

Molekül enthaltenen Wasserstoffatome multiplicirt, für die Alkoholreihe die Constante 8.5 mit der halben Anzahl der Wasserstoffatome.

Wir gedenken bald auf diese und noch andere interessante Ergebnisse unserer Betrachtungen über die absolute Ausdehnung ausführlicher zurückzukommen.

Berlin, im August 1879.

449. Thomas Maxwell: Ueber Paranitrophenylelessigsäure.

[Aus dem chem. Laboratorium der Akademie d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 30. August.)

Die Derivate der Phenylessigsäure haben, seitdem Baeyer die nahe Beziehung derselben zum Oxindol nachgewiesen hat und H. Salzkowski Phenylessigsäure bei der Pankreasfäulniß der Hornsubstanz und der Wolle auffand, erneutes Interesse gewonnen.

Radziszewski¹⁾ erhielt durch Nitrirung der Phenylessigsäure in vorherrschender Menge eine bei 114° C. schmelzende Nitrophenylelessigsäure, welche er als reine Paraverbindung anspricht. Aus der Mutterlauge erhielt er mit Hülfe der Bariumsalze eine bei 98° C. schmelzende Nitrosäure, welche er als Orthonitrophenylelessigsäure bezeichnet.

Zur Darstellung des Oxindols konnte Baeyer das Gemenge der rohen Nitrosäuren benutzen, ohne zuvor die Orthosäure zu isoliren, da durch die innere Anhydridbildung des letzteren bei der Reduction zu Oxindol von der zugleich entstandenen Paraamidophenylelessigsäure eine leichte Trennung möglich war. Hierbei bemerkte Prof. Baeyer, daß die bei 114° C. schmelzende Paranitrophenylelessigsäure eine gewisse Menge Oxindol bei der Reduction gab, so dass die Existenz dieser Säure als chemisches Individuum sehr in Frage gestellt war. Es schien deshalb eine neue Untersuchung der Nitroderivate der Phenylessigsäure für geboten. Schon früher wurde versucht, die isomeren Säuren mit Hülfe der Bariumsalze zu trennen, aber ohne zu einem günstigen Resultat zu gelangen.

Ich habe durch Darstellung der Methyläther der Nitrophenylelessigsäuren einen passenden Weg zur Trennung gefunden, und ist es mir bis jetzt gelungen die Paranitrophenylelessigsäure rein zu erhalten; dieselbe besitzt durchaus abweichende Eigenschaften von den von Radziszewski angegebenen. Zur Darstellung der Phenylessigsäure verseifte ich das Benzylcyanid mit englischer Schwefelsäure. 20 g Benzylcyanid wurden mit 40 g Schwefelsäure langsam erhitzt. Sobald eine Reaction eintritt, gießt man die Flüssigkeit in kaltes Wasser;

¹⁾ Diese Berichte II, 209 und III, 648.

es scheidet sich ein voluminöser Niederschlag ab, der in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich ist, und wie Hr. A. Scheibe nachgewiesen hat, aus dem bei 158° C. schmelzenden Amid der Phenyllessigsäure besteht. Man saugt den Niederschlag ab, wäscht mit Wasser nach und kocht so lange mit Natronlauge, bis die Entwicklung des Ammoniaks beendigt ist, fällt die Phenyllessigsäure mit Schwefelsäure, filtrirt die abgeschiedene Säure ab und extrahirt die Mutterlaugen wiederholt mit Aether.

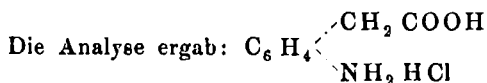
Zur Nitrirung werden 20 g Phenyllessigsäure in 200 g rauchender Salpetersäure eingetragen; sobald die heftige Reaction beendigt ist, giesst man in etwa das Vierfache kalten Wassers und lässt langsam auf dem Wasserbad verdunsten. Nachdem die Flüssigkeit eingeeengt ist, krystallirt beim Erkalten die bei 114° C. schmelzende Säure heraus; durch weiteres Eindampfen auf ein kleines Volumen erhält man ein bei circa 98° C. schmelzendes Säuregemisch. Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus heissem Wasser der bei 114° C. schmelzenden sogenannten Paranitrophenylsäure erhält man schliesslich eine geringe Menge eines Produkts, welches bei 150° C. schmilzt; durch Umkrystallisiren aus Alkohol hingegen verändert sich der Schmelzpunkt nicht.

Zur Darstellung des Methyläthers wird die Lösung der bei 114° C. schmelzenden Nitrosäure in dem dreifachen Gewicht Methylalkohol mit Salzsäuregas gesättigt. Nach einigen Stunden Stehen wird der Methylalkohol und die Salzsäure verjagt, mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron geschüttelt und mit Aether extrahirt. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibt ein gelb gefärbtes Oel, aus dem bald dicke, lange Spiesse anschiessen. Dieselben werden von der Mutterlauge durch Absaugen getrennt, gut abgepresst und aus viel kochendem Ligroin umkrystallisirt. Es werden so 2—3 Zoll lange, glänzende Nadeln erhalten, die bei 54° C. schmelzen und sich bei der näheren Untersuchung als reiner Paranitrophenyllessigsäuremethyläther erwiesen.

Die Verseifung des prachtvoll krystallisirenden Methyläthers muss mit grosser Vorsicht ausgeführt werden, da sonst immer ein rothgelber Körper entsteht, der bis jetzt noch nicht näher untersucht wurde. Man verfährt am besten so, dass man wenig des Aether in kochendes Wasser bringt und tropfenweise Natronlauge zusetzt, bis das Oel ganz verschwunden ist. Man lässt erkalten; wenn unverseifter Aether auskrystallisirt, so filtrirt man von demselben ab. Beim Ansäuern fällt die Säure, die bei 151.5 — 152° C. schmilzt, als schwach gelb gefärbter, krystallinischer Niederschlag aus. Beim Umkrystallisiren aus Wasser und wenig Thierkohle erhält man die Säure in langen, seiden-glänzenden Nadeln, die ebenfalls bei 151.5 — 152° C. schmelzen.

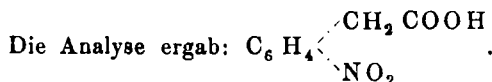
1 g der Säure wurde mit chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure oxydirt. Schon beim Kochen findet Ausscheidung von Kry-

stallen statt. Beim Erkalten erstarrt die ganze Masse zu einem Krystallbrei. Die fast quantitativ erhaltene Nitrobenzoësäure schmolz nach dem Umkrystallisiren aus Wasser bei 238° C. Es war somit nur Paranitrobenzoësäure entstanden. Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure entstand kein Oxindol, sondern wurde nur das in langen, schönen Nadeln krystallisirende, salzsaure Salz der Amidophenylelessigsäure erhalten. Das Salz ist wasserfrei.



	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2\text{HCl}$	Gefunden
Cl	18.938	18.654.

Die Paranitrophenylelessigsäure ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser und schmilzt bei $151.5 - 152^{\circ}$ C.



	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}_4$	Gefunden
C	53.0388	53.1105
H	3.8673	4.0433.

Die Alkalisalze der Säure sind sehr leicht löslich in Wasser.

Das Bariumsalz ist leicht löslich in Wasser und krystallisirt in kleinen, gelben Nadeln. Es enthält kein Krystallwasser.

	Berechnet	Gefunden
Ba	27.5653	27.6033.

Das Zinksalz erhält man durch Lösen von Zinkoxyd in der kochenden wässrigen Lösung der Säure; es krystallisirt in dicken Nadeln. Dieselben enthalten 1 Molekül Krystallwasser. Die Analyse spricht für das Vorliegen eines sauren Zinksalzes.

	Berechnet	Gefunden
Zn	7.692	8.293.

Das Silbersalz erhält man durch Zusatz von salpetersaurem Silber zu einer Lösung von paranitrophenylelessigsaurem Ammoniak als dicken, weissen Niederschlag; es krystallisirt aus heissem Wasser in feinen, fast farblosen Nadeln. In kaltem Wasser schwer, in kochendem leichter löslich. Es enthält kein Krystallwasser.

	Berechnet	Gefunden
Ag	37.5	37.333.

Der Methyläther der Paranitrophenylelessigsäure ist sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol und Aether; schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser; wird besonders schön aus viel heissem Ligroin erhalten. Schmelzpunkt 54° . Beim Zusatz von einigen Tropfen von alkoholischer Kalilauge zu einer alkoholischen Lösung des Aethers entsteht eine schöne violette Färbung.

Die Analyse ergab: $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{CH}_2 \text{CO} \cdot \text{OCH}_3 \\ \text{NO}_2 \end{cases}$

	Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_4$	Gefunden
C	55.3856	55.6292
H	4.6054	4.9102.

Der Aethyläther wurde aus der reinen Paranitrophenylessigsäure wie der Methyläther dargestellt. Aus heissem Ligroin krystallisirt er, wenn die Lösung concentrirt ist, in dünnen Blättchen; beim langsamen Verdunsten in breiten, dünnen Platten und schmilzt bei 65.5 — 66° C. Er giebt auch die violette Färbung mit alkoholischer Kalilauge. Wie der Methyläther ist er leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer löslich in Ligrion.

Die Analyse ergab: $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{CH}_2 \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{NO}_2 \end{cases}$

	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}_4$	Gefunden
C	57.4162	57.5441
H	5.2631	5.3936.

Die von dem Methyläther der Parasäure abgesaugte Mutterlauge erstarrt bei niedriger Temperatur beinahe vollständig. Der Krystallkuchen wird mehrmals zwischen abgekühltem Papier abgepresst, wieder geschmolzen und nach dem Erstarren wieder abgepresst. Man erhält so ein bei 18° C. schmelzendes Produkt, welches sich nur schwierig aus Ligroin durch Abkühlen umkrystallisiren lässt, wobei der Schmelzpunkt kaum stieg. Beim Verseifen des Aethers wurde eine bei 113° C. schmelzende Säure erhalten. Beim Oxydiren dieser Säure mit chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure entsteht ein Säuregemisch, aus welchem durch Umkrystallisiren aus Wasser zu ungefähr gleichen Theilen Paranitrobenzoësäure vom Schmelzpunkt 235° C. und Orthonitrobenzoësäure vom Schmelzpunkt 138° C. erhalten wurde. Bei der Reduction entstand ungefähr die Hälfte der angewendeten Säure aus Oxindol.

Die Analyse ergab: $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{CH}_2 \text{COOH} \\ \text{NO}_2 \end{cases}$

	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}_4$	Gefunden
C	53.0386	53.0403
H	3.8673	3.9273
N	7.7347	7.0802.

Es krystallisirten demnach ebenso wie es für die Nitrobenzoësäuren nachgewiesen ist, sowohl die freie Nitrophenylessigsäure als auch deren Aether zusammen, und es besitzen diese Gemenge bestimmte Schmelzpunkte.

Versuche, aus der niedriger schmelzenden, leichter löslichen Nitrophenylelessigsäure einen krystallisirenden Methyläther zu erhalten, führten zu keinem Resultat. Der als Oel erhaltene Aether setzte auch nach monatelangem Stehen keine Krystalle ab, auch nicht in einem Kältegemisch. Hingegen krystallisirte der Aethyläther zum grössten Theile, und schmolz derselbe nach dem Umkrystallisiren aus Ligrion, aus welchem er in kleinen, dünnen Blättchen erhalten wurde, bei 50° C.

Die Analyse dieses Aethers ergab: $C_6H_4 \begin{matrix} \nearrow CH_2COOC_2H_5 \\ \searrow NO_2 \end{matrix}$.

	Berechnet für $C_{10}H_{11}NO_4$	Gefunden
C	57.416	57.249
H	5.263	5.45.

Durch Verseifen wurde wieder ein Säuregemisch von Schmelzpunkt 113° C. erhalten. Beim Umkrystallisiren aus viel Wasser scheidet sich zuerst eine Säure aus, die bei 151.5—152.6° C. schmolz, also reine Paranitrophenylelessigsäure war. Aus der Mutterlauge wurde wieder die bei 113° C. schmelzende Säure erhalten, auch stieg der Schmelzpunkt durch öfteres Umkrystallisiren nicht wesentlich.

Es liegt demnach wieder eine Molekularverbindung der Para- und Orthonitrophenylelessigsäure vor.

450. Ferd. Tiemann und C. Preusse: Ueber die quantitative Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffs.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCIX; eingegangen am 15. August.)

Man hat in letzterer Zeit zur quantitativen Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffs entweder gasvolumetrische Methoden, oder ein von Schützenberger und Risler ¹⁾ ausgearbeitetes volumetrisches Verfahren oder endlich eine von Mohr ²⁾ angegebene Titrimethode angewandt. Wir haben die drei genannten Verfahrenswesen einer vergleichenden experimentellen Prüfung unterworfen und haben sie im Folgenden nochmals genau beschrieben, um ein Urtheil über ihre zweckmässige Anwendbarkeit in irgend einem gegebenen Falle zu ermöglichen.

I. Gasvolumetrische Methode.

Will man dieselbe anwenden, so müssen die gelösten Gase zuvor von dem Wasser getrennt werden. Man bewerkstelligt dies dadurch, dass man die Gase in ein über dem zu untersuchenden

¹⁾ Bulletin de la société chimique 1878, t. XIX, 152 und t. XX, 145.

²⁾ Mohr's Titrimethode. V. Auflage. S. 220.