

Mittheilungen.

158. P. Griefs: Ueber Abkömmlinge der Uramidobenzoësäure.

Mit dem Namen Uramidobenzoësäure bezeichne ich die Säure $C_8H_8N_2O_3$, welche ich zuerst durch Einwirkung von Mineralsäure auf die basische Verbindung $C_{20}H_{30}N_4O_4$ (aus Cyan und alkoholischer Amidobenzoësäure) erhielt und welche, wie ich neuerdings gezeigt habe, auch beim Zusammenschmelzen von Harnstoff und Amidobenzoësäure entsteht. Diese Säure ist ausgezeichnet durch die große Anzahl von Abkömmlingen, welche sie zu liefern fähig ist und von denen ich einige in dem Nachfolgenden etwas näher charakterisiren möchte.

Trägt man die vom Krystallwasser befreite Uramidobenzoësäure nach und nach in kalte, sehr starke Salpetersäure ein, so wird sie mit Leichtigkeit und ohne Gasentwicklung gelöst. Ueberläßt man die Lösung einige Zeit sich selbst und gießt man dieselbe hernach in eine große Menge kaltes Wasser, so entsteht ein reichlicher gelblich weißer krystallinischer Niederschlag, bestehend aus einer neuen Säure, deren Zusammensetzung der Formel $C_8H_6N_4O_7$ entspricht und welche sich demnach als Dinitro-uramidobenzoësäure betrachten läßt: $C_8H_6N_4O_7 = C_8H_6(NO_2)_2N_2O_3$. Diese Säure ist in Alkohol und besonders in Aether schon in der Kälte leicht löslich und krystallisirt daraus in gelblich weißen Nadeln. Beim Vermischen ihrer kalten ammoniakalischen Lösung mit Silbernitrat schlägt sich ein hellgelbes amorphes Silbersalz nieder, welches nach der Formel $C_8H_4Ag_2(NO_2)_2N_2O_3$ zusammengesetzt ist.

Die Dinitro-uramidobenzoësäure ist eine sehr veränderliche Säure und erleidet unter dem Einflusse von verschiedenen Reagentien mannigfache und interessante Umsetzungen, von denen hier nur eine etwas genauer erörtert werden soll.

Wird die Dinitro-uramidobenzoësäure mit vielem Wasser gelinde erwärmt, so wird sie, ohne eine weitere Veränderung zu erleiden, gelöst; erhitzt man aber die Lösung bis zum Kochen, so zerfällt sie unter Gasentwicklung und Bildung von zwei neuen Säuren. Die eine dieser Säuren ist selbst in kochendem Wasser sehr schwer löslich und scheidet sich deshalb sofort nach ihrer Bildung fast vollständig ab; die andere dagegen bleibt in der Flüssigkeit gelöst. Nach beendigter Zersetzung läßt man erkalten und trennt beide Säuren durch Filtration.

Um die erstere, die in Wasser sehr schwer lösliche Säure, rein zu erhalten, genügt es, sie einige Male aus kochendem Alkohol, in welchem sie ziemlich leicht löslich ist, umzukrystallisiren. Man erhält sie so in bündelförmig vereinigten, gelbrothen, glänzenden, schmalen Blättchen. Aus kochendem Wasser ausgeschieden, haben die Krystalle

eine mehr nadelförmige Gestalt. Beim gelinden Erhitzen sublimirt die Säure, ohne vorher zu schmelzen, in glänzenden rhombischen Blättchen; bei höherer Temperatur tritt Schmelzung und nachherige Zersetzung ein. Die Analyse dieser Säure gab Zahlen, welche mit der Formel $C_7H_6N_2O_4$ übereinstimmen.

Um die zweite, bei der in Rede stehenden Reaction sich bildende Säure rein zu erhalten, wird die von der vorerwähnten Säure abfiltrirte Flüssigkeit auf dem Wasserbade eingedampft und der Rückstand einige Male aus kochendem Wasser umkrystallisirt. Sie bildet dicke gelbe Nadeln oder Säulen, welche sehr leicht in heißem und ziemlich schwer in kaltem Wasser löslich sind. Von Alkohol und Aether werden die Krystalle schon in der Kälte sehr leicht aufgenommen. Beim Erhitzen schmelzen sie und zersetzen sich hernach unter Verpuffung und Bildung eines gelben Rauches.

Die Analyse dieser Säure hat das unerwartete Resultat ergeben, dafs dieselbe isomer ist mit der vorhergehend erwähnten Säure und dafs ihr also ebenfalls die Formel $C_7H_6N_2O_4$ zukommt.

Folgende Gleichung versinnlicht die Bildung dieser isomeren Säuren:



Ob übrigens die Gase, welche bei der Zersetzung entweichen, wirklich, wie diese Gleichung voraussetzt, aus Kohlensäure und Stickoxydul bestehen, habe ich noch nicht versuchlich festgestellt.

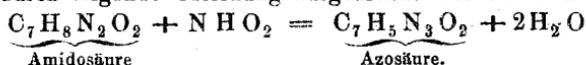
Die Isomerie dieser beiden neuen Säuren erstreckt sich natürlich auch auf deren Salze. Das Bariumsalz der schwer löslichen Säure z. B. krystallisirt in großen gelbrothen, oft sehr gut ausgebildeten Säulen oder Prismen, die sich schwer in heißem und sehr schwer in kaltem Wasser lösen. Zwischen Fließpapier getrocknet ist dasselbe nach der Formel $C_7H_5BaN_2O_4 + H_2O$ zusammengesetzt. Das Molekül Wasser wird erst bei ungefähr 190^0 vollständig ausgetrieben. Das Bariumsalz der in Wasser leicht löslichen Säure dagegen bildet selbst in kaltem Wasser sehr leicht lösliche Nadeln, die im lufttrockenen Zustande nach folgender Formel: $C_7H_5BaN_2O_4 + \frac{3}{2}H_2O$ zusammengesetzt sind.

Die Isomerie dieser beiden Säuren wird ferner auch noch in deren Derivaten erhalten. Werden dieselben mit Zinn und Salzsäure behandelt, so werden sie beide reducirt. Die in Wasser schwer lösliche Säure liefert dabei eine Amidosäure, welche in undeutlichen, schwach gelblich gefärbten Blättchen krystallisirt. Die aus der in Wasser leicht löslichen Säure entstehende Amidosäure dagegen krystallisirt in langen Nadeln. Beide Amidosäuren werden in heißem Wasser in beträchtlicher Menge gelöst, scheiden sich aber beim Erkalten zum größten

Theile wieder aus. Im feuchten Zustande der Luft ausgesetzt, färben sie sich beide rasch röthlich. Die Zusammensetzung derselben entspricht der Formel $C_7H_8N_2O_2$ und ihre Bildung findet nach folgender Gleichung statt: $C_7H_6N_2O_4 + 6H = C_7H_8N_2O_2 + 2H_2O$.

Es scheint mir diese Gleichung den Beweis zu liefern, daß die beiden isomeren Säuren $C_7H_6N_2O_4$, was immerhin auch deren nähere Constitution sein mag, als Mono-Nitroverbindungen ($C_7H_6N(NO_2)O_2$) betrachtet werden müssen. Es verdient auch noch bemerkt zu werden, daß die Formel $C_7H_8N_2O_2$, welche den beiden isomeren Amidosäuren zukommt, dieselbe ist wie diejenige der Diamidobenzoësäure. Daß aber diese neuen Amidosäuren mit der Diamidobenzoësäure außerdem nichts gemein haben, davon habe ich mich durch vergleichende Versuche überzeugt. Interessant ist das Verhalten der neuen isomeren Amidosäuren gegen salpetrige Säure. Versetzt man nämlich die salzsauren Verbindungen derselben in nicht zu verdünnter Lösung mit salpetrigsaurem Natron, so werden sofort neue Azosäuren krystallinisch ausgeschieden.

Die Azosäure, welche auf diese Weise aus der, der schwer löslichen Nitrosäure entsprechenden Amidosäure entsteht, krystallisirt in kurzen weißen Nadeln, die sehr schwer in heißem und nur spurenweise in kaltem Wasser löslich sind. Beim Erhitzen schmilzt sie, wobei ein kleiner Theil sublimirt, und zersetzt sich hernach. Die aus der zweiten Amidosäure (der leicht löslichen Nitrosäure entsprechend) erhaltene Azosäure krystallisirt in langen, haarfeinen, seideglänzenden Nadeln, welche beim Trocknen filzartig zusammenschrumpfen und von kochendem Wasser etwas leichter aufgenommen werden, als die vorher erwähnte Säure. Beide Säuren enthalten Krystallwasser, welches bei 100^0 vollständig entweicht. Bei dieser Temperatur getrocknet entspricht deren Zusammensetzung der Formel $C_7H_5N_3O_2$, wonach ihre Bildung durch folgende Gleichung ausgedrückt werden kann:



Beide isomeren Azosäuren sind sehr starke Säuren. Die Salze derselben sind in der Regel gut krystallisirt und nach der allgemeinen Formel

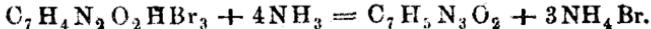


zusammengesetzt.

Besonders bemerkenswerth ist noch die große Beständigkeit dieser Säure; rauchende Salpetersäure z. B. scheint selbst in der Wärme keine Einwirkung darauf zu haben.

Schließlich möchte ich noch darauf aufmerksam machen, daß bereits 3 Verbindungen von der Formel $C_7H_5N_3O_2$ bekannt sind. Es sind dieses die von mir als Diazobenzoësäureimid, Diazodracylsäureimid und Diazosalzylsäureimid bezeichneten Körper, welche ich

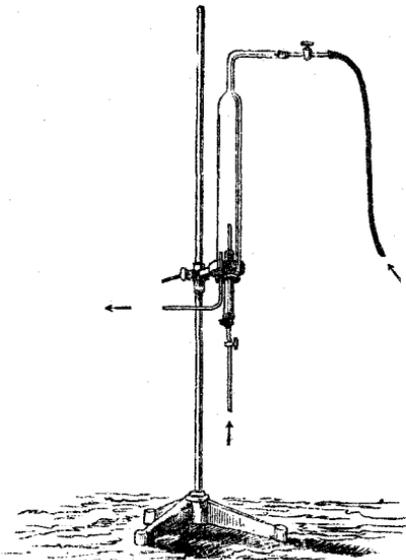
durch Einwirkung von Ammoniak auf die Perbromide der bezüglichen Diazobenzoësäuren erhalten habe nach folgender Gleichung:



Diese letzteren Körper können zwar ebenfalls mit Metallen salzartige Verbindungen bilden, allein in den meisten anderen Beziehungen, so namentlich was ihre Umsetzungen anbelangt, sind sie von den vorher erwähnten isomeren Säuren durchaus verschieden und besitzen deshalb sicher eine ganz andere Constitution.

159. A. W. Hofmann: Vorlesungsversuche. Zur Illustration der Verbrennungserscheinungen.

Im Anschluss an die Beschreibung der eleganten Vorrichtung für die Anstellung von Verbrennungsversuchen, welche Hr. Kekulé der Gesellschaft mitgetheilt hat, sei es mir gestattet, in zwei Worten des einfachen Apparates zu gedenken, dessen ich mich in meinen Vorlesungen seit vielen Jahren für diesen Zweck bediene. Die nebenstehende, von Hrn. Dr. Bannow ausgeführte Zeichnung bedarf nur weniger Erläuterungen.



Ein 4 bis 5 Centimeter weiter und 30 bis 40 Centimeter hoher Glaszylinder ist zu einer engen Röhre ausgezogen, welche rechtwinklig umgebogen ist. Die untere Mündung des Cylinders ist mit einem Kautschukpfropfen verschlossen, welcher eine mittelweite, in den Cylinder hineinragende und unter dem Pfropfen sich fortsetzende Glasröhre umfängt. In diesem Kautschukpfropfen sitzt außerdem ein rechtwinklig gebogenes Abzugsrohr, welches ebenfalls in den Cylinder hineinragt. Endlich ist ein kleiner aus Platinblech gebildeter Cylinder in die Mündung

einer mit Glashahn versehenen Gasleitungsröhre eingeschmolzen worden. Auf diese Weise hat man sich einen geeigneten Brenner verschafft und braucht nicht mehr zu fürchten, daß die Mündung der Röhre bei der hohen, während der Verbrennung eintretenden Tem-