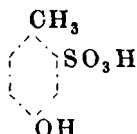


steht unter Stickstoffentwicklung eine Kressolsulfosäure, die folgende Constitution hat:



Hieraus erhält man die Bioxybenzoesäure, wenn man das Kalisalz mit KOH schmilzt, indem gleichzeitig der Schwefelsäurerest durch OH vertreten und die CH<sub>3</sub>-Gruppe zu COOH oxydirt wird.

Durch Schütteln der angesäuerten Schmelze mit Aether erhält man eine in Nadeln krystallisirende Säure, die noch phenolartige Verunreinigungen enthält.

Man nimmt nun den Aetherrückstand mit Wasser auf, filtrirt vom ungelösten, und setzt zur Lösung etwas essigsäures Blei. Hierauf wird das Blei wieder durch H<sub>2</sub>S ausgefällt, wobei gleichzeitig alle Verunreinigungen mit zu Boden gerissen werden. Das Filtrat ist eine farblose Flüssigkeit, der man durch Aether die Säure entzieht. Sie krystallisirt hieraus in sternförmig gruppirten Nadeln mit 3 Mol. Wasser. Dieselbe ist leicht in Wasser, Alkohol und Aether löslich, giebt mit Eisenchlorid eine schöne rothbraune Färbung und schmilzt krystallwasserhaltig bei 148<sup>o</sup>.

Trocknet man die Säure bei 120<sup>o</sup>, so verliert sie alles Krystallwasser und schmilzt nun bei 194<sup>o</sup>. Sie lässt sich leicht sublimiren, und man erhält kleine weisse Nadeln, die denselben Schmelzpunkt (194<sup>o</sup>) zeigen.

Das Bariumsalz (C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ba krystallisirt aus Wasser, in dem es leicht löslich ist, in Nadeln, die kein Krystallwasser enthalten.

Leider war die Ausbeute an dieser Säure, die ich 2,4 Bioxybenzoesäure nennen will, eine sehr geringe, so dass ich keine weiteren Versuche damit anstellen konnte, doch geht zur Genüge aus den angeführten Eigenschaften hervor, dass dieselbe völlig verschieden von der Protocatechusäure ist, und da ihr die Stellung 1, 2, 4 zukommt, so glaube ich, dass für die Protocatechusäure die von V. Meyer aufgestellte Formel 1, 3, 4 beibehalten werden muss.

#### 196. H. Salkowski: Ueber die Constitution der Chrysanissäure.

(Eingegangen am 15. Juli.)

Wie ich kürzlich mitgetheilt habe,<sup>\*)</sup> geht die Chrysanissäure bei Behandlung mit salpetriger Säure in eine Oxyssäure von der Zusammensetzung der Dinitrooxybenzoesäure über. Die zweibasische Natur der-

\*) Diese Berichte IV. 222.

selben habe ich durch Darstellung zweier Reihen von Salzen und beider Aether nachgewiesen. Indem ich bezüglich der Details auf eine demnächst in den *Annalen der Chemie und Pharmacie* zu veröffentliche ausführliche Abhandlung hinweise, will ich hier nur die Formel der analysirten Salze anführen:

Einbasisches Kalisalz . .  $C_6H_2(NO_2)_2OHCOOK$

Zweibasisches Kalisalz . .  $C_6H_2(NO_2)_2OKCOOK + 2H_2O$

Einbasisches Barytsalz . .  $(C_6H_2(NO_2)_2OHCOO)_2Ba + 5H_2O$

Zweibasisches Barytsalz .  $(C_6H_2(NO_2)_2OCOO)_2Ba_2 + 7H_2O$

Ein einbasisches Silbersalz ist nicht zu erhalten.

Der Monoäthyläther  $C_6H_2(NO_2)_2OHCOO(C_2H_5)$  bildet sich, wie bereits erwähnt, durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der Säure. Aus seinen weiter unten zu beschreibenden Verbindungen abgeschieden färbt er sich am Lichte nicht gelb, welche Eigenschaft sonach nur der nicht ganz reinen Substanz zuzukommen scheint; auch liegt der Schmelzpunkt des reinen Aethers etwas höher als früher angegeben, nämlich bei  $87^\circ$ .

Der Monoäthyläther zeigt noch wie die einbasischen Salze das Verhalten einer Säure, er giebt beim Vermischen seiner alkoholischen Lösung mit alkoholischer Kalilösung eine durchaus beständige Verbindung von der Formel



aus welcher man durch Wechselersetzung das Silbersalz



erhalten kann. Beide lassen sich aus heissem Wasser umkrystallisiren, Säuren scheiden aus der Lösung den oben beschriebenen Aether ab.

Der Diäthyläther bildet sich beim Behandeln des Silbersalzes der Dinitrooxybenzoesäure mit Jodäthyl, er entsteht auch auf gleiche Weise aus dem Silbersalz des Monoäthyläthers, nicht aber aus dem Kalisalz desselben. Er bildet fast farblose, glänzend schmale Blättchen, die bei  $59^\circ$  schmelzen. Durch Behandlung mit den wässrigen Lösungen der Alkalien oder durch Erwärmen mit alkoholischer Kalilösung wird er wie der Monoäthyläther unter Rückbildung der Säure zersetzt, mit kalter alkoholischer Kalilösung giebt er eine schön fuchsinrothe Lösung, welche sich bei längerem Stehen ebenfalls unter Abscheidung von dinitrooxybenzoesaurem Kali zersetzt, aber beim Einleiten von Salzsäuregas wieder den Diäthyläther giebt; also wohl als eine Lösung von äthyl dinitrooxybenzoesaurem Kali anzusehen ist. In fester Form ist dasselbe nicht zu erhalten.

Ammoniak führt den Diäthyläther in Chrysanissäure über. Andererseits bildet sich beim Kochen von Chrysanissäure oder Chrysanissäureäther mit Alkalien unter Entwicklung von Ammoniak Dinitrooxybenzoesäure.

Durch dieses Verhalten, welches jeden Zweifel über die Anwesen-

heit der Amidogruppe in der Chrysanissäure beseitigt, reiht sich die Dinitrooxybenzoësäure vollständig der Picrinsäure,\*) die Chrysanissäure dem Picramid an. Die Chrysanissäure (Dinitroamidobenzoësäure) steht also zur Benzoësäure in ganz ähnlicher Beziehung wie das Picramid (Trinitroamidobenzol) zum Benzol, sie verhält sich einerseits wie eine Säure, andererseits wie ein Säureamid. Durch die Anwesenheit zweier Nitro- und einer Carboxylgruppe ist der basische Charakter der Amidogruppe vollständig verdeckt, die Chrysanissäure bildet mit Säuren keine Verbindungen. Es ist nicht unmöglich, dass die Unfähigkeit der Chrysanissäure zur Bildung einer Diazoverbindung ebenfalls hierin ihren Grund hat, denn die durch Reduction entstehende, schwächer saure Amidochrysanissäure bildet nach Beilstein's Angabe eine solche.

Die aus der Chrysanissäure entstehende Dinitrooxybenzoësäure steht zu den verschiedenen isomeren Oxybenzoësäuren in derselben Beziehung, wie die Picrinsäure zum Phenol. Sie reiht sich ihnen noch darin an, dass beim Behandeln mit Salzsäuregas das Aethyl nur in die Carboxylgruppe tritt, aber sie unterscheidet sich von ihnen wesentlich durch die Beständigkeit der salzartigen Verbindungen des Monoäthyläthers und durch die Leichtigkeit, mit welcher im Diäthyläther beide Aethoxygruppen durch Alkalien herausgenommen werden: Eigenschaften, die auf den durch die Nitrogruppen bedingten sauren Charakter der Hydroxylgruppe deutlich genug hinweisen.

Zu erörtern bliebe noch die Frage, erstens, wie bei der Bildung der Chrysanissäure das Entstehen der Amidogruppe zu erklären und ob sie vielleicht aus dem Methoxyl der Nitroanissäure entsteht, zweitens, wie überhaupt das Bestehen einer Amidosubstanz unter den bei der Bildung der Chrysanissäure obwaltenden Umständen, also Anwesenheit grosser Mengen von salpetriger Säure, denkbar ist. Den ersten Punkt hoffe ich durch Rückführung der aus der Chrysanissäure entstehenden Dinitrooxybenzoësäure, in welcher sich das Hydroxyl an Stelle der Amidogruppe befindet, in eine der drei Oxybenzoësäuren zu erledigen; bezüglich des zweiten ist darauf aufmerksam zu machen, dass bei der Bildung der Chrysanissäure eine grosse Menge Nitroanissäure unverändert bleibt, welche sehr wohl einen schützenden Einfluss ausüben kann. In der That ist die Chrysanissäure unter den Bedingungen ihrer Bildung für sich unbeständig, sie geht bei halbstündigem Erwärmen mit rauchender Salpetersäure vollständig in

\*) Die noch nicht versuchte Bildung des Picramids aus Picrinsäureäther gelingt sehr leicht, wenn man eine alkoholische Lösung von Ammoniak zu einer alkoholischen Lösung von Picrinsäureäther setzt. Der entstehende Niederschlag, welcher bei Anwendung nicht zu concentrirter Lösungen krystallinisch ist, schmilzt bei 186 bis 187°. Nach dem Umkrystallisiren aus heissem Eisessig bildet das so erhaltene Picramid glänzend gelbe Tafeln, die ebenfalls bei 186—187° schmelzen und bei der Verbrennung die richtigen Zahlen geben.

Picrinsäure über. Die so erhaltene Picrinsäure schmolz bei  $119^{\circ}$ , ihre Pyrenverbindung bei  $217^{\circ}$  (denselben Schmelzpunkt zeigte die aus käuflicher Picrinsäure dargestellte Verbindung), das Kalisalz enthält 14,21 p. C. K. (ber. 14,64).

Königsberg, den 14. Juli 1871.

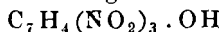
### 197. C. Liebermann und W. A. van Dorp: Zur Kenntniss des Cochenillefarbstoffs.

(Vorgetr. von Hrn. C. Liebermann.)

Um über die Constitution des Cochenillefarbstoffs Aufschluss zu erlangen, hielten wir es für nothwendig, vor allen Dingen die Natur der Nitrokokkussäure, als des am besten bekannten Zersetzungsprodukts des Farbstoffs aufzuklären. Diese Säure entsteht durch Einwirkung der Salpetersäure auf den Farbstoff und besitzt nach Warren de la Rue die Formel  $C_8H_5(NO_2)_3O_3$ . Da sie, wie schon derselbe Chemiker nachwies, zwei Atome Basis sättigt, so kann sie nicht das Nitroprodukt einer der isomeren Methoxybenzoesäuren sein; wohl aber könnte sie sich, wie Strecker vermuthet, von einer Kresotinsäure ableiten, falls überhaupt die bisher gebräuchliche Formel die Molekulargrösse der Säure richtig bezeichnet.

Die Nitrokokkussäure lässt sich, wie wir gefunden haben, sehr leicht in beliebiger Menge gewinnen, wenn man an Stelle des mühsam darzustellenden Cochenillefarbstoffs ein technisches Präparat, den Cochenillekarmin, zum Ausgangspunkt nimmt. Trägt man den fein gepulverten Karmin in kochende Salpetersäure von 1,37 allmählig ein, so lange die heftige Entwicklung rother Dämpfe andauert, so erstarrt bei mässigem Eindampfen die ganze Masse zu einem Brei von Oxal- und Nitrokokkussäurekrystallen, die sich durch Umkrystallisiren aus salpetersäurehaltigem Wasser, wobei die Oxalsäure in Lösung bleibt, trennen lassen. Die Nitrokokkussäure wird so leicht chemisch rein in grossen silberglänzenden Platten erhalten.

Erhitzt man diese Säure im zugeschmolzenen Rohr mit Wasser auf  $180^{\circ}$ , so entweicht beim Oeffnen eine bedeutende Menge Kohlenensäure. Am Boden des Gefässes findet sich bei noch nicht völlig abgekühltem Rohr ein gelbes zu Nadeln erstarrendes Oel. Durch Umkrystallisiren aus Wasser trennt man von etwaeigen kleinen Mengen unveränderter Nitrokokkussäure, welche in diesem Mittel leichter löslich ist, während die neue Substanz in langen, gelben Nadeln ausfällt. Dieselbe hat die Zusammensetzung des Trinitrokressols:



und stimmt in ihren Eigenschaften völlig mit dem überein, was Duclos über das von ihm aus dem Kressol des Steinkohlentheers