Der saure Aether, $C_{16}H_{11}(NO_2)_2O_4C_2H_5$, entsteht beim Behandeln der Säure mit Alkohol und Salzsäuregas. Er löst sich leicht in wässrigen Alkalien, schmilzt bei 60° ; scheidet sich aber leicht als Oel aus, wenn man die alkoholischen Lösungen verdampft oder fällt.

	Berechnet	Gefunden
C	55,67	55,49
H	4,12	4,00
N	7,21	7,40.

Oxydation der Dinitrodibenzyl dicarbonsäure. — Durch Oxydation in heißer alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat geht die beschriebene Dinitrosäure in β -Nitrophthalsäure über. Daraus geht hervor, daß die beiden Nitrogruppen in die beiden Benzolkerne eingetreten sind. Ob sie in Bezug auf die Carboxyle die Para- oder Metastellung einnehmen, bleibt noch zu entscheiden.

VII. Ueber einige Derivate der Orthotoluylsäure; von S. Racine.

Da sich das Phtalid verhältnißmäßig leicht in größerer Menge beschaffen läßt, hatte ich auf Veranlassung von Herrn Professor Graebe unternommen, die Orthotoluylsäure als Ausgangspunkt einer Arbeit zu wählen. Im Verlauf meiner Versuche gelang es mir, wenn auch nicht aus der Orthotoluylsäure, doch aus dem Phtalid, die Phtalaldehydsäure darzustellen, die ich dann genauer untersuchte. Ich glaube aber doch meine Resultate über Orthotoluylsäure hier mittheilen zu können, obwohl sie nicht sehr umfangreich sind. Dieselben betreffen die Darstellung der Säure, das Anhydrid, Beobachtungen über Einwirkung des Broms auf dieselbe und über Dinitrotoluylsäure.

Darstellung der Orthotoluylsäure.

Zur Gewinnung dieser Säure habe ich die Graebe'sche Methode der Phtaliddarstellung mit der Beobachtung von Hessert, daß Phtalid durch Jodwasserstoffsäure zu Orthotoluylsäure reducirt wird, combinirt. Bei dem hohen Preis des Orthoxylols scheint mir die Wahl der Phtalsäure als Ausgangsmaterial den Vorzug zu verdienen. Auch bietet sie den Vortheil, die Säure sicher frei von Meta- und Paratoluylsäure zu erhalten. Vom Phtalimid, welches ja quantitativ aus Phtalsäureanhydrid entsteht, habe ich 60 bis 65 pC. Phtalid erhalten und letzteres lieferte 97 pC. Orthotoluylsäure, so daß man ungefähr 60 pC. der letzteren aus Phtalsäureanhydrid erhalten kann, d. h. ungefähr 70 pC. der theoretischen Ausbeute.

Zur Reduction wurde Phtalid, etwas mehr wie das gleiche Gewicht Jodwasserstoffsäure von 127° Siedepunkt und die berechnete Menge gelber Phosphor (2 Atome Phosphor für 3 Mol. Phtalid), in einem Kölbchen am aufsteigenden Kühler im Oelbad bis zum Siedepunkt der Jodwasserstoffsäure erwärmt. In den Kolben leitet man zum Verdrängen der Luft Kohlensäure.

Um keine Jodwasserstoffsäure zu verlieren, verbindet man das andere Ende des Kühlers mit einer geeigneten Absorptionsflasche. Wenn aller Phosphor in Lösung gegangen ist, läßt man erkalten, decantirt die Jodwasserstoffsäure und wäscht die feste Substanz mit kaltem Wasser aus. Die verschiedenen Lösungen, welche die Jodwasserstoffsäure enthalten, werden durch Destillation wieder auf Säure von 127° Siedepunkt verarbeitet. Die Umwandlung von 100 g Phtalid erforderte 8 Stunden.

Durch Auflösen der rohen Säure in kohlensaurem Natron überzeugt man sich, ob alles Phtalid verwandelt ist und be-

handelt, wenn sich nicht alles löst, die ganze Menge mit einer Lösung von Natriumcarbonat. Das Natriumsalz der Orthotoluylsäure kann zweckmäfsig benutzt werden, um die Säure vollkommen rein zu erhalten. Man wendet zu diesem Zweck so viel kohlensaures Natron an, dafs man eine neutrale Lösung erhält, dampft ein und läfst die concentrirte Lösung krystallisiren. Man erhält glänzende Blättchen, welche 2 Mol. H_2O enthalten, an der Luft verwittern und nach und nach alles Krystallwasser verlieren, welches rasch bei 100° entweicht. Das wasserfreie Natriumsalz schmilzt bei 227 bis 228° und löst sich unter Erwärmung in Wasser.

Die Zusammensetzung des krystallisirten Salzes entspricht der Formel $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown CO_2Na \end{smallmatrix} + 2 H_2O$.

	Berechnet	Gefunden	
H_2O	18,56	18,55	18,57.

Das wasserfreie Salz enthielt 11,81 pC. Na; die Formel erfordert 11,86.

Aus dem krystallisirten Natriumsalz erhält man die Säure sofort ganz rein. Zur Reinigung der in der Mutterlauge enthaltenen Säure kann man die gewöhnliche Methode, Ueberdestilliren mit Wasserdampf, benutzen.

Orthotoluylsäureanhydrid,
 $(C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot CO)_2O$.

6 Mol. des bei 100° getrockneten Natriumsalzes der Orthotoluylsäure wurden mit 1 Mol. Phosphoroxychlorid gemischt. Die Reaction beginnt in der Kälte, wobei sich die Masse erwärmt. Man vollendet dieselbe durch Erhitzen in einem Oelbad während einer halben Stunde auf 150° . Nach dem Erkalten wäscht man erst mit kaltem Wasser und dann mit der Lösung eines Carbonats, dann wieder mit Wasser, trocknet im Exsiccator und unterwirft den Rückstand der Destillation.

Das Anhydrid destillirt ohne Zersetzung bei einer über 325° liegenden Temperatur und schmilzt bei 36 bis 38°. Kaltes Wasser löst es nicht und heisses Wasser greift es nur langsam an. Es läßt sich aus Aether und Benzol krystallisiren und besitzt einen schwachen aromatischen Geruch.

	Berechnet	Gefunden
C	75,59	75,40
H	5,51	5,81.

Einwirkung von Brom auf Orthotoluylsäure.

O. Jacobsen und F. Wierss *) haben bei Einwirkung von Brom in der Kälte auf Orthotoluylsäure ein Gemenge von unveränderter Säure mit einer Bromtoluylsäure erhalten, welcher nach diesen Chemikern die Constitution $C_6H_3 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{2}{CO_2H} \cdot \overset{3}{Br}$ zukommt und deren Schmelzpunkt bei 167° liegt. Die Reindarstellung dieser Säure ist schwierig und langwierig. Ich habe daher versucht andere Darstellungsbedingungen zu ermitteln, um dieselbe leichter rein zu erhalten, habe aber gefunden, daß die directe Behandlung der Orthotoluylsäure mit Brom in der Kälte doch die beste Ausbeute liefert. Ich führe meine Versuche an, weil sie zeigen, daß auch beim Bromiren bei höherer Temperatur, wenn Wasser zugegen ist, sowie bei Einwirkung von Brom auf das Silbersalz wesentlich dieselbe Bromorthotoluylsäure entsteht. Läßt man dagegen Brom in Dampfform auf über 100° erhitzte Orthotoluylsäure einwirken, so entsteht, wie auch von Hjelt gefunden wurde, Phtalid. Orthotoluylsäure wurde mit etwas mehr wie 2 Atomgw. Brom und etwas Wasser während 2 Stunden auf 140° erwärmt. Alles Brom war in Reaction getreten. Die ausgeschiedene Masse wurde mit kohlensaurem Natron digerirt, wobei eine geringe Menge des unten beschriebenen Brom-

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 1959.

phtalids ungelöst zurückblieb. Die aus dem Filtrat mit Salzsäure gefällte Substanz schmolz bei 120 bis 145°. Aus derselben liefs sich mit verdünntem Alkohol die Säure vom Schmelzpunkt 167° extrahiren, die der Analyse nach reine Bromtoluylsäure ist.

	Berechnet	Gefunden
C	44,65	44,47
H	3,26	3,80.

Beim Behandeln mit verdünntem Alkohol war ein Säuregemisch zurückgeblieben, welches keinen constanten Schmelzpunkt zeigt, aber einer Brombestimmung nach wesentlich aus Bromtoluylsäure bestand.

Zur näheren Charakteristik der Bromorthotoluylsäure vom Schmelzpunkt 167°, habe ich den *Methyläther* dargestellt. Derselbe war nach der gewöhnlichen Methode mittelst Methylalkohol und Chlorwasserstoffgas erhalten worden. Aus Alkohol krystallisirt er in Blättchen, die bei 44 bis 46° schmelzen, und ist in Wasser unlöslich.

Bromirung des Silbersalzes. — Das Silbersalz wurde auf einer Glasplatte ausgebreitet und unter einer Glocke den Dämpfen von Brom ausgesetzt, bis dies nicht mehr absorhirt wurde. Das überschüssige Brom wurde verjagt und die gebildete Bromtoluylsäure von dem Bromsilber durch Ausziehen mit Alkohol getrennt. Auch das so erhaltene Product bestand aus einem Gemenge, aus dem sich die Säure vom Schmelzpunkt 167° isoliren liefs.

Oxydation der Bromorthotoluylsäure.

Da wie schon erwähnt, nach der Untersuchung von Jacobsen und Wierss, der Säure vom Schmelzpunkt 167° die Formel $C_6H_3 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{2}{CO_2H} \cdot \overset{3}{Br}$ zukommt, so mußte dieselbe bei der Oxydation α -Bromphtalsäure liefern. Da nun in Bezug auf die Eigenschaften dieser Säure noch keine

sicheren Angaben vorliegen, indem ja v. Pechmann anführt, daß die nach Faust durch Einwirkung von Brom auf Phtalsäure erhaltene Verbindung, wenn auch wesentlich aus α -Bromphtalsäure bestehend, doch nicht rein zu erhalten sei.

Durch Oxydation obiger Bromtoluylsäure mit verdünnter Salpetersäure (Säure von 1,39 mit 3 Vol. Wasser) erhielt ich eine Bromphtalsäure, die bei 156 bis 158° schmilzt und deren Anhydrid den Schmelzpunkt 95° zeigt *).

Bromphtalid,

Wie oben erwähnt, wird diese Verbindung in geringer Menge bei der Einwirkung von Brom auf Orthotoluylsäure bei 130 bis 140° und bei Gegenwart von Wasser erhalten. Der beim Ausziehen mit Natriumcarbonat ungelöst gebliebene Körper ist nicht in kaltem Wasser, sehr wenig in heißem Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether löslich. Aus verdünntem Alkohol erhält man ihn in langen farblosen Nadeln, welche bei 98 bis 100° schmelzen. Er sublimirt leicht. Die Analysen entsprechen einem Monobromphtalid.

	Berechnet	Gefunden	
C	45,07	44,37	—
H	2,34	2,54	—
Br	37,56	37,17	37,11.

Durch Oxydation liefert dies Bromphtalid dieselbe α -Bromphtalsäure, die aus obiger Bromtoluylsäure entsteht. Ihre Bildung erklärt sich durch Oxydation der letzteren und ist dieselbe auf die geringe Menge überschüssiges Brom zurückzuführen. Die Constitution wird daher wohl auch der Säure

*) Eine Säure von denselben Eigenschaften hat Herr Matthis in meinem Laboratorium durch Oxydation von α -Bromnaphtalin erhalten.
C. Graebe.

vom Schmelzpunkt 167° entsprechen; bewiesen ist aber nur die benachbarte Stellung zu einer der Seitenketten.

Direct aus Phtalid habe ich diesen Körper nicht erhalten können. Erhitzt man Phtalid mit Brom (2 At.) und Wasser auf 130 bis 140° , so erhält man neben unverändertem Phtalid nur Phtalsäure. Beim Behandeln von Phtalid mit trockenem Brom über 100° entsteht das oben beschriebene Bromphtalid, welches das Brom in der Seitenkette enthält, und bei gewöhnlicher Temperatur wirkt Brom nicht auf Phtalid ein.

Oxydation der Dinitroorthotoluylsäure.

Jacobsen und Wierss haben aus Orthotoluylsäure eine Dinitrosäure erhalten, die in folgender Weise aufzufassen ist : $C_6H_3 \cdot \overset{1}{NO_2} \cdot \overset{3}{NO_2} \cdot \overset{4}{CH_3} \cdot \overset{5}{CO_2H}$. Ich habe sie genau wie diese beiden Chemiker dargestellt und in Uebereinstimmung mit denselben den Schmelzpunkt bei 206° gefunden. Zur weiteren Charakteristik habe ich durch Einwirkung von Methylalkohol und Chlorwasserstoff den *Methyläther* dargestellt; derselbe krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln und schmilzt bei 73 bis 74° . Die Analyse entspricht der Formel $C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CH_3 \cdot CO_2CH_3$. Ferner habe ich zur Controle der Reinheit der Säure das in Wasser sehr leicht lösliche Barytsalz analysirt; es enthält 2 Mol. H_2O , die bei 100° weggehen.

Die Dinitroorthotoluylsäure wurde mit verdünnter Salpetersäure während 5 Stunden auf 170° erhitzt. Es entstand so diejenige Dinitrophtalsäure, welche Beilstein und Kurbatoff aus β -Dinitronaphtalin erhalten hatten und die bei 226° schmilzt. Den Schmelzpunkt des sauren Aethers dieser Dinitrophtalsäure habe ich gleichfalls bei 196° gefunden. Die Bildung derselben aus obiger Dinitrotoluylsäure ist ein neuer Beweis dafür, dafs derselben die Constitution :

zukommt, was zuerst von Beilstein und Kurbatoff als wahrscheinlich angenommen und dann von Merz und Weith*) bewiesen wurde.

VIII. Ueber Phtalaldehydsäure;

von Demselben.

Wie ich in der vorhergehenden Mittheilung angegeben habe, wird die Orthotoluylsäure durch Brom bei 130 bis 140° in Phtalid verwandelt. Diese Beobachtung hatte mich veranlaßt, das Brom direct auf Phtalid einwirken zu lassen, um auf diese Weise Derivate zu erhalten, die sich vielleicht in Phtalaldehydsäure umwandeln. Das Auffinden dieses in der Reihe der Phtalsäureverbindungen damals noch unbekannten Körpers erschien von allgemeinerem Interesse. Wie ich in einer kurzen Notiz**) mitgetheilt habe, ist es mir in der That gelungen, das Phtalid in ein Bromderivat:

und dieses in Phtalaldehydsäure:

überzuführen.

Letztere Säure ist gleichzeitig mit meinen Versuchen von Colson und Gautier***) aus dem Orthoxylol durch Ueber-

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 2728.

) Daselbst **19, 778.

***) Compt. rend. **102**, 689.