XXX. Zur Kenntniss der Brom-Toluylsäuren¹⁾;

von

Ad. Claus und H. Kunath.

Von den 10 aus der Theorie sich ableitenden isomeren Monobrom-Methylbenzoësäuren sind mit Sicherheit bis jetzt eigentlich nur 3, höchstens 4 bekannt, nämlich etwa:

Die (3) Brom- (4) Methyl-	} Benzoësäure.
„ (6) Brom- (2) Methyl-	
„ (2) Brom- (3) Methyl-	
und die (4) Brom- (3) Methyl-	

Ueber die andern liegen zum Theil noch gar keine, zum Theil ungenaue oder sich widersprechende Angaben vor.

Wir haben zunächst die bis jetzt noch fehlende zweite Brom-p-Toluylsäure und zwei der noch zweifelhaften Monobromderivate der o-Toluylsäure auf synthetischem Wege nach der Sandmeyer'schen Methode dargestellt und untersucht. Ueber die übrigen Bromtoluylsäuren soll in einer späteren Mittheilung berichtet werden.

(2) Brom- (4) Methyl-Benzoësäure:
Orthobromparatoluylsäure.

Unter diesem Namen ist von Kelbe und Koschnitzky²⁾ eine Säure beschrieben worden, von der schon von Claus und Christ³⁾ nachgewiesen ist, dass sie ihrer Entstehung nach (aus Bromcymol) nicht wohl dieser Structur entsprechen kann, sondern eher eine unreine m-Brom-p-Toluylsäure sein dürfte. Unsere Untersuchungen haben dieses direct bestätigt, insofern wir für die (2) Brom-p-toluylsäure den Schmelzpunkt 140° gefunden haben, während der von Kelbe und Koschnitzky für ihre Säure gefundene Schmelzpunkt 196° nur 8° niedriger, als der der (3) Brom-p-toluylsäure liegt.

Das zu unseren Versuchen nöthige (2) Brom- (4) Methyl-

¹⁾ Ausführlichere Angaben siehe: Kunath, Inaug. Dissertation, Freiburg i. B. 1888.

³⁾ Ber. 19, 1731.

²⁾ Das. S. 2165.

Anilin — gewöhnlich als m-Brom-p-toluidin bezeichnet — war durch Bromiren des Acetparatoluids nach der Vorschrift von Wroblewsky¹⁾ dargestellt und siedete constant bei 240°. Die Ueberführung dieses Amids in das Nitril geschah unter Anwendung der schon wiederholt beschriebenen Vorsichtsmassregeln. Ausbeute an Nitril bis zu 32 % des in Reaction gebrachten Amins.

Das (2) Brom- (4) Methyl-Benzonitril:

krystallisirt in flachen, farblosen Nadeln, die bei 47° (uncorr.) schmelzen. Es ist in Alkohol, Aether, Chloroform etc. leicht löslich, in Wasser so gut wie unlöslich. Mit Wasserdämpfen ist es flüchtig und auf diese Weise aus dem rohen Reactionsprodukt leicht rein zu erhalten.

	Berechnet:	Gefunden:
C	48,98	48,65 %
H	3,06	3,26 „
Br	40,82	41,07 „
N	7,15	7,40 „

Die Verseifung des Nitrils geht mit Kalilauge schnell und ziemlich glatt vor sich und ist in diesem Fall der Zersetzung mit Schwefelsäure vorzuziehen.

Die o-Brom-p-Toluylsäure: $\overset{4}{\text{CH}_3} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \overset{2}{\text{Br}} \cdot \overset{1}{\text{CO}_2\text{H}}$ krystallisirt aus der heissen wässrigen Lösung, wie aus Alkohol in feinen, schneeweissen Nadeln, die bei 140° (uncorr.) schmelzen. Aus ätherischer Lösung hinterbleibt sie als Krystallkruste, in kaltem Wasser ist sie nur sehr wenig löslich.

	Berechnet:	Gefunden:
C	44,65	44,28 %
H	3,25	3,65 „
Br	37,2	36,7 „

Das Ammoniumsalz krystallisirt in kleinen, weissen, concentrisch gruppirten Nadeln, die in Wasser sehr leicht löslich sind.

Das Kaliumsalz: $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \overset{4}{\text{CH}_3} \cdot \overset{2}{\text{Br}} \cdot \overset{1}{\text{CO}_2\text{K}} + 4\text{H}_2\text{O}$ ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt nur schwierig in kleinen, aus Nadeln gebildeten warzenförmigen Aggregaten.

¹⁾ Ann. Chem. 168, 153.

Berechnet:		Gefunden:
4 H ₂ O	22,15	21,74 %.

Das Natriumsalz: $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot Br \cdot CO_2Na + 3H_2O$ kry-
stallisirt ebenfalls in kleinen, concentrisch gruppirten Nadeln,
die in Wasser sehr leicht löslich sind.

Berechnet:		Gefunden:
3 H ₂ O	18,55	18,95 %
Na	9,59	9,78 „.

Das Calciumsalz: $(C_6H_3BrO_2)_2 \cdot Ca + 2H_2O$, ist in Wasser
ziemlich leicht löslich und bildet kleine, farblose Nadeln.

Berechnet:		Gefunden:
2 H ₂ O	7,14	7,64 %.

Das Baryumsalz: $(C_6H_3BrO_2)_2 \cdot Ba + 6H_2O$ bildet beim
Eindunsten seiner Lösung aus kleinen Blättchen bestehende
Krusten, die in Wasser leicht löslich sind.

Berechnet:		Gefunden:
6 H ₂ O	16,05	16,01 %
Ba	24,25	24,51 „.

Das Silbersalz und das Bleisalz bilden weisse Nieder-
schläge, das Kupfersalz einen hellblauen Niederschlag: Alle
drei in Wasser kaum löslich.

(2) Brom- (4) Methyl-Benzoylchlorid hinterbleibt
beim Verdunsten der Chloroformlösung in aus feinen Nadeln
bestehenden Krusten, die bei 120° (uncorr.) schmelzen.

Berechnet:		Gefunden:
Br + Cl	51,67	51,26 %.

Das Amid: $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot Br \cdot CO \cdot NH_2$, aus der ätherischen
Lösung des Chlorids durch Ammoniakgas erhalten, sublimirt
in feinen, weissen Nadeln, die bei 137° schmelzen.

Berechnet:		Gefunden:
N	6,54	6,90 %.

Da die (3) Brom-p-toluylsäure synthetisch aus dem
entsprechenden Toluidin noch nicht dargestellt, auch ihr Nitril
noch nicht bekannt ist, so haben wir auch diese Reaction aus-
geführt.

Das m-Brom-p-tolunitril: $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot Br \cdot CN$, aus
dem (3) Brom- (4) Methyl-Anilin auf die gewöhnliche Weise

in befriedigender Ausbeute erhalten, krystallisirt aus Alkohol und Aether in kleinen, farblosen Nadeln, die bei 44° schmelzen. Durch Verseifen mit Kali entsteht daraus:

m-Brom-p-methylbenzoësäure: $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \overset{4}{\text{CH}_3} \cdot \overset{3}{\text{Br}} \cdot \overset{1}{\text{CO}_2\text{H}}$, die aus heissem Wasser in kleinen, bei 204° schmelzenden Nadeln¹⁾ krystallisirt.

a-m-Brom-o-toluylsäure: $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \overset{2}{\text{CH}_3} \cdot \overset{5}{\text{Br}} \cdot \overset{1}{\text{CO}_2\text{H}}$.

Unter dieser Bezeichnung ist von Jacobson²⁾ eine durch Oxydation des (4) Brom-o-xylols erhaltene Säure mit dem Schmelzpunkt 174° — 176° angegeben, während Claus³⁾ und Pieszeck die gleiche Constitution für die von ihnen aus dem (4) Brom- (2) äthyltoluol durch Oxydation dargestellte Säure in Anspruch nehmen, deren Schmelzpunkt 118° ist.

Wie man leicht sieht, können aus dem Brom-o-xylol folgender Structur, wie es nachgewiesener Massen beim Bromiren des o-Xylols entsteht:

die beiden Brom-o-toluylsäuren: $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \overset{2}{\text{CH}_3} \cdot \overset{4}{\text{Br}} \cdot \overset{1}{\text{CO}_2\text{H}}$ und: $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \overset{2}{\text{CH}_3} \cdot \overset{5}{\text{Br}} \cdot \overset{1}{\text{CO}_2\text{H}}$, gebildet werden, je nachdem der eine oder der andere Methylrest der Oxydation anheim fällt! Aus dem Bromprodukt des o-Aethyltoluols der Structur:

kann dagegen, weil in ihm das Aethyl zur Carboxylgruppe oxydirt werden muss, nur die eine Brom-o-toluylsäure:

¹⁾ Ber. 21, 225.

²⁾ Das. 17, 2375.

³⁾ Das. 19, 3088.

$C_6H_3.C\overset{2}{H}_3.Br.\overset{5}{C}\overset{1}{O}_2H$ entstehen. Da die aus der Oxydation der beiden Verbindungen hervorgehenden Produkte nun aber notorisch verschieden sind, so ergibt sich logischerweise von selbst für die von Jacobson beschriebene¹⁾ Säure nicht die von ihm beanspruchte Constitution, sondern die Structur: $C_6H_3.C\overset{2}{H}_3.Br.\overset{4}{C}\overset{1}{O}_2H$. Dass dem in der That so ist, wird durch die folgenden synthetischen Darstellungen der beiden Säuren über jeden Zweifel bewiesen.

Das aus dem entsprechenden Brom-o-toluidin dargestellte:

a-m-Brom-o-tolunitril: $C_6H_3.C\overset{2}{H}_3.Br.\overset{5}{C}\overset{1}{N}$,

bildet, aus Alkohol und Aether krystallisirt, lange, farblose Nadeln, welche bei 42° schmelzen. In Wasser sind sie unlöslich; dagegen destillirt die Verbindung leicht mit Wasserdämpfen und kann auf diese Weise am bequemsten rein erhalten werden. Die Ausbeute an reinem Nitril beim Arbeiten nach der gewöhnlichen Vorschrift betrug über 40% vom in die Reaction eingeführten Bromtoluidin. Durch zweistündiges Kochen des Nitrils mit dem doppelten der berechneten Menge Kalihydrat am Rückflusskühler erfolgt die Verseifung quantitativ, und die so erhaltene

(5) Brom-2-Methyl-Benzoësäure wird nach einmaligem Umkrystallisiren aus kochendem Wasser vollkommen farblos und rein mit dem Schmelzpunkt 118° — also genau übereinstimmend mit den Angaben von Claus und Pieszcsek über die aus (4) Bromäthyltoluol dargestellte Säure — erhalten. In Alkohol, Aether etc. leicht löslich, ebenso in heissem Wasser, ist sie in kaltem Wasser kaum löslich.

	Berechnet:	Gefunden:
C	44,65	44,31 %
H	3,25	3,54 „
Br	37,20	37,40 „

¹⁾ Uebrigens halte ich es für mehr als wahrscheinlich, dass bei der Oxydation des Brom-o-Xylols beide Säuren neben einander gebildet werden. In anderen analogen Fällen, in denen es sich um die Oxydation von einem unter mehreren verschiedenständigen Methylresten handelte, habe ich die Erfahrung gemacht, dass meta- und para-ständige Methylreste etwa gleich leicht der Oxydation zugänglich sind! — Ich lasse eben die Oxydationsversuche mit (4) Chlor-o-Xylol ausführen.

Von den Salzen der a-m-Brom-o-toluylsäure sind die mit den Alkalimetallen in kaltem Wasser nicht so sehr leicht löslich und krystallisiren aus der heissen wässrigen Lösung in feinen, farblosen Nadelchen; Baryum- und Calcium-Salz sind noch schwerer löslich und schiessen aus den heissen Lösungen in langen, weissen Nadeln an. Silber- und Blei-Salz bilden weisse, das Kupfersalz einen grünen Niederschlag, die sämmtlich in Wasser unlöslich sind. Die genauere Untersuchung dieser Salze ist noch nicht beendet.

p-Brom-o-Methyl-Benzoësäure: $C_6H_3 \cdot \overset{2}{CH_3} \cdot \overset{4}{Br} \cdot \overset{1}{CO_2H}$.

Es ist diese Säure schon früher von Nourisson¹⁾ auf synthetischem Wege mittelst der Sandmeyer'schen Reaction aus p-Brom-o-toluidin dargestellt; da aus der kurzen Beschreibung, wie sie Nourisson gegeben hat, jedoch die Identität der von Jacobson²⁾ beschriebenen Säure nicht herzuleiten ist, so schien es uns nöthig, die synthetische Darstellung zu wiederholen. Dabei fanden wir alle Angaben Nourisson's genau bestätigt.

Das Nitril: $C_6H_3 \cdot \overset{2}{CH_3} \cdot \overset{4}{Br} \cdot \overset{1}{CN}$, bildet lange, farblose Nadeln, die bei 70° schmelzen.

Die p-Brom-o-toluylsäure krystallisirt aus kochendem Wasser, in dem sie nicht sehr löslich ist, in langen, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 187°.

Das Kalksalz ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt in Nadeln und prismatischen Säulchen, die, wie auch von Jacobson für ein von ihm dargestelltes Kalksalz angegeben ist, 2 Mol. Krystallwasser enthalten. Zur sicheren Feststellung der Identität lasse ich eben auch die Säure aus Brom-o-xylol in grösserer Menge darstellen.

¹⁾ Ber 20, 1016.

²⁾ Das. 17, 2375.