

- 4) S. M. Jörgensen. Das Thallium. (Geschenk des Verfassers.)
- 5) Friedr. Rose. Untersuchungen über ammoniakalische Kobaltverbindungen. (Geschenk der Verlagsbuchhandlung.)
- 6) Joh. Wislicenus. Gedächtnissrede auf Prof. Dr. P. A. Solley. Eingesandt vom Hr. Verfasser.

Mittheilungen.

254. H. Salkowski: Ueber die Bildung der Chrysanissäure und ihr Isomeres aus der Meta Reihe.

(Eingegangen am 14. November.)

In zwei früheren Mittheilungen (diese Ber. IV., S. 222 u. 652) habe ich den Beweis geführt, dass der Chrysanissäure die Constitution

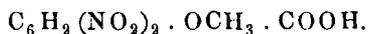


zukommt; die Art ihrer Bildung durch Nitriren der Nitroanissäure blieb indessen noch unaufgeklärt. Ich bin jetzt in der Lage, die sehr einfache Erklärung hiefür zu geben.

Wie ich mitgetheilt habe, erhält man aus dem Diäthyläther der aus der Chrysanissäure darzustellenden Oxysäure durch Kochen mit wässrigem Ammoniak Chrysanissäure. Es lag nahe, die Bildung der letzteren bei ihrer Darstellung der gleichen Einwirkung des — wie ich vorausschicken muss — gewöhnlich zur Trennung von gleichzeitig gebildetem Dinitroanisol angewendeten Ammoniaks auf etwaige in dem Rohprodukt der Nitrirung enthaltene Dinitroanissäure zuzuschreiben; und so verhält es sich in Wirklichkeit. Dies erbellt zunächst daraus, dass das genannte Rohprodukt mit Alkalien kein Ammoniak entwickelt, was Chrysanissäure mit der grössten Leichtigkeit thut, und dass es sich mit alkoholischer Kalilösung nicht wie Chrysanissäure schwärzlich, sondern schön carmoisinroth färbt.

Durch Ausziehen des Reactionsproductes mit einer verdünnten Lösung von kohlenurem Natron, Fällen durch Salzsäure und mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gelingt es leicht, die Dinitroanissäure im Zustande der Reinheit zu erhalten.

Dieselbe bildet feine, wollig verfilzte, in Wasser unlösliche, schwach gelbliche Nadeln vom Schmelzpunkt 171—173° und der Zusammensetzung



Gegen Ammoniak zeigt die Dinitroanissäure ein sehr merkwürdiges Verhalten. Nur wenn man sie in kaltem, sehr verdünntem Ammoniak

löst und die Lösung sofort durch eine Säure ausfällt, gelingt es, sie fast unverändert wiederzuerhalten, sobald jedoch das angewendete Ammoniak stärker ist, oder längere Zeit, oder einige Augenblicke bei der Siedetemperatur einwirkt, mischt sich der durch Salzsäure abgeschiedenen Säure mehr oder weniger Chrysanissäure bei, welche ihr eine intensiv gelbe Farbe und einen höheren Schmelzpunkt verleiht. Kocht man Dinitroanissäure einige Augenblicke mit starkem Ammoniak, oder lässt man sie damit einige Stunden stehen, so enthält die Lösung, die sich inzwischen — eventuell nach dem Abkühlen — mit Krystallnadeln von chrysanissaurem Ammoniak erfüllt hat, nur noch Chrysanissäure, welche daraus durch eine Säure mit allen charakteristischen Eigenschaften abgeschieden werden kann. Die so erhaltene Säure schmilzt bei 258—259°, ihr Aether bei 114°.

Alkalien führen die Dinitroanissäure in die auch aus der Chrysanissäure entstehende Dinitrooxybenzoesäure über, an der charakteristischen Form ihrer Krystalle leicht erkennbar. Durch Vermischen ihrer alkoholischen Lösung mit einer alkoholischen Kalilösung, entsteht eine prachtvoll violettrothe Flüssigkeit, welche sich schon nach einigen Minuten unter Abscheidung von dinitroxybenzoesaurem Kali zu zersetzen anfängt.

Die Einwirkung der rauchenden Salpetersäure auf Nitroanissäure erscheint nun durchaus verständlich. Ein Theil unterliegt einfach einer nochmaligen Nitrirung (Dinitroanissäure), aus einem andern wird gleichzeitig die Carboxylgruppe als Kohlensäure abgespalten (Dinitroanisol), in einem dritten kleineren dagegen durch noch eine Nitrogruppe (Trinitroanisol) ersetzt. Andererseits erledigt sich hiermit zugleich die Frage nach der gegenseitigen Stellung der Gruppen NH_2 und COOH in der Chrysanissäure: sie befinden sich wie in der Anissäure in der Para-Stellung. Die Chrysanissäure ist daher als Dinitroparaamidobenzoesäure, die aus ihr entstehende Oxysäure als Dinitroparaoxybenzoesäure zu bezeichnen.

Bevor durch die oben näher besprochene Reaction die Stellung der Seitenketten in der Chrysanissäure festgestellt war, habe ich einige Versuche zur Synthese derselben oder ihrer Isomeren auf demselben Wege versucht, welcher mich zuerst von der Dinitroparaoxybenzoesäure zur Chrysanissäure zurückführte. Ich will von diesen Versuchen nur den in der Salicyl-Reihe ausgeführten etwas näher beschreiben.

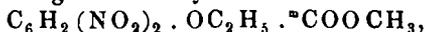
Durch Behandlung des Gaultheriaöls mit Salpeter-Schwefelsäure erhält man nach dem Verfahren von Cahours*) den Dinitrosalicylsäure-Methyläther, dessen Schmelzpunkt beiläufig bei 127—128° liegt.

*) Ann. Chem. Pharm. 69, 230 ff.

Das Ammoniak Salz desselben giebt, mit Silberlösung versetzt, die Verbindung



Durch Einwirkung von Jodäthyl erhält man aus dieser den Aether



eine in wohlausgebildeten Krystallen des monoklinen Systems krystallisirende, bei 80° schmelzende Verbindung.

Behandelt man diesen Aether mit heissem Ammoniak, so färbt sich dasselbe gelbroth, während der grösste Theil des anfangs geschmolzenen Aethers sich allmählig in eine feste gelbe Masse umwandelt, die nach dem Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol schmale, meist etwas gekrümmte, gelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 165° bildet.

Die gelbrothe Lösung enthält das Ammoniak Salz einer daraus durch Säuren fällbaren, schön gelb gefärbten Säure von der Zusammensetzung



während die gelben Blättchen die Zusammensetzung ihres Methyläthers



besitzen, also das Produkt einer intermediären Reaction sind, welches seinerseits von Ammoniak nur äusserst schwierig angegriffen wird.

Dieser Aether entsteht als einziges Produkt der Reaction, wenn man alkoholisches Ammoniak auf den oben erwähnten, bei 80° schmelzenden Aether einwirken lässt. Durch Kochen mit Natronlauge giebt er unter starker Ammoniakentwicklung das Natronsalz der Dinitrosalicylsäure.

Durch Behandlung der Säure mit Alkohol und Salzsäuregas erhält man ihren Aethyläther, welcher im Aeussern dem Methyläther gleicht und bei 135° schmilzt.

Die Säure selbst hat im Aeussern grosse Aehnlichkeit mit Chrysanissäure, auch ist ihr Schmelzpunkt fast derselbe (256°). Ihre Aetherarten zeigen jedoch einen um 21° höheren Schmelzpunkt als die entsprechenden Aether der Chrysanissäure (114° und 144°; in beiden Fällen liegt der Schmelzpunkt des Methyläthers 30° höher als der des Aethyläthers). Sie unterscheidet sich ferner von der Chrysanissäure dadurch, dass ihr Ammoniak Salz, welches im Uebrigen dem der letzteren sehr ähnlich ist, 1 Mol. H₂O enthält, welches bei 100° entweicht, während das der Chrysanissäure wasserfrei ist.

Nach ihrer Bildungsweise kann man die Säure als Dinitroamidosalicylsäure oder Dinitroanthranilsäure oder auch im Anschluss an die isomere Chrysanissäure kürzer als Chrysalysäure bezeichnen. In der zu einer genaueren Untersuchung erforderlichen Quantität habe ich sie bis jetzt nicht erhalten können, da sie bei ihrer Bildung, wie erwähnt, immer nur in geringer Menge entsteht.