

Oben wurde erwähnt, daß die aus den alkoholischen Antiaris-Auszügen gewonnenen rohen Eiweißkristalle immer Magnesium und oft auch Kalium enthalten; dies ließ mich vermuten, daß die einschlägigen Rohprodukte direkt die entsprechenden Metallsalze des Eiweißstoffes wären; dies trifft jedoch höchstens teilweise zu, denn auch diese Rohprodukte reagierten sauer und ihr Metallgehalt blieb immer wesentlich unterhalb des Wertes, welcher auf Grund obiger Titration zu erwarten wäre; so wurde z. B. in einem Falle gefunden 0.6% Asche, bestehend nur aus MgO, entsprechend 0.36% Mg, dagegen ber. für $(C_{71}H_{99}N_{30}S_4O_{28})_2Mg$ 0.67% Mg. Läßt man ferner die bei der Titration erhaltene Kaliumsalzlösung im Vakuum verdunsten, so erhält man einen amorphen Rückstand, dessen konzentrierte wäßrige Lösung mit wenig Chlormagnesium (1 : 10) innerhalb 24 Stunden keine Ausscheidung von krystallisiertem Magnesiumsalz lieferte, während durch schließliches Ansäuern mit Essigsäure der krystallisierte Eiweißstoff leicht wieder zurückgewonnen werden konnte.

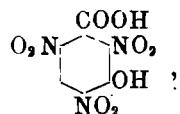
Schießlich muß noch eine Angabe Kotakes berührt werden, welche sich auf das Umkrystallisieren des Eiweißstoffes aus warmer *n*-Salzsäure bezieht: Die Substanz soll sich dann nach Kotake »beim Abkühlen sofort in ganz veränderter aber einheitlicher Krystallform, kleinen festen Polyedern« abscheiden; nach meiner Beobachtung ist diese Erscheinung anders zu deuten: einzelne derbene Säulen werden dick umlagert von kurzen, unvollständig ausgebildeten kleinen Säulchen, deren Achse zumeist senkrecht steht zu jener der Hauptsäule, so daß polyederähnliche Gebilde entstehen.

Eine größere Menge des krystallisierten Eiweißstoffes sowie von »Antiaris-Rückstand« habe ich Hrn. Prof. Abderhalden, der sich dafür interessierte, zur genaueren Untersuchung übermittelt.

83. R. Wolffenstein und W. Paar: Zur Kenntnis der 2.4.6-Trinitro-*m*-oxy-benzoësäure.

(Eingegangen am 17. Februar 1913.)

Im letzten Heft dieser Berichte (S. 589) haben wir über die 2.4.6-Trinitro-*m*-oxybenzoësäure,



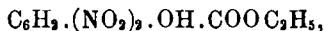
berichtet. Die Darstellungsweise und die Eigenschaften dieser Verbindung und die ihrer Salze wurden genau angegeben und die Konstitution

der Säure unzweifelhaft bestimmt. Es erschien uns daher überraschend, aus einer Literaturstelle, die im »Beilstein« auffallenderweise nicht zitiert ist, zu ersehen, daß Edgar F. Smith¹⁾ eine Trinitrooxybenzoësäure beschreibt, die mit der 2.4.6-Trinitro-*m*-oxy-benzoësäure nach der Art ihrer Herstellung identisch sein sollte, aber sich nach den von Smith angegebenen Eigenschaften ganz verschieden von derselben verhält.

Der Schmelzpunkt, den Smith zu 111° angibt, weicht erheblich von dem der 2.4.6-Trinitro-*m*-oxy-benzoësäure, die bei 180° schmilzt, ab; die freie Säure soll schwer löslich in Wasser sein und sich aus der wäßrigen Lösung des Kalisalzes durch Ansäuern in langen, schwach gelben Nadeln ausscheiden, während die 2.4.6-Trinitro-*m*-oxybenzoësäure in Wasser äußerst leicht löslich ist und in rhombischen Prismen krystallisiert.

Diese Säure hat Smith durch Einwirkung von salpetriger Säure auf eine ätherische Lösung von *m*-Oxy-benzoësäure-äthylester und nachheriger Verseifung des so nitrierten Esters erhalten. Die Säure selbst hat Smith nicht analysiert, sondern nur das Kaliumsalz, von dem er eine Kaliumbestimmung gemacht hat. Hierbei fand er 13.02% bzw. 13.00% Kalium. Dieser Prozentgehalt würde der Formel $C_6H(NO_2)_3(OH)COOK$ (berechnet Kalium 12.58%) genügen. Bei allen Salzen aber, die wir durch Neutralisation von Trinitro-*m*-oxy-benzoësäure erhalten hatten, war das Metall indes zugleich in die Carboxyl- und in die Hydroxylgruppe eingetreten, was bei dem stark sauren Charakter der Verbindung auch von vornherein zu erwarten war. Besonders sollte das unter den von Smith gewählten Bedingungen bestimmt der Fall gewesen sein, da sich das Kaliumsalz durch Verseifung des Trinitro-oxy-benzoësäure-äthylesters mit überschüssiger Kalilauge bilden soll.

Bei der Wiederholung der Arbeit nach den Angaben von Smith zeigte sich nun, daß zwar die experimentellen Beobachtungen von Smith zutreffen; jedoch stellt die Verbindung nicht, wie Smith annahm, die Trinitro-oxy-benzoësäure, sondern vielmehr den unverseiften Dinitro-*m*-oxy-benzoësäure-äthylester,



vor, der genau bei 117° schmilzt, und dessen Kaliumsalz in der Tat den von Smith gefundenen Kaliumgehalt, nämlich 13.26% erfordert. Die vollständige Analyse der Verbindung hat diese Zusammensetzung unzweifelhaft bestätigt.

¹⁾ Smith, Proc. of the Americ. Philos. Soc., Vol. XXV, Sept. 7.

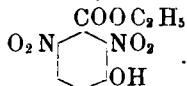
0.1733 g Sbst.: 0.2693 g CO₂, 0.0584 g H₂O. — 0.1688 g Sbst.: 17.0 ccm N (23°, 772 mm).

C₉H₈N₂O₇. Ber. C 42.18, H 3.12, N 10.93.
Gef. » 42.38, » 3.68, » 11.48.

0.2165 g Kaliumsalz: 0.0624 g K₂SO₄.

C₉H₇KN₂O₇. Ber. K 13.26. Gef. K 12.92.

Der so erhaltene Dinitro-oxy-benzoësäure-äthylester zeigt ein bemerkenswertes Verhalten durch seine schwierige Verseifbarkeit, die auch Smith zu seinem Irrtum veranlaßte, denn sowohl durch 10-stündiges Kochen mit alkoholischem wie wäßrigem Kali am Rückflußkühler wurde der Ester nicht verseift, sondern schied sich beim Ansäuern unverändert aus. Diese schwere Verseifbarkeit des Esters läßt über seine Konstitution den Schluß ziehen, daß die Estergruppe besonders geschützt steht. Bekanntlich lassen sich nach dem Victor Meyerschen Esterifizierungsgesetz diejenigen Säuren, deren Carboxylgruppen durch *ortho*-Substituenten geschützt sind, schwer verestern, wie auch derartige Säureester, wenn sie auf Umwegen erhalten sind, wiederum schwer verseifbar sind. Nach der ganzen Zusammensetzung der hier vorliegenden Verbindung können es aber nur die Nitrogruppen sein, die hier in *ortho*-Stellung zur Estergruppe sich befinden. Demnach darf man den hier vorliegenden Ester als vicinalen Dinitro-*m*-oxy-benzoësäureäthylester ansprechen:



Organisches Laboratorium der Königl. Technischen Hochschule zu Berlin.

84. A. Hantzsch:

Über F. Kehrmanns Deutung chromoisomerer Acridonium-Salze als hydroacridin-haltige »Chinhydrion-Salze«.

(Eingegangen am 13. Februar 1913.)

Soeben hat Hr. F. Kehrmann¹⁾ seine Beobachtung, daß die meist grünlichgelben Methyl-phenazonium-Salze durch Jodkaliuim aus der orangefarben gewordenen Flüssigkeit ein schwarzgrünes Jodid abscheiden, dahin gedeutet, daß dieses Jodid trotz seiner normalen Zusammensetzung wegen seiner dunklen Farbe »in Wahrheit ein Chinhydrion-Salz ist, bestehend aus 1 Mol. Azonium-trijodid und 2 Mol.

¹⁾ B. 46, 344 [1913].