

Bei diesen letzten Versuchen bin ich von Hrn. Theodor Schmidt unterstützt worden, wofür ich demselben bestens danke.

Es ist somit festgestellt, dass das freie Phenylhydrazin sich zwar mit den Lactonen verbindet, aber dass die Einwirkung in anderm Sinne erfolgt, als bei Aldehyden und Ketonen, und man wird die Lactonderivate leicht von den Condensationsproducten der letztern (durch ihre Unbeständigkeit gegen Alkalien) unterscheiden können. Die Brauchbarkeit des Phenylhydrazins als Reagens wird also nicht beeinträchtigt, besonders, wenn man sich der von Emil Fischer¹⁾ empfohlenen Lösung von 2 Theilen salzsaurem Phenylhydrazin und 3 Theilen krystallisirtem essigsauerm Natron bedient.

Ich habe mit diesem Reagens eine verdünnt alkoholische Lösung von Phtalid 5 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt und dabei nur Spuren des beschriebenen Reactionsproductes nachweisen können. Nach einem Versuche, welchen Hr. Prof. E. Fischer angestellt hat, entsteht dasselbe in sehr geringer Menge, wenn man das Erwärmen in einer offenen Schale vornimmt. Es ist dabei Gelegenheit zum Wegdunsten von Essigsäure und damit zur Bildung von freiem Phenylhydrazin geboten, welches dann auf Phtalid einwirken kann.

Andere Arbeiten verhindern mich jetzt, die Untersuchung fortzusetzen, und dies veranlasste mich, die gewonnenen Resultate zu publiciren.

89. Peter Griess: Zur Kenntniss der Meta- und Para-Oxy-nitrobenzoësäure.

(Eingegangen am 18. Februar.)

Obwohl die erste *m*-Oxynitrobenzoësäure von Gerland²⁾ bereits vor 33 Jahren durch Einwirkung von Salpetersäure auf *m*-Oxybenzoësäure dargestellt wurde, so ist doch die relative Stellung der Nitrogruppe in derselben bis jetzt noch nicht ermittelt worden, und dasselbe ist auch der Fall mit der zuerst bekannt gewordenen *p*-Oxynitrobenzoësäure, die Barth³⁾ auf ähnliche Weise aus *p*-Oxybenzoësäure erhielt. Ganz anders verhält es sich dagegen mit den verschiedenen *m*-Oxynitrobenzoësäuren und mit der *p*-Oxynitrobenzoësäure, welche

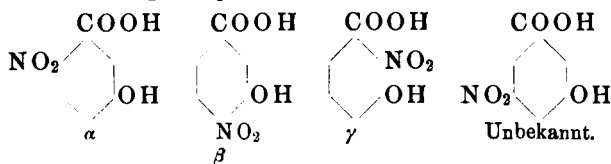
¹⁾ Diese Berichte XVII, 572.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 91, 192.

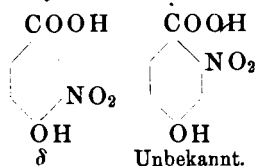
³⁾ Zeitschr. für Chemie 1866, 647.

ich selbst aus entsprechenden Amidonitrobenzoësäuren durch Austausch der Amidogruppen gegen Hydroxyl dargestellt und unter den bezüglichen Namen α -, β -, γ - und δ -Oxynitrobenzoësäure, schon vor längerer Zeit kurz beschrieben habe¹⁾, indem deren Constitution als sicher festgestellt zu betrachten ist. Es erhellt dieselbe aus folgender Zusammenstellung, in welcher auch die noch nicht bekannten, nach der Kekulé'schen Theorie aber existenzfähigen Säuren mit aufgeführt sind.

p-Oxynitrobenzoësäuren:



p-Oxynitrobenzoësäure:

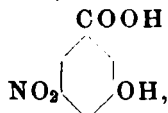


Damit beschäftigt, meine Untersuchungen über die von mir entdeckten Oxynitrobenzoësäuren zum Abschluss zu bringen, lag es mir daran, auch die Natur der Säuren von Gerland und Barth aufzuklären, und ich erlaube mir die Resultate der zu diesem Zweck angestellten Versuche hier kurz mitzutheilen.

Was zunächst die Säure von Gerland betrifft, so soll diese nach seinen Angaben durch Auflösen von *m*-Oxynitrobenzoësäure in Salpetersäure von 1.36 spec. Gewicht und nachheriges Eindampfen der Lösung zur Trockne erhalten werden, welche Darstellungsweise jedoch bei mir nie zum Ziele geführt hat, sondern stets ging die Nitrirung weiter unter Bildung eines Gemisches von Di- und Trinitrooxybenzoësäure. Die Leichtigkeit, mit welcher die *m*-Oxybenzoësäure verschiedene Wasserstoffatome gegen die Nitrogruppe auszutauschen vermag, ist in der That sehr bemerkenswerth, und erst als ich die Salpetersäure sehr stark verdünnt und nur etwas mehr davon anwandte, als der Theorie gemäss erforderlich ist, gelang es mir eine einfache Nitrirung zu bewirken, jedoch wurde unter diesen Umständen nicht etwa nur eine einzige, sondern 3 verschiedene *m*-Oxynitrobenzoësäuren gebildet, von denen 2 beziehungsweise identisch sind mit denjenigen, welche ich früher als α - und β -Oxynitrobenzoësäure beschrieben habe, während

¹⁾ Diese Berichte V, 856; XI, 1733.

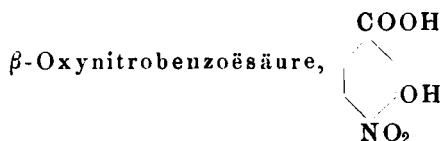
die dritte, die ich als ζ -Oxynitrobenzoëssäure bezeichnen möchte, als die bislang noch fehlende Säure, von der Constitution



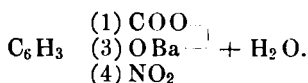
zu betrachten ist. Ich verfähre bei deren Darstellung wie folgt:

10 g *m*-Oxybenzoëssäure werden in möglichst wenig kochendem Wasser gelöst, die Lösung darauf mit 100 ccm Salpetersäure von 1.045 spec. Gewicht (6.8 pCt. wasserfreie Salpetersäure enthaltend) versetzt und darnach die sich alsbald stark rothgelb färbende Mischung noch ungefähr eine Viertelstunde im gelinden Sieden erhalten. Lässt man nun erkalten, so wird der grösste Theil der gebildeten β -Oxynitrobenzoëssäure sofort in gelben Blättchen abgeschieden, während der Rest derselben mit der Gesammtmenge der vorhandenen γ - und ζ -Oxynitrobenzoëssäure in Lösung verbleiben. Die vollständige Trennung aller dieser Säuren geschieht, indem man die von den ausgeschiedenen Blättchen abfiltrirte Flüssigkeit auf dem Wasserbade möglichst weit eingedampft, den süßschmeckenden, syrupartigen, beim Erkalten aber nach und nach krystallinisch erstarrenden Rückstand mit etwas kaltem Wasser behandelt, wobei eine weitere Menge β -Oxynitrobenzoëssäure ungelöst bleibt, dann wiederum filtrirt und hiernach das Filtrat kochend heiss mit kohlen saurem Baryum sättigt. Wird nun die Lösung des Gemisches der so erhaltenen Baryumsalze auf dem Wasserbade ziemlich stark concentrirt und dann mit einer genügenden Menge Weingeist versetzt, so entsteht ein braunrother Niederschlag, welcher aus dem Baryumsalze der immer noch in sehr kleiner Menge beigemengten β -Oxynitrobenzoëssäure besteht und durch Filtration zu entfernen ist. Das die Baryumsalze der beiden anderen Säuren enthaltende weingeistige Filtrat wird nun auf dem Wasserbade zur Trockene eingedampft, der Rückstand in möglichst wenig kochendem Wasser aufgenommen und die Lösung dann 24 Stunden der Ruhe überlassen, während welcher Zeit das Baryumsalz der ζ -Oxynitrobenzoëssäure auskrystallisirt, wogegen dasjenige der γ -Säure in der Mutterlauge verbleibt und nach deren Verdampfen auf dem Wasserbade als eine rothbraune Masse erhalten wird. Zur vollständigen Reinigung ist es nöthig das Umkrystallisiren dieser beiden Salze noch mehrmals zu wiederholen. Die Abscheidung der freien Säuren aus denselben geschieht, indem man sie in concentrirter, wässriger Lösung mit einer zur Ausfällung des Baryums genau hinreichenden Menge Schwefelsäure behandelt, vom schwefelsauren Baryum abfiltrirt und das Filtrat dann auf dem Wasserbade zum Syrup eindampft, welcher letzterer beim nachherigen Erkalten zu einer gelblich weissen, krystallinischen Masse der betreffenden Säure erstarrt. Ihnen noch

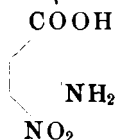
anhaltende geringe Mengen anorganischer Verunreinigungen entfernt man am besten durch Auflösen in Aether und nachheriges Umkrystallisiren aus möglichst wenig kochendem Wasser. Folgendes sind kurz die Eigenschaften der auf die angegebene Weise durch Nitrirung der *m*-Oxybenzoësäure erhaltenen *m*-Oxynitrobenzoësäuren:



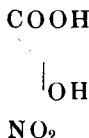
Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus kochendem Wasser mit Anwendung von etwas Thierkohle vollständig gereinigt, bildet sie messinggelbe Blättchen, die namentlich in kaltem Wasser sehr schwer löslich sind und deren Schmelzpunkt bei 230° gefunden wurde. Ihr Baryumsalz krystallisirt entweder in gelbrothen, glänzenden Blättchen oder auch in rothen Nadeln von der Zusammensetzung:



Diese Eigenschaften lassen über die Identität dieser Säure mit derjenigen, welche ich früher aus β -Amidonitrobenzoësäure,

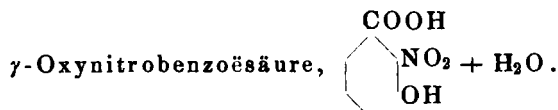


durch Austauschung der Amidogruppe gegen Hydroxyl gewonnen habe, keinen Zweifel, und es ist somit auch die gleiche Constitution

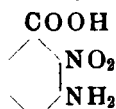


dieser beiden nach verschiedenen Methoden gewonnenen Oxynitrobenzoësäuren als erwiesen zu betrachten. Ich vermute, dass auch die Säure, welche Gerland in den Händen hatte, nichts anderes als β -Oxynitrobenzoësäure gewesen ist, obwohl sich dieses aus der von ihm gegebenen Beschreibung nicht mit voller Sicherheit erkennen lässt. Ich habe mich überzeugt, dass, wie zu erwarten stand, mit ihr auch die Oxynitrobenzoësäure identisch ist, die ich schon vor langer Zeit durch Zersetzung der Diazoamidobenzoësäure mit salpetriger Säure erhalten habe¹⁾.

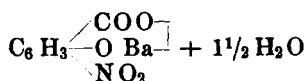
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 117, 31.



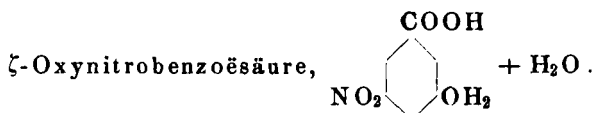
Diese, wie oben beschrieben, gewonnene Säure ist ihren nachfolgenden Eigenschaften gemäss identisch mit der durch Ersatz der Amidogruppe durch Hydroxyl aus γ -Amidonitrobenzoësäure:



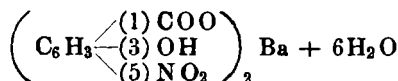
entstehenden Oxynitrosäure. Sie bildet schon in kaltem Wasser ziemlich leicht lösliche, hellgelbe Blättchen oder, beim langsamen Krystallisiren, auch längliche Prismen, die intensiv süss schmecken und deren Schmelzpunkt bei 178° gefunden wurde. Ihr Baryumsalz zeigte sich der Formel



gemäss zusammengesetzt.



Sie krystallisirt in fast ganz weissen, 4—6seitigen, in der Regel zu Warzen oder Krusteu vereinigten, nur selten scharf ausgebildeten Blättchen oder Täfelchen, mitunter auch in Nadeln oder kleinen Säulen. Schon in kaltem Alkohol und Aether und auch in kochendem Wasser ist sie sehr leicht löslich und wird auch von kaltem Wasser ziemlich leicht aufgenommen. Ihr Geschmack ist sauer und zusammenziehend. Sie schmilzt bei 167° zu einem gelben Oele, das bei stärkerem Erhitzen unter Ausstossung eines schwarzen Rauches vollständig verkohlt. Ihr schon oben erwähntes Baryumsalz bildet schiefe Prismen von hellgelber Farbe, die sich ebenfalls schon in kaltem Wasser ziemlich leicht lösen und nach der Formel

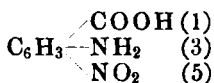


zusammengesetzt sind.

Es darf hier nicht unerwähnt bleiben, dass L. Grube, einer Notiz von Hübner gemäss¹⁾, eine Oxynitrobenzoësäure von gleicher

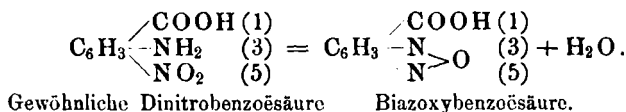
¹⁾ Diese Berichte X, 1704.

Constitution, wie die eben beschriebene, bereits vor 10 Jahren aus der Amidonitrobenzoësäure von der Formel



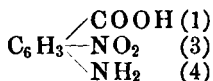
dargestellt haben will.

Ich kann nicht umhin, diese Angabe für durchaus unrichtig zu erklären. Allerdings ist es nämlich wahr, dass die erwähnte Amidonitrosäure durch Kochen mit Kalilauge in eine Säure mit ähnlichen Eigenschaften, wie sie der Grube'schen zukommen, übergeführt wird, jedoch ist dieselbe, wie ich mich durch den directen Vergleich überzeugt habe, nichts anderes als die von V. Meyer und Michler beschriebene¹⁾ Biazoxybenzoësäure, die diese Chemiker aus der gewöhnlichen Dinitrobenzoësäure durch Einwirkung von Natriumamalgam erhielten. Ihre Bildung im vorliegenden Falle lässt sich in nachstehender Weise versinnlichen:



p-Oxynitrobenzoësäure von Barth.

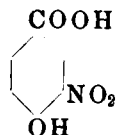
Barth erhielt diese Säure durch Auflösen von *p*-Oxybenzoësäure in Salpetersäure von 1.46 spec. Gewicht, die vorher mit dem sechsfachen Volumen Wasser verdünnt worden war, und nachheriges Ausfällen mit Wasser. Er sagt, dass sie in fleischrothen, bei mikroskopischer Betrachtung sichelförmig gekrümmten Formen krystallisire. Ich konnte mich bald überzeugen, dass die fleischrothe Farbe der Säure nicht eigenthümlich ist, sondern dass letztere im Gegentheil beim Umkrystallisiren aus kochendem Wasser mit Anwendung von Thierkohle in gekrümmten Nadelchen oder sehr schmalen Blättchen von nahezu ganz weisser Farbe erhalten wird, deren Schmelzpunkt bei 185° gefunden wurde. Sie schmilzt demnach genau bei derselben Temperatur wie die früher von mir aus der *p*-Amidonitrobenzoësäure (Amidonitrodracylsäure) von der Formel



durch Einwirkung von Kalilauge gewonnene *p*-Oxynitrobenzoësäure

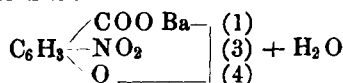
¹⁾ Diese Berichte III, 746.

(Oxynitrodracylsäure), mit der sie in der That identisch ist, weshalb ihr auch die gleiche Constitution



zukommen muss.

Auch die aus beiden Säuren dargestellten Baryumsalze wurden in jeder Beziehung übereinstimmend gefunden. Dieselben krystallisiren in tiefrothen Wäzchen, die selbst in heissem Wasser nur sehr schwer löslich und nach der Formel



zusammengesetzt sind.

90. K. E. Schulze: Notizen.

(Eingegangen am 18. Februar.)

Da es mir voraussichtlich für längere Zeit nicht möglich sein wird, meine Arbeiten im Gebiet der Theerchemie fortzusetzen, so sei es mir gestattet, meine bisherigen nicht veröffentlichten Erfahrungen hier in Form von Notizen mitzutheilen.

Neutrale Oele, Siedep. 170—210°.

Diese Fraction setzt sich meinen Erfahrungen nach zusammen aus circa:

- 50 pCt. durch Schwefel- oder Salzsäure verharzbaren Oelen,
- 15 » Trimethylbenzolen,
- 15—20 » Tetramethylbenzolen,
- 15—20 » Naphtalin.

Das früher aufgefundene Durol habe ich weiter durch Darstellung des Bibromderivats charakterisirt, dessen Eigenschaften durchaus mit den Angaben der Litteratur übereinstimmend befunden wurden. Die Hauptmenge der Tetramethylbenzole besteht aus Isodurol; das 1, 2, 3, 4-Tetramethylbenzol vermochte ich bisher noch nicht aufzufinden.