

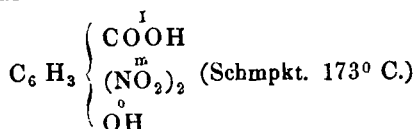
333. H. Hübner, S. M. Babcock und H. Schaumann: Ueber Nitrosalicylsäuren und Dinitrophenole.

(II. Mittheilung aus dem Göttinger Universitätslaboratorium von H. Hübner.)

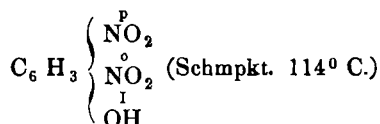
(Eingegangen am 4. Juli.)

Als Erweiterung zu meiner Untersuchung über Nitrosalicylsäuren (Ann. Chem. Pharm. 195, 1) gebe ich hier einige Ergebnisse aus einer grösseren Untersuchung, die ich mit den HH. S. Moulton Babcock und H. Schaumann gemeinsam ausgeführt habe.

Hr. S. Moulton Babcock hat aus der Dinitrosalicylsäure

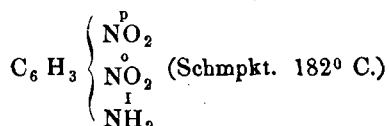


durch Erhitzen mit Wasser auf 200° C. das Dinitrophenol



dargestellt.

Hr. Schaumann hat dies Dinitrophenol zunächst in Dinitroanilin

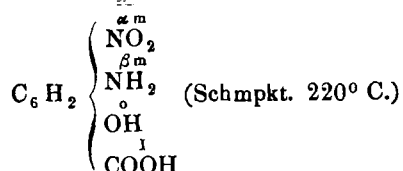


übergeführt und aus diesem dann Metadinitrobenzol



gebildet. Damit ist die Beziehung der Nitrogruppen in der Dimetanitrosalicylsäure zu einander bestätigt.

Hr. S. Moulton Babcock hat dann die Dimetanitrosalicylsäure in die schön krystallisirte α -Nitramidosalicylsäure



übergeführt, dieselbe genau untersucht und gezeigt, dass diese Säure beim Ersetzen der Amidogruppe durch ein Wasserstoffatom in die α -Nitrosalicylsäure (Schmpkt. 228° C.) übergeht.

Demnach ist die Nitrogruppe, die zur Hydroxylgruppe in der Orthobeziehung steht, durch Wasserstoff leichter veränderlich als die Paranitrogruppe der Dimetanitrosalicylsäure.

Durch die Untersuchungen über die α - und β -Nitrosalicylsäure sind nun folgende Beziehungen der Gruppen in den beiden Metanitrosalicylsäuren und in der Dimetanitrosalicylsäure durch Versuche festgestellt.

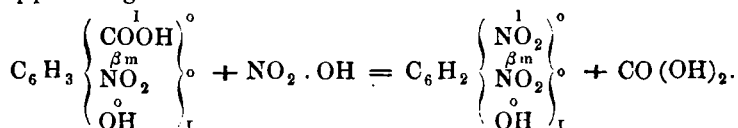
Nämlich die Beziehung

der Carboxylgruppe zu der Hydroxylgruppe,
der Carboxylgruppe zu beiden Nitrogruppen,
der Hydroxylgruppe zu beiden Nitrogruppen
und der Nitrogruppen zu einander.

Endlich ergab sich noch durch die Untersuchungen von v. Adlerskron einerseits und von S. Moulton Babcock andererseits der auffällige Umstand, dass bei der Nitrirung der β -Nitrosalicylsäure (nicht der α -Nitrosalicylsäure) neben anderen Verbindungen β -Dinitrophenol (Schmpkt. 63—64° C.) erhalten wird, während Hr. Babcock gezeigt hat, dass durch Abspalten von Kohlenstoffdioxid von der Dimethanitrosalicylsäure ausschliesslich α -Dinitrophenol (Schmpkt. 114° C.) entsteht.

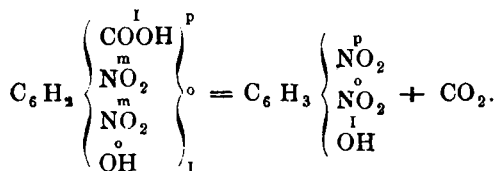
Hr. Schaumann hat die Beobachtung von v. Adlerskron mit grösseren Mengen von β -Metanitrosalicylsäure, die er besonders reichlich beim Nitriren mit sehr starker und sehr kalter Salpetersäure zu erhalten schien, geprüft und vollständig bestätigt gefunden.

Diese Beobachtungen erklären sich in folgender Weise. Die leicht wandelbare β -Metanitrosalicylsäure wird durch Salpetersäure unter Austausch der Carboxylgruppe durch die Nitrogruppe zerlegt:



Demnach ist also das β -Dinitrophenol als Diorthonitrophenol anzusehen, wenn man die Beziehung der Nitrogruppen zu der Hydroxylgruppe betrachtet.

Ganz verschieden von dem angeführten Hergang ist dagegen die Zersetzung der fertig gebildeten Dinitrosalicylsäure. Die Dimetanitrosalicylsäure zerfällt bei 200° C. einfach in Kohlenstoffdioxid und α -Dinitrophenol:



Diese Bildungsweise des β -Dinitrophenols bestätigt die übliche Ansicht über seine Natur, andererseits ergibt sich aus der Natur dieses Dinitrophenols seine Entstehung nur aus der β -Metanitrosalicylsäure.

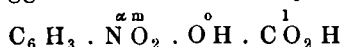
334. H. Hübner: Ueber Jodsalicylsäuren und andere Abkömmlinge von Hydroxybenzoëssäuren.

[II. Mittheilung aus dem Göttinger Universitätslaboratorium.]

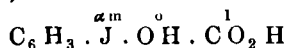
(Eingegangen am 4. Juli.)

Die Untersuchung von A. Goldberg (Journ. f. prakt. Chemie, Bd. 19, 1879, S. 359) veranlasst mich einige Beobachtungen zu veröffentlichen, die sich auf die Darstellung der disubstituirten Carboxylbenzole beziehen. Diese Beobachtungen sind theilweise schon in Dissertationen gedruckt.

1. Hr. F. Mügge hat die α -Nitrosalicylsäure



(Schmelzpunkt 228°C.) ebenfalls in eine Jodsalicylsäure



(Schmelzpunkt 196°C.) übergeführt. Dieselbe giebt folgende Salze:

- $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{J} \cdot \text{OH} \cdot \text{CO}_2\text{Na}$, H_2O (farblose, sehr lösliche Säulen)
- $(\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{J} \cdot \text{OH} \cdot \text{CO}_2)_2\text{Mg}$, $6\text{H}_2\text{O}$ (farblose, sehr lösliche Prismen),
- $(\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{J} \cdot \text{OH} \cdot \text{CO}_2)_2\text{Ca}$, $6\text{H}_2\text{O}$ (- - - -),
- $(\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{J} \cdot \text{OH} \cdot \text{CO}_2)_2\text{Ba}$, $4\text{H}_2\text{O}$ (farblose, sehr lösliche Blättchen),
- $(\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{J} \cdot \text{OH} \cdot \text{CO}_2)_2\text{Pb}$, (in Wasser unlöslicher, weisser Niederschlag),
- $(\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{J} \cdot \text{OH} \cdot \text{CO}_2)_2\text{Ag}_2$ (- - - - gelblicher - -).

Diese Säure lässt sich zu einer Metajodnitrosalicylsäure nitriren,

$\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \overset{\beta^m(?) \alpha^m}{\text{NO}}_2 \cdot \overset{1}{\text{J}} \cdot \text{OH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ (Schmelzpunkt 204°C.), wahrscheinlich eine Metanitrometajodsäure. Weitere Abkömmlinge diese Säure sind noch in Untersuchung.

2. In ganz gleicher Weise ist auch die β -Metanitrosalicylsäure in eine Jodsäure und andere substituirte Carboxylbenzole übergeführt worden.

3. Die Metanitrometaamidobenzoëssäure, wurde durch Vertretung der Amidogruppe ebenfalls in andere hierher gehörige Säuren übergeführt.

4. Endlich gelang es Parahydroxybenzolabkömmlinge in substituirte Parahydroxybenzoëssäuren überzuführen und diese weiter umzuwandeln.