schmilzt bei 58—59°, löst sich nur schwer in heissem Wasser, aus welchem sie beim Erkalten in rhombischen Blättern auskrystallisirt. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist sie leicht löslich.

Beim Nitriren mit rauchender Salpetersäure giebt die normale Phenylvaleriansäure sowohl in der Kälte als bei 100° ein schwer erstarrendes Nitroproduct. Bei der Reduction dieses Nitroproductes entsteht ein rothes Oel, welches vollkommen in Säuren und in verdünnter Sodalösung in der Kälte löslich ist. Hierdurch unterscheidet sich die normale Phenylvaleriansäure charakteristisch von der mit ihr isomeren gleich zu beschreibenden Aethylhydrozimmtsäure (Phenyl-äthyl-propionsäure), die unter denselben Bedingungen Aethylhydrocarbostyryl liefert.

Die Constitution der normalen Phenylvaleriansäure ist dadurch gegeben,

¹⁾ Berl. Ber. (1880) 13, 122.

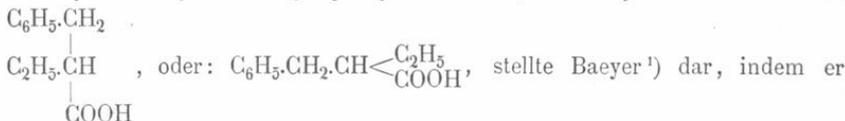
dass die Constitution der später abzuhandelnden Cinnamenyl-acrylsäure durch die Bildung der letzteren Säure festgestellt wird (vergl. diese).



Salze der normalen Phenylvaleriansäure. Das Baryumsalz ist schwer löslich, das Silbersalz unlöslich.

Die aus Hydrocinnamenyl-acrylsäure durch Addition von Bromwasserstoff und freiem Brom entstehenden Körper sind Substitutionsproducte der normalen Phenylvaleriansäure, sie werden erst später abgehandelt im Anschluss an diejenigen aromatischen Substanzen, deren eine längere Seitenkette gleichzeitig an mehreren Kohlenstoffatomen Veränderungen erlitten hat.

719. β -Phenyl- α -äthyl-propionsäure, Benzylbuttersäure:



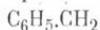
α -Äthyl- β -phenyl-acrylsäure (Phenylangelikasäure) mit dem 5–10fachen Gewicht Wasser übergoss und etwas mehr als die berechnete Menge Natriumamalgam allmählich zufügte. Die durch eine Säure in Freiheit gesetzte ölförmige α -Äthyl- β -phenylpropionsäure wird mit Aether aufgenommen und hinterbleibt nach dem Verdunsten des Aethers als farblose, dickflüssige, bei 272° ohne Zersetzung siedende Masse, die selbst in einer Kältemischung nicht erstarrt. Beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure liefert sie ein ölförmiges Nitroproduct.

Die für die Säure aufgestellte Constitutionsformel fusst auf der Ueberführung der α -Äthyl- β -phenylpropionsäure in einen dem Hydrocarbostyryl entsprechenden Körper, der als Äthyl-hydrocarbostyryl angesehen werden kann, sowie auf der Annahme, dass der mit der Perkin'schen Reaction erhaltenen, später zu beschreibenden Phenylangelikasäure die Formel: $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH} \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}.\text{COOH} \end{array}$, zukommt, d. h. dass der Benzylrest des Benzaldehyds die zwei Wasserstoffe des unmittelbar an der COOH-Gruppe stehenden Kohlenstoffatoms der zur Reaction verwendeten normalen Buttersäure ersetzte.

Salze. Das Silbersalz: $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}_2.\text{CH} \begin{array}{l} \text{COOAg} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$, ist ein weisser, käsiger, sehr lichtbeständiger Körper. Das Barytsalz ist in Wasser leicht löslich und trocknet beim Verdunsten der Lösung zu einem Firniss ein.

¹⁾ Berl. Ber. (1880) 13, 118.

β -Phenyl- α -äthyl-propionsäure-benzyläther, Benzyl-normal-



buttersäure-benzyläther: $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{CH}$, bildet sich nach Conrad und



Hodgkinson¹⁾, wenn man einen Theil Natrium bei 130° in der 15—18fachen Menge von Benzylbutyrat (§. 385) auflöst. Nach vollendeter Reaction wird die dickflüssige, braungefärbte Masse mit dem 6fachen Vol. Wasser geschüttelt und das ausgeschiedene Oel fractionirt. Der Benzyl-buttersäure-benzyläther siedet bei 330—340° und besitzt bei 17°,5 das spec. Gewicht von 1,027. Als Nebenproducte werden Toluol und Phenylangelikasäure (Schmp. 82°) erhalten, Substanzen, die nach den bei den Benzyläthern der niederen homologen Säuren gesammelten Erfahrungen offenbar durch weitere Einwirkung von Natrium auf erst gebildeten β -Phenyl- α -äthyl-propionsäure-benzyläther entstanden sind. Aus diesem Benzyläther, welcher der Verseifung durch Alkalien einen hartnäckigen Widerstand leistet, ist die freie Säure noch nicht abgeschieden worden. Trotzdem ist man berechtigt, den eben beschriebenen Benzyläther als Aether der β -Phenyl α -äthyl-propionsäure aufzufassen, da sowohl seine Bildungsweise als die der Reaction, welcher die freie Säure ihre Entstehung verdankt, nach den bei der Methylbenzoylessigsäure (§. 713) abgehandelten Gründen die oben gebrauchten Formeln befürworten.

Aethylhydrocarbostyryl²⁾: $\text{C}_6\text{H}_4 \left\{ \begin{array}{l} [1] \text{CH}_2\cdot\text{CH} \\ [2] \text{NH} \end{array} \right. \begin{array}{l} < \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CO} \end{array}$. Dieser Körper

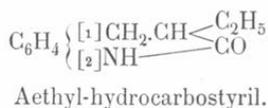
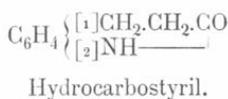
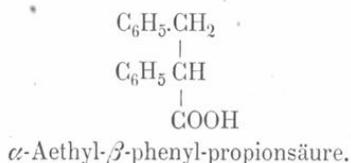
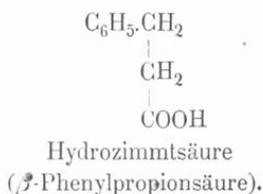
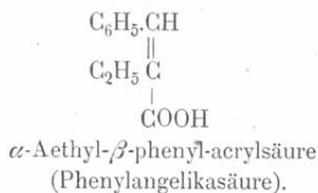
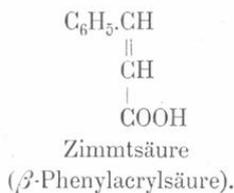
entsteht beim Reduciren des rohen Nitroproductes der α -Aethyl- β -phenyl-propionsäure. Man trägt kleine Mengen (4—5 grm) α -Aethyl- β -phenyl-propionsäure in die 4fache Menge rauchender Salpetersäure unter Abkühlen portionenweise ein, fällt das gebildete Nitroproduct mit Wasser und reducirt es, nachdem es mit Wasser ausgewaschen ist, direct mit Zinn und Salzsäure. Das Zinn wird nach beendigter Reaction aus der verdünnten Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff entfernt, heiss abfiltrirt und der Niederschlag mit Wasser ausgekocht, aus dem beim Erkalten sich das Aethylhydrocarbostyryl allmählich ausscheidet. Schneller gelangt man zum Ziel durch Extrahiren mit Aether und Behandeln des Extractes mit kochender, verdünnter Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaction. Der ölige Rückstand erstarrt beim Erkalten und besteht aus der reinen Substanz.

Eigenschaften. Das Aethylhydrocarbostyryl ist in Alkohol, Aether und Benzol leicht, in Ligroin sehr schwer löslich. Kochendes Wasser löst es ziemlich schwer, die Lösung trübt sich beim Erkalten milchig und scheidet nach einiger Zeit kleine Krystalle aus. In concentrirten Säuren ist es leicht löslich, wird aber daraus durch Wasser gefällt und giebt kein Doppelsalz mit Platinchlorid. Saure Eigenschaften besitzt es nicht, da es in Alkalien ebenso schwer löslich ist wie in Wasser. Der Schmelzpunkt liegt bei 87—88°. Nach dem Erstarren wurde er öfter bei 76° gefunden, er stieg aber dann nach längerem Stehen wieder auf die ursprüngliche Höhe.

¹⁾ Ann. Ch. (1878) **193**, 318.

²⁾ Berl. Ber. (1880) **13**, 118.

Bei der Behandlung mit Chlorphosphor liefert das Aethylhydrocarbostyryl ein Aethylmonochlorchinolin, das durch Erhitzen mit Jodwasserstoff in Aethylchinolin übergeht. Während aus dem Hydrocarbostyryl durch Phosphor-pentachlorid das Dichlorchinolin gebildet wird, ist der Eintritt von nur einem Chloratom in das Aethylhydrocarbostyryl ein Beweisgrund dafür, dass im Aethylmonochlorchinolin die Stelle des einen Chlors im Dichlorchinolin durch die Aethyl-Gruppe ersetzt ist. Nur *o*-Amidosäuren mit einer von der COOH-Gruppe rückwärts gezählt drei Kohlenstoffatome enthaltenden Kette (an der noch Seitenketten sitzen können) zeigen diese eigenthümliche Condensation; also muss die NH-Gruppe im Aethylhydrocarbostyryl in Ortho-Stellung zu der kohlenstoffhaltigen Seitenkette stehen. Folgende Parallele zeigt deutlich die Beziehungen, in denen die eben abgehandelten Körper zu den entsprechenden Zimmtsäurederivaten stehen:



720. Benzyl-isobuttersäure-benzyläther, Benzyl-dimethyl-

essigsäure-benzyläther: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 > \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{-C.COOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$. Zur Darstellung

dieses Aethers löste Hodgkinson¹⁾ Natrium (8 grm) in Isobuttersäure-benzyläther (90 grm), vergl. §. 385 unter Rückflusskühlung auf. Das beim Versetzen der halbfesten Reactionsmasse mit Wasser erhaltene Oel bestand aus Toluol, Benzyl-isobuttersäure-benzyläther und einem bei 340—350° (im Vacuum bei 280°) siedenden Oel von der Formel: C₁₄H₁₆O. Im Toluol, sowie dem seiner Natur nach noch nicht erkannten Oel liegen Producte der weiter gehenden Einwirkung von Natrium auf den zunächst gebildeten Benzyl-isobuttersäure-benzyläther vor. Der letztere siedet bei 285°, besitzt bei 18°

¹⁾ Ann. Ch. (1878) **193**, 320; (1880) **201**, 166. J. chem. soc. (1878) **33**, 495.

ein spec. Gew. von 1,0285 (mit Wasser von 17^o,5 verglichen) und liefert bei der Verseifung durch Erhitzen mit körnig-pulvrigem Natronkalk auf 200^o Toluol, Isobuttersäure und Benzoëssäure. Wichtig ist, dass bei der Einwirkung von Natrium auf den Benzyl-isobuttersäure-benzyläther keine entsprechende ungesättigte Säure der Zimmtsäurereihe erhalten werden konnte. Diese Thatsache deutete zuerst darauf hin, dass bei der Einwirkung von Natrium auf die Benzyläther der Säuren der Essigsäurereihe der Benzylrest immer an Stelle eines Wasserstoffatoms tritt, das sich an dem direct mit der Carboxylgruppe verbundenen Kohlenstoffatom befindet (vergl. hierüber die im Anschluss an die Benzyl-monomethyl-essigsäure gemachten Bemerkungen §. 713).

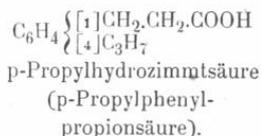
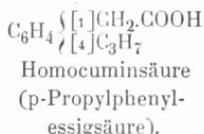
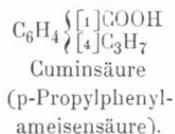
S ä u r e n : $C_{12}H_{16}O_2$.

721.

Von den vielen isomeren Säuren: $C_{12}H_{16}O_2$, ist erst eine dargestellt worden, die β -p-Propylphenyl-propionsäure.

β -p-Propylphenyl-propionsäure, p-Propyl-hydrozimmtsäure: $C_{12}H_{16}O_2 = C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} [1]CH_2.CH_2.COOH \\ [4]C_3H_7 \end{array} \right.$. Diese Säure entsteht nach Perkin ¹⁾ durch Aufnahme von zwei Atomen Wasserstoff aus der p-Propyl-zimmtsäure (β -p-Propylphenyl-acrylsäure). Zur Darstellung übergießt man p-Propylzimmtsäure mit dem fünffachen Gewicht Wasser und fügt so viel zweiprocentiges Natriumamalgam hinzu, als nöthig ist, um das Natriumsalz der Säure zu bilden. Die mit Salzsäure ausgefällte, abgepresste p-Propylhydrozimmtsäure wird durch Umkrystallisiren aus Salzsäure gereinigt.

Die Constitution der p-Propylhydrozimmtsäure ist ebensoweit aufgeklärt als die der p-Propylzimmtsäure, welche ihrer Entstehung aus Cuminal nach ein Paraderivat ist und bei welcher es aus den früher §§. 408 und 699 dargelegten Gründen noch nicht völlig sicher ist, ob sie die Isopropylgruppe enthält. Mit der Cuminsäure (§. 699) und Homocuminsäure (§. 717) bildet sie die Anfangsglieder einer homologen Reihe sehr nahe verwandter Säuren:



Eigenschaften. Die p-Propylhydrozimmtsäure schmilzt bei 70^o und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Sie ist sehr löslich in heissem Alkohol, Petroleumäther und Eisessig, aber fast unlöslich in Wasser.

Salze. Das Silbersalz: $C_{12}H_{15}O_2Ag$, ist fast unlöslich in Wasser. Das Calciumsalz und das Baryumsalz sind weisse Niederschläge.

¹⁾ Berl. Ber. (1877) 10. 300. J. chem. soc. (1877) 31, 400.

