noch ziemlich problematisch zu sein, da die Angaben von Frankland und die von Cahours u. Riche über seine Eigenschaften wenig übereinstimmen. — Alles dieses veranlafte mich zur Anstellung eines Versuchs, zu dem ich als Material das von den beschriebenen Untersuchungen noch gebliebene Stanndimethyldiäthyl benutzt habe. — 2 Mol. dieser letzteren Substanz wurden vorsichtig zuerst unter Abkühlung mit 6 Aeq. Jod bearbeitet und das Product im luftverdünnten Raume destillirt. Ich hoffte auf diese Weise das Stanndiäthylmonoiodid im reineren Zustande zu erhalten und seine selbstständige Natur durch die Analyse verschiedener Fractionen festzustellen. Als jedoch ein nur sehr unbedeutender Theil des Products übergegangen war, fing das Destillat an krystallinisch zu erstarren, und dem Aussehen nach waren die Krystalle nichts anderes als Stanndiäthyldijodid. Demnach scheint der Körper $(\text{Sn}_2)\left\{\begin{smallmatrix} (\text{C}_2\text{H}_5)_4 \\ \text{J}_2 \end{smallmatrix}\right.$, wenn derselbe wirklich existirt, auch im luftverdünnten Raume nicht unzersetzt destillirt werden zu können.

Kasan, den $\frac{29. \text{März}}{10. \text{April}}$ 1867.

Untersuchungen über Isomerie in der Benzoëreihe.

Siebente Abhandlung.

Ueber Para-Nitrotoluylsäure und deren Derivate;
von F. Beilstein und U. Kreusler.

Kocht man längere Zeit *Toluol* mit rauchender Salpetersäure, so bildet sich bekanntlich die mit der Nitrobenzoë-

164 *Beilstein u. Kreuzler, über Para-Nitrotoluylsäure*
säure isomere *Para - Nitrobenzoësäure (Nitrodracylsäure)*.
Letztere ist ein directes Oxydationsproduct des *Nitrotoluols* *),
und aus der Entstehung derselben ergibt sich die interessante
Thatsache, daß die Homologen des Benzols isomere
Producte liefern, je nachdem man sie erst nitriert und dann
oxydirt, oder umgekehrt erst oxydirt und dann nitriert. Da
beim Nitriren der Homologen des Benzols nur der Wasserstoff
des aromatischen Kerns (des Benzolrestes) gegen die Nitro-
gruppe ausgetauscht wird, dieser Wasserstoff aber durch den
successiven Eintritt von Methyl vermindert wird, so bietet
die Oxydation der Nitroderivate der höheren Homologen des
Benzols ein besonderes Interesse dar. Es leuchtet ein, daß,
je nachdem die Isomerie der entstehenden Oxydationspro-
ducte verschwindet oder bestehen bleibt, wichtige Aufschlüsse
gewonnen werden über die Natur des Wasserstoffs im Benzol
und die Art seiner Vertretung durch die Nitrogruppe. Wie
die folgenden Beobachtungen zeigen, weicht das Nitroxylol
in seinem Verhalten gegen Oxydationsmittel nicht vom Nitro-
toluol ab. Auch hier entsteht eine mit der Nitrotoluylsäure
isomere *Para-Nitrotoluylsäure*, die in ihrem Verhalten eine
große Analogie mit der homologen *Para-Nitrobenzoësäure* zeigt.
Hr. Dr. G. Deumelandt **) hat sich, auf unsere Veran-
lassung, zuerst mit der Darstellung der *Para-Nitrotoluylsäure*
beschäftigt. Die Versuche wurden durch die frühe Abreise
des Dr. Deumelandt unterbrochen. Seine Beobachtungen
gaben uns indessen einige werthvolle Fingerzeige an die
Hand, die uns um so wichtiger waren, als Hr. Dr. Deume-
landt so gefällig war, uns seine Präparate zur weiteren
Untersuchung zu überlassen.

*) Vgl. W. Dammann, diese Annalen CXXXIX, 335.

**) Vgl. dessen Inaugural-Dissertation, Göttingen, 1865, S. 21 u. 24.

Es war im Voraus einzusehen, daß die Einwirkung der rauchenden Salpetersäure auf Xylol zu einer verwickelteren Reaction Veranlassung geben würde, als dieß beim Toluol der Fall ist. Da die Salpetersäure nicht bloß nitrirend, sondern auch oxydirend einwirkt, im Xylol aber *zweimal* Methyl in *Carboxyl* (CHO_2) übergeführt werden kann, so ist hiermit die Möglichkeit zur Entstehung von sechs verschiedenen Säuren gegeben. Einmal wirkt die Salpetersäure nur oxydirend ein, und dann entstehen durch die successive Oxydation der beiden Methylgruppen 1) *Toluylsäure* und 2) *Terephthalsäure*. Die Toluylsäure wird aber durch die rauchende Salpetersäure leicht nitriert und geht in 3) *Nitrotoluylsäure* über. Andererseits wirkt aber die rauchende Salpetersäure erst nitrirend und dann oxydirend ein, wodurch 4) *Para-Nitrotoluylsäure*, das Oxydationsproduct des Nitroxylols, entsteht. Da endlich Nitrotoluylsäure und Para-Nitrotoluylsäure noch einmal Methyl enthalten, so können aus diesen beiden Säuren durch eine weitere Oxydation 5) *Nitroterephthalsäure* und 6) *Para-Nitroterephthalsäure* entstehen, ganz wie Toluylsäure durch weitere Oxydation in Terephthalsäure übergeht. Es ist uns in der That gelungen, in dem Oxydationsproduct des Xylols durch rauchende Salpetersäure das Vorhandensein der vier erstgenannten Säuren nachzuweisen.

Kocht man Xylol 6 bis 8 Stunden lang mit rauchender Salpetersäure, so bildet sich eine ansehnliche Menge eines Säuregemisches. Die Einwirkung der Salpetersäure darf nicht zu lange fortgesetzt werden, da die Menge der gebildeten Säuren hierdurch eher vermindert als vermehrt zu werden scheint. Man gießt die Flüssigkeit in Wasser, filtrirt die gefällte Säure ab und entzieht dem gebildeten Nitroxylol durch Schütteln mit Ammoniak alle noch darin gelöste Säure. Das erhaltene Säuregemisch wurde an Kalk gebunden und die Kalksalze der fractionirten Krystallisation unterworfen.

Schon eine oberflächliche Untersuchung der verschiedenen Krystallisationen zeigte, daß man es mit mehreren Säuren zu thun hat. Eine Trennung derselben durch fractionirtes Krystallisiren der Kalksalze gelang nicht.

Wurde das rohe Säuregemisch mit Zinn und concentrirter Salzsäure behandelt, so lösten sich sämmtliche Nitro- als Amidosäuren auf und es blieb fast reine *Toluylsäure*, neben einer geringen Menge *Terephtalsäure* zurück. Eine annähernde Trennung des Säuregemisches wurde endlich durch Darstellung der Barytsalze ermöglicht. Die ersten Anschüsse der Barytsalze enthielten wesentlich *Nitrotoluylsäure*, hierauf folgte *Para-Nitrotoluylsäure*, *Toluylsäure* und geringe Mengen *Terephtalsäure*. Die *Para-Nitrotoluylsäure* schien aber in dem Säuregemenge in relativ geringer Menge vorhanden zu sein, und wir waren daher genöthigt, uns nach einer zweckmäßigeren Methode der Darstellung dieser Säure umzusehen. Um von vornherein die Bildung der oben erwähnten, theoretisch möglichen Säuren auszuschließen, wählten wir die directe Oxydation des *Nitroxylols*. Um aber die Oxydation nicht auch auf die zweite Methylgruppe im Xylol auszudehnen, begannen wir mit der Einwirkung der verdünnten Salpetersäure auf Nitroxylol.

Salpetersäure, welche mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt war, wirkte selbst nach dreitägigem Sieden nur äußerst wenig auf Nitroxylol ein. Nicht günstiger gestalteten sich die Verhältnisse, als wir rohe Salpetersäure mit Nitroxylol kochten. Letzteres ging dabei zum grofsen Theil in Dinitroxylol über, aber die Ausbeute an Säure war eine sehr geringe. Es blieb uns daher nichts übrig, als Chromsäure auf Nitroxylol einwirken zu lassen, und hier führten die Versuche sehr bald zum gewünschten Ziele.

Schon vor längerer Zeit hatte Hr. Th. Neimcke eine gröfsere Menge *Toluylsäure* bereitet, durch Oxydation von

Xylol mit Salpetersäure, die mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt war. Da die Einwirkung stets längere Zeit fortgesetzt war, so hatte sich gleichzeitig eine ansehnliche Menge einer Nitrosäure gebildet, die wir Anfangs für Nitrotoluylsäure hielten, die sich aber später als aus *Para-Nitrotoluylsäure* bestehend erwies. Die Bildung dieser Säure bei Einwirkung von verdünnter Salpetersäure erscheint um so auffallender, da Nitroxylol für sich, wie oben erwähnt, selbst von concentrirter Salpetersäure nur langsam angegriffen wird.

1) *Darstellung des Nitroxylols.*

Ehe wir zur Beschreibung der bequemsten Art, *Para-Nitrotoluylsäure* zu bereiten, übergehen, wollen wir einige Worte über die Darstellung des *Nitroxylols* anführen. Die Darstellung des letzteren ist mit einigen Schwierigkeiten verknüpft. Beim Nitriren des Xylols bilden sich stets grofse Mengen der höheren Nitroderivate, und das Rectificiren des rohen Nitroxylols erfordert deshalb einige Vorsicht, da sonst gegen das Ende der Destillation Explosionen einzutreten pflegen. Um dem letzteren Uebelstande vorzubeugen, destillirt man das Rohproduct bei einer nicht zu hohen Temperatur aus dem Oelbade, indem man gleichzeitig einen Strom trockener Kohlensäure durch die Retorte leitet; zweckmäfsiger verfährt man aber auf folgende Weise.

Das nur durch wiederholtes Rectificiren gereinigte Xylol wird unter guter Abkühlung in einem sehr geräumigen Kolben tropfenweise mit rauchender Salpetersäure übergossen. Man setzt nur so lange Salpetersäure hinzu, bis eine herausgenommene Probe der Flüssigkeit im Wasser vollständig untersinkt. Es werden dazu etwa 2 Thl. höchst concentrirter Salpetersäure auf 1 Theil Nitroxylol erfordert. Man giefst dann Alles in Wasser, hebt das schwere Oel nach einigem Waschen ab und destillirt es in einer kupfernen Destillirblase

mit einer grossen Menge Wasser. Mit den Wasserdämpfen verflüchtigen sich sehr leicht Nitroxylol und das unangegriffen gebliebene Xylol, während vom Dinitroxylol nur sehr geringe Mengen übergehen. Aus dem Destillat läßt sich nun durch Rectificiren sehr leicht und gefahrlos reines Nitroxylol gewinnen. Man kann die letztere Operation etwas abkürzen, wenn man das mit den Wasserdämpfen übergehende rohe Nitroxylol getrennt auffängt. Erst geht nämlich nur Xylol über, und die obigen Tropfen des Destillats schwimmen auf dem Wasser; sobald dieselben aber im Wasser unter-sinken, wechselt man die Vorlage. Das beim Nitriren des Xylols sich stets bildende Dinitroxylol geht bei allen Rectificationen des Nitroxylols verloren.

Um die Bildung der höheren Nitroderivate zu vermeiden, haben wir rohe Salpetersäure auf Xylol einwirken lassen. Beim Erhitzen auf dem Wasserbade tritt auch schon mit dieser Salpetersäure eine stürmische Reaction ein. Es bildet sich viel Nitroxylol, zugleich wird aber dabei auch ein ansehnlicher Theil des Xylols oxydirt. Wir finden es daher vortheilhafter, höchst concentrirte Salpetersäure in der Kälte auf Xylol einwirken zu lassen, mit dem Zusatz der Säure aber, in der oben geschilderten Weise, vorsichtig zu ver-fahren.

2) *Darstellung der Para-Nitrotoluylsäure.*

Man vertheilt in mehreren Kolben, die mit langen Kühl-röhren versehen sind, ein Gemenge von 20 Grm. Nitroxylol, 40 Grm. doppelt-chromsaurem Kalium und 55 Grm. Schwefelsäure, die mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt ist. Man sucht die Einwirkung so schnell als möglich zu Ende zu bringen und läßt dieselbe in keinem Falle länger als 6 bis 8 Stunden dauern. Ein längeres Erhitzen hat meistens zur Folge, daß sich die Ausbeute an gebildeter Säure

verringert. Man filtrirt dann die Chromalaunlösung ab und destillirt die unlösliche, zähe, grüne Masse mit überschüssiger Sodalösung in einer kupfernen Blase. Dadurch wird nicht nur ein vollständigeres Ausziehen der gebildeten Nitrotoluylsäure bewirkt, sondern man gewinnt auch die ansehnliche Menge des unangegriffen gebliebenen Nitroxylols wieder. Die Sodalösung wird dann mit Salzsäure gefällt, die gefällte Säure in dünner Kalkmilch gelöst und aus der stark verdünnten Lösung mit Salzsäure gefällt. Man wiederholt die letztere Operation noch ein- oder zweimal, bis die gefällte Säure den constanten Schmelzpunkt von 211° zeigt. Auf diese Weise wird eine kleine Menge einer flüchtigen Säure entfernt, welche die rohe p-Nitrotoluylsäure stets begleitet. Die eben angeführte Reinigungsmethode der rohen Säure ist viel bequemer und rascher ausführbar, als das Umkrystallisiren aus Wasser, was überhaupt bei größeren Mengen Material wegen der äußerst geringen Löslichkeit der p-Nitrotoluylsäure kaum ausführbar ist.

3) *Para-Nitrotoluylsäure.*

Die p-Nitrotoluylsäure wird aus den Lösungen ihrer Salze in der Kälte als ein voluminöser flockiger Niederschlag erhalten. Aus heißen Lösungen fällt sie als ein weißes lockeres krystallinisches Pulver nieder. Sie ist in kaltem Wasser fast unlöslich, und auch in siedendem Wasser löst sie sich nur äußerst wenig. Sie kann daher aus Wasser nicht in großen Krystallen erhalten werden. Die reine Säure schmilzt bei 211° . Zwischen Uhrgläsern erhitzt sublimirt sie leicht und ohne Rückstand zu hinterlassen in irisirenden Blättchen; bei langsamer Sublimation erhält man lange glänzende Nadeln.

1) 0,248 Grm. gaben 0,4809 CO_2 und 0,0915 H_2O .

2) 0,2656 Grm. gaben 18 CC. Stickstoff bei 12° und 763,4 MM.

Berechnet			Gefunden	
			1.	2.
C ₈	96	58,0	52,9	—
H ₇	7	3,9	4,1	—
N	14	7,8	—	8,1
O ₄	64	35,3	—	—
	181	100,0.		

Die p-Nitrotoluylsäure unterscheidet sich von der isomeren Nitrotoluylsäure genau in derselben Weise, wie die p-Nitrobenzoësäure (Nitrodracylsäure) von der isomeren Nitrobenzoësäure. Auch die p-Nitrotoluylsäure zeigt einen höheren Schmelzpunkt wie Nitrotoluylsäure (191°), sie ist ebenfalls in Wasser bedeutend weniger löslich wie letztere. Während Nitrotoluylsäure aus Wasser leicht in großen schönen Krystallen erhalten werden kann, scheidet sich die p-Nitrotoluylsäure aus der wässerigen Lösung stets als ein feines weißes Pulver ab. Endlich ist auch das p-nitrotoluylsaure Baryum viel leichter in Wasser löslich, als das nitrotoluylsaure Baryum.

Wie bereits angeführt ist die rohe p-Nitrotoluylsäure durch eine kleine Menge einer flüchtigen (also nitrofreien) und kohlenstoffreicheren Säure verunreinigt. Um einen Einblick in die Natur des directen Oxydationsproductes des Nitroxyls zu gewinnen, wurde die rohe Säure an Baryt gebunden und die Barytsalze der fractionirten Krystallisation unterworfen; aus dem löslichsten Antheile wurde eine bei 198° schmelzende Säure (A) gewonnen; die Säure aus dem weniger löslichen Baryumsalz wurde aus Wasser umkrystallisirt und hierbei ein schwerlöslicher Antheil (B) mit dem Schmelzpunkt 165° und aus dem Filtrat hiervon eine leichter lösliche Säure (C) vom Schmelzpunkte 145° gewonnen.

- 1) Säure A : 0,220 Grm. lieferten 0,4296 CO₂ und 0,0884 H₂O.
- 2) Säure B : 0,2082 Grm. lieferten 0,4115 CO₂ und 0,0806 H₂O.
- 3) Säure C : 0,2787 Grm. lieferten 0,5662 CO₂ und 0,1110 H₂O.

p-Nitrotoluylsäure	A	B	C
Schmelzp. 211°	Schmelzp. 198°	Schmelzp. 165°	Schmelzp. 145°
C 53,0	53,2	53,9	55,4
H 3,9	4,5	4,3	4,4.

Diese Zahlen zeigen deutlich, daß die rohe p-Nitrotoluylsäure durch eine kleine Menge einer kohlenstoffreichen Säure verunreinigt ist, welche den Schmelzpunkt bedeutend herabdrückt. Um diese Beimengung direct nachzuweisen, unterwarfen wir die Mutterlaugen von der Reinigung der p-Nitrotoluylsäure der Destillation. Die Destillate wurden mit Soda übersättigt, die Lösung auf ein kleines Volumen eingedampft und mit Salzsäure gefällt. Wir erhielten einen sehr geringen Niederschlag, der in seinem Verhalten die größte Aehnlichkeit mit *Benzoësäure* zeigte. Diese Säure scheint ein directes Oxydationsproduct der p-Nitrotoluylsäure zu sein. Denn als wir reine, bei 211° schmelzende p-Nitrotoluylsäure mit dem Chromsäuregemisch einen Tag lang kochten, beobachteten wir ebenfalls die Bildung einer kleinen Menge eines benzoësäureähnlichen Productes. Der Schmelzpunkt der reinen p-Nitrotoluylsäure war durch die Oxydation um einige Grade erniedrigt worden. Aus den Mutterlaugen, vom Reinigen dieser Säuren, konnten wir wieder eine kleine Menge einer Säure gewinnen, die sich wie Benzoësäure verhielt. Gleichzeitig hatte sich bei der Oxydation der p-Nitrotoluylsäure eine große Menge Kohlensäure entwickelt.

Aus obigen Versuchen ergiebt sich unzweifelhaft, daß die Einwirkung der Chromsäure auf Nitroxylol auf eine Methylgruppe beschränkt bleibt. Obgleich Toluylsäure durch Chromsäure mit der größten Leichtigkeit in Terephtalsäure übergeht, widersteht die p-Nitrotoluylsäure dieser Einwirkung sehr kräftig. Nur ein kleiner Theil dieser Säure wird durch das anhaltende Behandeln mit Chromsäure vollständig verbrannt, wobei gleichzeitig in Folge eines tieferen Zerfallens der p-Nitrotoluylsäure eine Spur Benzoësäure (?) gebildet

wird. In keinem Falle wird auch das zweite Methyl des Nitroxyls angegriffen. Die Bildung einer Säure von der Formel der Nitro-Terephtalsäure haben wir nicht beobachtet. Offenbar bewirkt der Eintritt negativer Elemente oder Radicale in den Kohlenwasserstoff, daß derselbe widerstandsfähiger gegen Oxydationsmittel wird. Aehnliche Erscheinungen finden sich häufig. So wird das *Dinitrotoluol* von Chromsäure nur äußerst wenig angegriffen, während *Nitrotoluol* dadurch leicht in *p*-Nitrobenzoësäure übergeht. Im *Xylol* werden beide Methylgruppen leicht oxydirt. Aber *Nitroxylol* und *Chlorxylol* liefern mit Chromsäure nur *p*-Nitro- und *p*-Chlortoluylsäure, und *Trichlor-Xylol* widersteht, nach den Versuchen des Hrn. Vollrath, der Einwirkung der Chromsäure auf das vollständigste.

4) *Para-nitrotoluylsaure Salze.*

Das *Ammoniumsalz*, $C_8H_6NO_4(NH_4) + 2 H_2O$, wurde durch Verdunsten einer ammoniakalischen Lösung der *p*-Nitrotoluylsäure über Schwefelsäure als eine strahlig-krystallinische Masse erhalten. Das Salz ist in Wasser äußerst leicht löslich.

- 1) 0,8773 Grm. verloren über Schwefelsäure 0,1357 H_2O .
- 2) 0,227 Grm. über Schwefelsäure getrocknet gaben 0,4035 CO_2 und 0,108 H_2O .

	Berechnet		Gefunden
2 H_2O		15,5 pC. H_2O	15,4
C_8	96	48,48	48,5
H_{10}	10	5,06	5,3
N_2	28	14,14	—
O_4	64	32,32	—
	198	100,00.	

Das *Natriumsalz* konnte bei der kleinen Menge Material nicht in Krystallen erhalten werden. Es ist in Wasser äußerst leicht löslich und efflorescirt beim Verdunsten sehr stark.

Das *Magnesiumsalz*, $2(\text{C}_8\text{H}_6\text{NO}_4)\text{Mg} + 7\text{H}_2\text{O}$, durch directes Neutralisiren der Säure mit Magnesia erhalten, ist in Wasser sehr leicht löslich; die Lösung efflorescirt stark. Das Salz verwittert leicht und verliert schon über Schwefelsäure alles Krystallwasser.

1) 0,4811 Grm. verloren über Schwefelsäure und dann bei 130° 0,1221 H_2O .

2) 0,359 Grm. des wasserfreien Salzes lieferten 0,105 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

	Berechnet	Gefunden
7 H_2O	24,7 pC. H_2O	25,4
$2(\text{C}_8\text{H}_6\text{NO}_4)\text{Mg}$	6,3 pC. Mg	6,3.

Das *Baryumsalz*, $2(\text{C}_8\text{H}_6\text{NO}_4)\text{Ba} + 4\text{H}_2\text{O}$, wurde beim Verdunsten über Schwefelsäure als ein Aggregat feiner, in einander verfilzter, seidenglänzender Nadeln erhalten. Es verwittert etwas an der Luft und ist in Wasser sehr leicht löslich.

1) 0,521 Grm. verloren über Schwefelsäure und dann bei 160° 0,070 H_2O .

2) 0,272 Grm. verloren ebenso 0,037 H_2O .

3) 0,451 Grm. des wasserfreien Salzes gaben 0,2065 BaSO_4 .

4) 0,235 Grm. gaben ebenso 0,1088 BaSO_4 .

	Berechnet	Gefunden	
		1)	2)
4 H_2O	12,6 pC. H_2O	13,4	13,6
		3)	4)
$2(\text{C}_8\text{H}_6\text{NO}_4)\text{Ba}$	27,6 pC. Ba	26,9	27,2.

Das *Calciumsalz*, $2(\text{C}_8\text{H}_6\text{NO}_4)\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$, wurde beim Verdunsten seiner Lösung über Schwefelsäure in zu Sternen vereinigten langen glänzenden gelblichen Prismen erhalten. Das Salz ist in kaltem Wasser schwer löslich.

1) 0,5055 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 160° 0,0407 H_2O .

2) 0,4648 Grm. des wasserfreien Salzes gaben 0,0643 Grm. CaO .

	Berechnet	Gefunden
2 H_2O	8,3 pC.	8,1
$2(\text{C}_8\text{H}_6\text{NO}_4)\text{Ca}$	10,0 pC. Ca	9,9.

Das *Bleisalz* bildet einen voluminösen, käsigen, das *Silbersalz* einen durchscheinend gelatinösen Niederschlag. Beide lösen sich etwas in siedendem Wasser unter theilweiser Zersetzung.

Para-Nitrotoluylsäure-Aethyläther bildet sich leicht, wenn man eine alkoholische Lösung der Säure mit Salzsäuregas sättigt. Nach dem Digeriren und Fällern mit Wasser wurde derselbe aus Alkohol umkrystallisirt.

0,2599 Grm. gaben 0,5030 CO₂ und 0,116 H₂O.

	Berechnet		Gefunden
C ₁₀	120	57,4	57,2
H ₁₁	11	5,3	5,4
N	14	6,7	—
O ₄	64	30,6	—
	209	100,0.	

Der *p*-Nitrotoluylsäureäther bildet farblose seideglänzende geruchlose *) Nadeln, die sich in kaltem Alkohol wenig, sehr leicht dagegen in heissem Alkohol lösen. Bei langsamem Verdunsten der alkoholischen Lösung erhält man gröfsere, schön ausgebildete Prismen. Der Aether schmilzt bei 55° und ist in höherer Temperatur ohne Zersetzung flüchtig.

5) *Para-Nitrotoluylsäure-Amid und Nitril.*

Das *Amid* bildet sich leicht bei der Einwirkung des Chlorids auf Ammoniak. Man mischt 4 Theile *p*-Nitrotoluylsäure mit 5 Theilen PCl₅, erwärmt gelinde und destillirt nach Beendigung der lebhaften Reaction das unter 130° Siedende ab. Man gießt dann den Retorteninhalte in kleinen Portionen in concentrirtes, gut abgekühltes Ammoniak. Man bringt nach 24 Stunden die Masse auf ein Filter, wäscht durch

*) Auch der Aether der homologen *p*-Nitrobenzoesäure ist geruchlos, während Nitrobenzoeäther obstartig riecht.

kaltes Wasser die gebildeten Ammoniaksalze weg und kry-
stallisirt das Amid aus siedendem Wasser um. Der Körper
verliert bei 120° Nichts an Gewicht.

0,2348 Grm. gaben 0,4597 CO₂ und 0,104 H₂O.

	Berechnet		Gefunden
C ₈	96	53,3	53,4
H ₃	8	4,4	4,9
N ₂	28	15,6	—
O ₃	48	26,7	—
	180	100,0.	

Das *p*-Nitrotoluylsäure-Amid scheidet sich beim Erkalten
einer heißen wässerigen Lösung in fast farblosen, lebhaft
perlmutterglänzenden Blättchen ab; bei sehr langsamer Ab-
kühlung bilden sich ausgebildete Prismen. Das Amid schmilzt
bei 151°, es ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, in
heißem etwas leichter.

Brom wirkt auf das Amid sehr lebhaft ein. Nach län-
gerem Erhitzen damit wurde die Masse mit Kalilauge be-
handelt. Dadurch löste sich die Hauptmenge auf und wurde
aus der alkalischen Lösung durch Säuren gefällt. Der in
Kalilauge unlösliche Rückstand krystallisirt aus Wasser in
schönen gelben Nadeln.

Para-Nitrotoluylsäure-Nitril, N(C₈H₆[NO₂]), bildet sich,
wenn man 3 Theile *p*-Nitrotoluylsäure-Amid mit 4 Theilen
PCl₅ erhitzt. Nach dem Abdestilliren des Phosphor-Oxy-
chlorids digerirt man den Retorteninhalt mit Natronlauge und
filtrirt dann das ungelöste Nitril ab. Man reinigt den Körper
durch Umkrystallisiren aus Alkohol und dann aus Wasser.

0,2186 Grm. gaben 0,4746 CO₂ und 0,0805 H₂O.

	Berechnet		Gefunden
C ₈	96	59,3	59,2
H ₆	6	3,7	4,1
N ₂	28	17,3	—
O ₂	32	19,7	—
	162	100,0.	

p-Nitrotoluylsäure-Nitril scheidet sich aus der heißen wässerigen Lösung als ein Haufwerk kleiner weißer, stark glänzender Nadeln aus. Aus Alkohol krystallisirt das Nitril häufig in langen dünnen Prismen. Es schmilzt bei 80°. Das Nitril ist in kaltem Wasser fast unlöslich und auch in siedendem nur wenig löslich. Es schmilzt unter Wasser und verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen unter Verbreitung eines aromatischen Geruchs. Die trockene Verbindung ist geruchlos. Durch Kochen mit Alkalien zerfällt das Nitril in Ammoniak und *p*-Nitrotoluylsäure.

Ein eigenthümliches Verhalten scheint das Nitril gegen Reductionsmittel zu zeigen. Der Theorie nach sollte hierbei das Nitril der Amidosäure entstehen :

Die Reaction scheint aber in anderem Sinne zu verlaufen. Eine alkoholische Lösung von *p*-Nitrotoluylsäure-Nitril wurde mit Ammoniakgas und hierauf mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Nach längerem Digeriren wurde die Flüssigkeit zur Trockne verdunstet. Der Rückstand löste sich in siedendem Wasser schwer, leicht aber in Salzsäure und wurde durch Ammoniak aus dieser Lösung gefällt. Durch wiederholtes Lösen in Salzsäure und Fällen mit Ammoniak wurde der Körper gereinigt.

0,1452 Grm. gaben 0,337 CO₂ und 0,088 H₂O.

	Berechnet		Gefunden
C ₈	96	64,0	63,3
H ₁₀	10	6,7	6,7
N ₂	28	18,7	—
O	16	10,6	—
	150	100,0.	

Demnach käme dem Körper die Formel C₈H₁₀N₂O zu, d. h. er ist isomer mit *p*-Amidotoluylsäure-Amid. Seine Entstehung erklärt sich aus der Gleichung :

Der Körper schmilzt schon bei 90° , er hat offenbar basische Eigenschaften, da er sich leicht in Säuren löst und aus diesen Lösungen durch Ammoniak wieder gefällt wird. Die trockene Substanz ist ganz beständig, die Lösungen derselben zersetzen sich aber sehr bald unter auffallender Farbenerscheinung. Ob die Substanz vielleicht nur ein Hydrat des p-Amidotoluylsäure-Nitrils ist, oder einer neuen Reihe isomerer Verbindungen angehört, wird die Folge lehren. — Ueber das Verhalten der analogen Verbindungen in der Nitrobenzoesäure-Reihe wird in einer besonderen Abhandlung berichtet werden.

6) *Para-Amidotoluylsäure*, p- $\text{C}_8\text{H}_7(\text{NH}_2)\text{O}_2$.

Ein Gemisch von 1 Thl. p-Nitrotoluylsäure, 2 Thl. Zinn und etwas rauchender Salzsäure giebt zu einer heftigen Reaction Veranlassung. Die filtrirte und nöthigenfalls etwas concentrirte Lösung scheidet grofse Krystalle von salzsaurer p-Amidotoluylsäure ab, die durch Abwaschen mit verdünnter Salzsäure leicht rein und zinnfrei erhalten werden. Man löst die Krystalle in Ammoniak und versetzt mit überschüssiger Essigsäure. Es entsteht ein voluminöser, rasch krystallinisch werdender Niederschlag, der nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser prachttvolle Nadeln von reiner p-Amidotoluylsäure liefert.

0,202 Grm. der bei 120° getrockneten Substanz, wobei die lufttrockene Substanz kein Wasser verlor, gaben 0,4693 CO_2 und 0,1164 H_2O .

	Berechnet		Gefunden
C ₈	96	63,6	63,4
H ₉	9	6,0	6,4
N	14	9,3	—
O ₂	32	21,1	—
	151	100,0.	

Para-Amidotoluylsäure scheidet sich bei raschem Erkalten der wässrigen Lösung in langen glänzenden, fast farblosen Nadeln ab, die in der Flüssigkeit lebhaft irisiren. Bei langsamer Ausscheidung erhält man kurze dicke, anscheinend rhomboëdrische Krystalle. Die Säure schmilzt bei 167°; sie ist in kaltem Wasser schwer, in heißem Wasser leicht löslich.

Es verdient bemerkt zu werden, daß die p-Nitrotoluylsäure beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure eben so wenig ein Doppelsalz bildet von salzsaurer p-Amidotoluylsäure mit Zinnchlorür, als die p-Nitrobenzoësäure bei gleicher Behandlung. Die gewöhnliche Nitrobenzoësäure liefert bekanntlich unter denselben Umständen ein Doppelsalz von salzsaurer Amidobenzoësäure mit Zinnchlorür.

Während sich die Amidobenzoësäure, nach der Vorschrift von Griefs, viel leichter durch die Reduction mit Schwefelammonium als mit Zinn und Salzsäure bereiten läßt, ist die Anwendung des Schwefelammoniums wenig geeignet zur Darstellung der p-Amidotoluylsäure. Behandelt man eine ammoniakalische Lösung der p-Nitrotoluylsäure mit Schwefelammonium, digerirt längere Zeit und verdampft dann im Wasserbade, so wird nur wenig p-Amidotoluylsäure gebildet. Sättigt man eine Lösung der p-Nitrotoluylsäure in concentrirtem Ammoniak mit Schwefelwasserstoff und verdampft dann die Flüssigkeit, so bildet sich zwar mehr p-Amidotoluylsäure, immer entzieht sich aber ein Theil der p-Nitrotoluylsäure der Reduction und erschwert dadurch die Reindarstellung der p-Amidotoluylsäure. Die Anwendung des Zinns zieht übrigens in diesem Fall keinen Uebelstand nach sich, da man, wie oben angeführt, sofort das reine und zinnfreie Salz der p-Amidotoluylsäure erhält. Durch Behandeln desselben mit Ammoniak und Essigsäure erleidet man nur einen geringen Verlust, da p-Amidotoluylsäure in kaltem Wasser wenig löslich ist.

7) *Para-amidotoluylsaure Salze.*

Salzsaure p-Amidotoluylsäure, $C_8H_7(NH_2)O_2HCl$, scheidet sich unmittelbar beim Concentriren der Flüssigkeit aus, die man beim Behandeln der p-Nitrobenzoësäure mit Zinn und Salzsäure erhält. Durch Abwaschen mit Salzsäure oder Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure erhält man die Verbindung leicht vollkommen rein.

0,597 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben
0,455 Grm. $AgCl$.

	Berechnet	Gefunden
$C_8H_9NO_2HCl$	19,0 pC. Cl	18,9.

Salzsaure p-Amidotoluylsäure bildet grofse gut ausgebildete farblose Krystalle. Die Verbindung ist in Wasser leicht löslich, sehr schwer hingegen in verdünnter Salzsäure. Die wässerige Lösung wird daher durch concentrirte Salzsäure gefällt.

Schwefelsaure p-Amidotoluylsäure, $2(C_8H_9NO_2) \cdot H_2SO_4 + 2H_2O$, erhält man durch Behandeln der trockenen salzsauren Verbindung mit concentrirter Schwefelsäure bis zur Entfernung aller Salzsäure. Durch Umkrystallisiren aus Wasser erhält man lange farblose glänzende Prismen. Die Verbindung ist in heifsem Wasser leicht, in kaltem sehr wenig löslich; sie scheidet sich daher, wenn man die Lösung der freien Säure oder ihrer leichtlöslichen Salze mit Schwefelsäure versetzt, als ein krystallinischer Niederschlag ab. Die Verbindung ist luftbeständig und verliert über Schwefelsäure kein Wasser.

1) 0,500 Grm. verloren bei 130° 0,0415 Wasser.

2) 0,5451 Grm. der wasserfreien Verbindung gaben 0,3177 $BaSO_4$

	Berechnet	Gefunden
$2H_2O$	8,3 pC.	8,3
$2(C_8H_9NO_2)H_2SO_4$	20,0 SO_3	20,0.

Salpetersaure p-Amidotoluylsäure, $C_8H_9NO_2 \cdot HNO_3$, wurde durch Zerlegen der salzsauren Verbindung mit Silberlösung

bereitet. Die vom Chlorsilber befreite Lösung wurde vorsichtig in einem Strome von Schwefelwasserstoff verdunstet, wobei grofse Prismen zurückblieben. Die Verbindung ist in Wasser leicht löslich und enthält kein Krystallwasser.

0,240 Grm. der bei 110° getrockneten Substanz gaben 0,3920 CO₂ und 0,106 H₂O.

	Berechnet		Gefunden
C ₈	96	44,8	44,6
H ₁₀	10	4,7	4,9
N ₂	28	13,1	—
O ₅	80	37,4	—
	214	100,0.	

p-Amidotoluylsaures Baryum, 2(C₈H₅NO₂) Ba + 10 H₂O.

— Die schwefelsaure Verbindung wurde mit überschüssigem kohlensaurem Baryum gekocht. Beim langsamen Verdunsten der filtrirten Lösung über Schwefelsäure schieden sich grofse, vollkommen durchsichtige, scharf ausgebildete Tafeln aus. Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich und verliert über Schwefelsäure 8 H₂O. Die letzten zwei Molecule H₂O entweichen erst bei 100°.

0,305 Grm. verloren 0,0876 H₂O und gaben 0,1155 BaSO₄.

	Berechnet	Gefunden
10 H ₂ O	29,2 pC.	28,8
2 (C ₈ H ₅ NO ₂) Ba	31,4 pC. Ba	31,2.

Um *p*-amidotoluylsaures Aethyl darzustellen, wurde *p*-Nitrotoluylsäureäther mit Zinn und concentrirter Salzsäure erhitzt. Aus der erkalteten Flüssigkeit schieden sich weifse Krystalle aus, die leicht als *salzsaure p*-Amidotoluylsäure erkannt wurden.

0,2968 Grm. gaben 0,2262 AgCl.

	Berechnet	Gefunden
C ₈ H ₅ NO ₂ HCl	19,0 Cl	18,9.

Offenbar war also durch die Wirkung der concentrirten Salzsäure der gebildete *p*-Amidotoluylsäureäther zerlegt worden.

Para-Amidotoluylsäure-Amid, $\text{N} \left\{ \begin{smallmatrix} \text{C}_8\text{H}_6(\text{NH}_2)\text{O} \\ \text{H}_2 \end{smallmatrix} \right\} + \text{H}_2\text{O}.$ —

Man löst das Amid der p-Nitrotoluylsäure in der geringsten Menge siedenden Wassers, fügt überschüssiges Schwefelammonium hinzu, kocht einige Zeit und verdampft dann zur Trockne. Der Rückstand wird in möglichst wenig Wasser gelöst und die Lösung über Schwefelsäure verdunstet. Man erhält so größere Krystalle, die Krystallwasser enthalten.

0,552 Grm. verloren bei 115° 0,058 H_2O .

0,2226 Grm. der wasserfreien Verbindung gaben 0,516 CO_2 und 0,1394 H_2O .

	Berechnet		Gefunden
C_8	96	64,0	63,2
H_{10}	10	6,7	6,9
N_2	28	18,7	—
O	16	10,6	—
	150	100,0.	

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ 10,7 pC. H_2O 10,5.

Das Amid ist nur in ganz kaltem Wasser wenig löslich, schon in lauwarmem ist es reichlich löslich. 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 p-Amidotoluylsäure.

8) *Para-Diazoamidotoluylsäure*, *p-Chlortoluylsäure*, *p-Oxytoluylsäure*.

Para-Diazoamidotoluylsäure. — Eine alkoholische Lösung von p-Amidotoluylsäure scheidet auf Zusatz einer alkoholischen Lösung von salpetriger Säure einen orangegelben Niederschlag ab. Derselbe ist wahrscheinlich p-Diazoamidotoluylsäure. Kocht man ihn mit concentrirter Salzsäure, so bildet sich unter Entwicklung von Stickgas ein röthlicher Körper, der, durch Papier sublimirt, leicht in blendend

weisen Krystallen erhalten werden kann. Diese Krystalle sind *p*-Chlortoluylsäure, während das Filtrat davon *p*-Amidotoluylsäure enthält.

0,1174 Grm. der bei 120° getrockneten Säure gaben 0,096 AgCl.

	Berechnet	Gefunden
$C_8H_7ClO_2$	20,8 pC. Cl	20,2.

p-Chlortoluylsäure, $C_8H_7ClO_2$, ist in kaltem Wasser fast unlöslich und auch in siedendem Wasser sehr schwer löslich. Die Säure schmilzt bei 203°. Sie ist identisch mit der Säure, welche Hr. Vollrath durch Oxydation des Chlorxylols $C_6H_3Cl(CH_3)_2$ mit Chromsäure erhalten hat.

p-Oxytoluylsäure, $C_8H_8O_3$. — Die Oxysäuren lassen sich aus den Amidosäuren am Leichtesten nach dem Verfahren von Griefs darstellen, durch Kochen der Diazosäuren mit Wasser. In die concentrirte, gut abgekühlte Lösung der salpetersauren *p*-Amidotoluylsäure wurde ein langsamer Strom von salpetriger Säure geleitet. Der gebildete Niederschlag von salpetersaurer *p*-Diazotoluylsäure vermehrte sich noch nach einigem Stehen. Er wurde abfiltrirt, in eine große Menge siedenden Wassers eingetragen und die Flüssigkeit nach dem Uebersättigen mit Ammoniak stark eingengt. Durch Salpetersäure wurde die gebildete *p*-Oxytoluylsäure gefällt. Die kleine Menge der erhaltenen Substanz erlaubte keine eingehenden Reinigungsversuche. Unser Product war noch mit einer kleinen Menge einer Nitrosäure verunreinigt.

0,242 Grm. bei 120° getrockneter Substanz gaben 0,4875 CO_2 und 0,1049 H_2O .

	Berechnet		Gefunden
C_8	96	63,1	62,1
H_8	8	5,3	5,3
O_3	48	31,6	—
	152	100,0.	

Wir erhielten die *p*-Oxytoluylsäure in Gestalt kleiner gelblicher Prismen. Die Säure ist in kaltem Wasser schwer,

in heifsem leicht löslich. Sie scheint ein Molecul Krystallwasser zu enthalten. Das Bleisalz ist in Wasser wenig löslich.

p-Nitro-Oxytoluylsäure, $C_8H_7(NO_2)O_3$. — Das Filtrat von der Darstellung der salpetersauren *p*-Diazotoluylsäure blieb nach nochmaligem Einleiten von salpetriger Säure längere Zeit sich selbst überlassen. Es schied sich daraus eine reichliche Krystallisation von röthlicher Farbe ab. Nach dem Umkrystallisiren aus Wasser erhielten wir daraus ein aus sehr feinen Nadeln bestehendes gelbliches Krystallpulver, welches unter dem Mikroskop viel Aehnlichkeit mit Salpeterkrystallen zeigte. Der Körper ist wohl *p*-Nitro-Oxytoluylsäure.

0.2346 Grm. der bei 130° getrockneten Substanz gaben 0,4167 CO_2 und 0,0807 H_2O .

	Berechnet		Gefunden
C_8	96	48,7	48,4
H_7	7	3,6	3,8
N	14	7,1	—
O_3	80	40,6	—
	197	100,0.	

Dinitro-Cressol, $C_7H_6(NO_2)_2O$ (?). — Wie oben angegeben, hatten wir die *p*-Oxytoluylsäure erhalten durch Fällen der stark eingeeengten ammoniakalischen Lösung mit Salpetersäure. Um eine weitere Menge der Oxsäure zu erhalten, wurde die Mutterlauge eingedampft. Es trat hierbei eine lebhafte Gasentwicklung ein, und es schieden sich rasch gelbe Krystalle ab. Diese Krystalle lösten sich nicht in kaltem Wasser, wenig in siedendem, wobei sie schmolzen und sich mit den Wasserdämpfen zu verflüchtigen schienen. Die aus Wasser umkrystallisirte Substanz schmolz bei 85° .

0,129 Grm. gaben 0,2016 CO_2 und 0,0405 H_2O .

	Berechnet		Gefunden
C ₇	84	42,4	42,6
H ₈	6	3,1	3,5
N ₂	28	14,1	—
O ₅	80	40,4	—
	198	100,0.	

Nach L. Duclos (diese Annalen CIX, 141) ist übrigens das Dinitro-Cressol eine Flüssigkeit.

Zur Kenntnifs der Kohlenwasserstoffe der
Reihe C_nH_{2n+2} ;
von Carl Schorlemmer.

II.

1) *Di-Isopropyl*, C_6H_{14} .

Isopropyljodid wird von Natrium weder in der Kälte noch beim Erwärmen merkbar angegriffen; setzt man aber reinen, wasser- und alkoholfreien Aether zu, so tritt sehr bald eine Reaction ein und das Jodid wird unter Erwärmung und reichlicher Gasentwicklung zersetzt. Die Producte dieser Reaction sind : 1) *Propylen*, aus welchem Propylenbromid (Siedepunkt 145°) erhalten wurde, indem man die Gase durch Brom leitete ; 2) ein *gasförmiger Kohlenwasserstoff*, welcher nicht von Brom absorbirt wird und welcher mit leuchtender Flamme brennt, wahrscheinlich Propylwasserstoff; und 3) ein *flüssiger Kohlenwasserstoff*, welcher seiner Bildung und Zusammensetzung nach als Di-Isopropyl C_6H_{14} betrachtet werden mufs.

Die beste Ausbeute erhielt ich dadurch, dafs ich einen Kolben zur Hälfte mit Isopropyljodid füllte, die nöthige Menge