

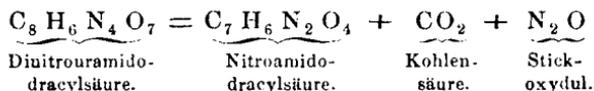
227. Peter Griess: Ueber einige Abkömmlinge der Uramidodracylsäure.

(Eingegangen am 28. October; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

In einer früheren Mittheilung*) habe ich gezeigt, dass die Uramidobenzoesäure, wenn man sie in kalte, von salpetriger Säure befreite, rauchende Salpetersäure einträgt, in drei isomere Dinitro-uramidobenzoesäuren von der Formel $C_8 H_6 (NO_2)_2 N_2 O_3$ übergeführt wird. Verschieden von der Uramidobenzoesäure verhält sich in dieser Beziehung die Uramidodracylsäure, indem sie bei gleicher Behandlung mit starker Salpetersäure nur eine Dinitrosäure liefert. Diese letztere — welcher natürlich ebenfalls die Formel $C_8 H_6 (NO_2)_2 N_2 O_3$ zukommt und welche ich Dinitrouramidodracylsäure nenne — bildet kleine, weissgelbe, undeutliche Blättchen oder Prismen, welche in kaltem Wasser fast unlöslich sind und auch von kaltem Alkohol und Aether nur schwer aufgenommen werden. In chemischer Beziehung zeigt sie die grösste Uebereinstimmung mit den drei ihr isomeren Dinitrouramidobenzoesäuren, und besonders sind auch ihre Zersetzungen denjenigen der letztern Säuren ganz analog. In der gegenwärtigen Mittheilung beschränke ich mich darauf, diejenige Zersetzung, welche sie durch siedendes Wasser erleidet, kurz zu beschreiben.

Nitroamidodracylsäure $C_7 H_4 (NO_2) (NH_2) O_2$.

Erhitzt man die Dinitro-uramidodracylsäure, in Wasser vertheilt, beiläufig eine halbe Stunde lang zum Kochen, so wird sie unter Gasentwicklung vollständig in Nitroamidodracylsäure übergeführt, nach folgender Gleichung:



Die Nitroamidodracylsäure krystallisirt in kleinen, intensiv gelben Nadeln, welche selbst in kochendem Wasser nur sehr schwer löslich sind, von kochendem Alkohol aber viel leichter aufgenommen werden. Ihr Bariumsalz ist im lufttrockenen Zustande nach der Formel $(C_7 H_3 (NH_2) (NO_2) O_2)_2 Ba + 5 H_2 O$ zusammengesetzt. Es ist schwer löslich in heissem Wasser und scheidet sich beim Erkalten der heissgesättigten wässrigen Lösung fast vollständig wieder aus, in rothgelben Nadeln oder Blättchen, oder auch in kleinen Warzen. Ihr Silbersalz wird als ein gelber schleimiger Niederschlag erhalten, wenn man die Lösung der Säure in Ammoniak mit salpetersaurem Silber vermischt. Die Nitroamidodracylsäure ist die vierte Säure von der

*) Journal für prakt. Chemie V, 227.

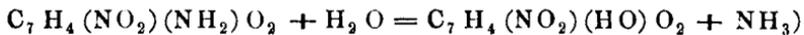
Zusammensetzung $C_7H_4(NO_2)(NH_2)O_2$ *), sie ist nämlich isomer mit den drei Säuren, welche ich früher als α , β und γ Nitroamidobenzoesäure beschrieben habe. Dass sie aber mit keiner der letztern identisch ist, davon habe ich mich durch den augenscheinlichen Vergleich aller dieser Säuren, sowie auch entsprechender Salze derselben, auf's Vollkommenste überzeugt.

Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Nitroamidodracylsäure.

Werden α , β und γ Nitroamidobenzoesäure mit Zinn und Salzsäure behandelt, so werden dieselben nach meinen früheren Angaben in drei entsprechende Diamidobenzoesäuren umgewandelt. Auch die Nitroamidodracylsäure erleidet durch Zinn und Salzsäure dieselbe Reduction; auffallender Weise aber ist die dabei entstehende Diamidosäure mit keiner der eben erwähnten drei Diamidobenzoesäuren isomer, sondern sie ist vielmehr identisch mit einer derselben und zwar mit derjenigen, welche aus β Dinitro-uramidobenzoesäure entsteht, und welche ich als β Diamidobenzoesäure bezeichnet habe. Beide Diamidosäuren schmelzen (unter Zersetzung) ganz genau bei derselben Temperatur (210°) und zeigen auch in allen übrigen Beziehungen die vollkommenste Uebereinstimmung. Natürlich ist es von selbst verständlich, dass auch die aus Nitroamidodracylsäure erhaltene Diamidosäure bei trockener Destillation das bei 99° schmelzende Phenylendiamin liefert.

Oxynitrodacylsäure und β Oxynitrobenzoesäure.

In seiner schönen Abhandlung über die Paradinitroamidobenzoesäure (Chrysanissäure)**) hat Salkowski gezeigt, dass diese Säure beim Kochen mit Kalilauge ihre Amidogruppe gegen die Hydroxylgruppe austauscht. Ich habe diese Reaction auch bei der Nitroamidodracylsäure und β Nitroamidobenzoesäure versucht und gefunden, dass sie hier in ganz gleicher Weise verläuft, nämlich nach folgender Gleichung:



Uebrigens sind die aus diesen beiden Nitroamidosauren entstehenden Nitro-oxysäuren keineswegs identisch, wie man wohl nach den Mittheilungen im vorigen Abschnitte dieser Notiz hätte erwarten kön-

*) Es ist hier übrigens zu bemerken, dass nach neulichen Mittheilungen von Salkowski (Diese Ber. Nr. 14, 1872), noch eine 5. Säure von derselben Formel existirt, welche entsteht, wenn man Ammoniak auf Nitranissäure bei 160° einwirken lässt. Leider hat Salkowski über die Eigenschaften dieser Säure noch keine Angaben gemacht; vielleicht jedoch ist dieselbe identisch mit der hier beschriebenen Nitroamidodracylsäure.

**) Ann. Ch. u. Ph. Bd. 163, S. 51.

nen, sondern sie sind nur isomer. Aus folgenden Angaben ist deren Verschiedenheit hinreichend ersichtlich.

Die Oxynitrodracylsäure krystallisirt in weissgelben Nadeln, welche schwer in heissem Wasser löslich sind und daraus beim Erkalten fast vollständig wieder auskrystallisiren. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 185° .

Die β Oxynitrobenzoesäure bildet gelbe, lange, vier- oder sechsseitige Blättchen, welche in heissem Wasser noch schwerer löslich zu sein scheinen als die vorige Säure, und welche bei 230° schmelzen. Besonders charakteristisch ist das Bariumsalz dieser Säure. Versetzt man ihre heisse amoniakalische Lösung mit Chlorbarium so erhält man dasselbe in gelbrothen, prächtig glänzenden, im Wasser fast unlöslichen Blättchen von der Formel $C_7H_2(NO_2)(HO)O_2, Ba'' + H_2O$.

Schliesslich verdient noch bemerkt zu werden, dass bereits schon zwei Säuren von derselben Zusammensetzung wie die der eben beschriebenen Nitrooxybenzoesäuren bekannt sind, nämlich die Nitrosalicylsäure und die von Gerland entdeckte Oxynitrobenzoesäure*). Mit keiner der letzteren aber ist irgend eine der neuen Oxynitrosäuren identisch. Ich gedenke in einer folgenden Mittheilung noch einige andere mit diesen isomere Säuren zu beschreiben.

228. H. Baumhauer: Ueber die Struktur isomorpher Krystalle.

(Eingegangen am 28. Oct.; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Wenn ich im Folgenden einige Bemerkungen über einen streng genommen mineralogischen Gegenstand vorlege, so thue ich dies in der Ueberzeugung, dass Mineralogie und Chemie einander in mehr Punkten innig berühren, als man gewöhnlich anzunehmen geneigt ist. Seitdem man sich eifrig bestrebt, eine Atommechanik auszubilden, welche die Annahme bestimmter räumlicher Lagerung der Atome im Molekül nicht entbehren kann, seitdem ist man auch berechtigt, nach der Gestalt der Moleküle zu fragen, -- also auch nach der Gestalt der Bausteine, wenn ich so sagen darf, -- aus welchen die krystallisirten Körper, mit deren Form sich die Mineralogie beschäftigt, aufgebaut sind. Es ist allerdings noch fraglich, ob es sobald gelingen wird, die Gestalt der einzelnen Moleküle zu ermitteln, allein so viel ist gewiss, dass wir hoffen dürfen, über die Form der Molekülcomplex, die wir als die engeren Bestandtheile der Krystalle, als die Krystallmoleküle betrachten können, mehr und mehr einen genaueren Aufschluss zu gewinnen.

Allgemeine Betrachtungen über die Art und Form dieser Krystall-

*) Ann. Ch. u. Ph. 91.