

Nitropropane, welche durch alkoholische Natronlauge gefällt werden, während die fünfte Verbindung, das Nitropentan\*) keinerlei Metallverbindungen giebt. Die mit den Natriumverbindungen erhaltenen Niederschläge sind so characteristisch, dass sie als sicherste Merkmale der einzelnen Nitrokörper zu betrachten sind. Wir erlauben uns daher, diese Reactionen übersichtlich zusammen zu stellen (s. Tab. S. 1037).

Zürich, im December 1872.

### 281. Peter Griess: Ueber aromatische Amidosäuren mit Alkoholradicalen.

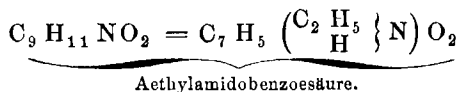
(Vorläufige Notiz; eingegangen am 12. December.)

Aromatische Amidosäuren, welche Alkoholradicale in der Amidogruppe enthalten, sind bis jetzt kaum bekannt. Ich habe gefunden, dass sich derartige Verbindungen mit Leichtigkeit darstellen lassen, indem man die Jodide der Alkoholradicale mit weingeistigen Lösungen der Kalisalze der aromatischen Amidosäuren zusammenbringt, und die Mischung dann noch 2 Stunden lang am Rückflusskühler kocht.

In dem Nachfolgenden beabsichtige ich einige der so entstehenden neuen Körper etwas näher zu beschreiben, wobei ich es jedoch für nicht nöthig erachte, auch die Einzelheiten ihrer Darstellung anzuführen, besonders auch deshalb nicht, weil sich diese bei Berücksichtigung der Eigenschaften dieser Körper von selbst ergeben.

#### Einwirkung von Jodäthyl auf Amidobenzoesaures Kali.

In welchem Verhältniss man auch diese beiden Körper in Reaction treten lässt, so wird doch nie nur eine einzige Verbindung gebildet, sondern stets wird ein Gemisch von Aethyl- und Diäthylamidobenzoensäure erhalten. Die Trennung dieser Säuren geschieht, indem man dieselben in die salzsauren Salze überführt, und letztere dann aus heisser verdünnter Salzsäure umkrystallirt, wobei darauf Rücksicht zu nehmen ist, dass sich die salzsaure Monoäthylamidobenzoensäure beim Erkalten der Lösung fast vollständig abscheidet, während die salzsaure Diäthylamidobenzoensäure in Auflösung verbleibt.

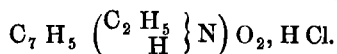


Sie krystallisirt in weissen, oder in der Regel etwas grau gefärbten, kleinen Säulen oder Prismen, welche schwer in heissem und

\*) V. Meyer und Stüber, diese Ber. V, S. 203.

sehr schwer in kaltem Wasser löslich sind, von Alkohol und Aether aber in fast allen Verhältnissen aufgenommen werden. Alle diese Lösungen zeigen eine saure Reaction, und sind fast ganz geschmacklos. Bei 112° schmilzt die Säure zu einem gelblichen Oele, welches in höherer Temperatur fast ganz ohne Zersetzung flüchtig ist.

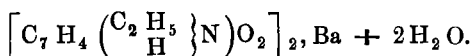
In chemischer Beziehung zeigt sich die Aethylamidobenzoessäure ganz übereinstimmend mit ihrer Muttersubstanz, der Amidobenzoessäure, indem sie sowohl mit Basen, als auch mit Mineralsäuren in Verbindung treten kann. Mit Essigsäure dagegen verbindet sie sich nicht, ein Umstand der es ermöglicht, sie aus ihren alkalischen Auflösungen durch letztere Säure abzuscheiden. Ich will hier sofort bemerken, dass auch die andern, nachher zu beschreibenden Aetheramidosauren, durch dasselbe Verhalten gegen Basen und Säuren ausgezeichnet sind.



Salzsaure-Aethylamidobenzoessäure.

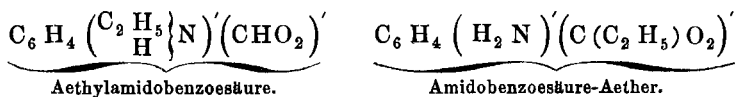
Dieses Salz krystallisirt in kleinen vier- oder sechsseitigen Blättchen, oder auch, namentlich aus verdünnter Salzsäure, in Nadeln. Es ist in kaltem Wasser ziemlich und in heissem sehr leicht löslich, fast unlöslich dagegen in kalter Salzsäure.

Die salzsaure Aethylamidobenzoessäure verbindet sich auch mit Platinchlorid zu einer Doppelverbindung, welche ich jedoch noch nicht näher untersucht habe.



Aethylamidobenzoesaures Barium.

Es krystallisirt in kleinen, weissen undeutlichen, sowohl in kaltem Wasser als auch in Alkohol sehr leicht löslichen Blättchen. Es verdient noch angeführt zu werden, dass die Aethylamidobenzoessäure isomer ist mit dem von Cahours dargestellten Aether der Amidobenzoessäure\*), welcher entsteht, wenn man den Nitrobenzoessäure-Aether mit Schwefelammonium reducirt. Die Verschiedenheit in der Constitution beider Körper lässt sich durch folgende Formeln versinnlichen.

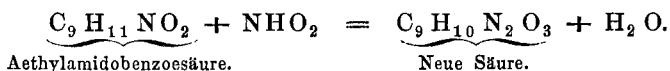


Einwirkung von salpetriger Säure auf Aethylamidobenzoessäure.

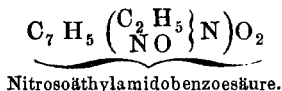
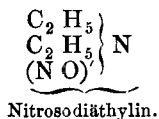
Versetzt man eine mässig concentrirte wässrige Lösung von salz-

\*) Ann. Chem. u. Ph. Bd. 109.

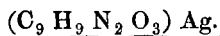
saurer Aethylamidobenzoessäure mit salpetrigsaurem Kali, oder leitet man gasförmige salpetrige Säure in diese Lösung, so wird sofort eine neue Säure als gelblichweisser krystallinischer Niederschlag abgetrennt. Durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser unter Anwendung von Thierkohle wird dieselbe leicht rein erhalten. Ihre Zusammensetzung wurde der Formel  $C_9 H_{10} N_2 O_3$  entsprechend gefunden, wonach sich ihre Bildung durch folgende Gleichung versinnlichen lässt.



Ich möchte dieser neuen Säure den Namen Nitrosoäthylamidobenzoessäure beilegen, da sie bezüglich ihrer Constitution dem von Geuther und Kreuzhage entdeckten Nitrosodiäthylin\*) vergleichbar ist, welche Annahme in den nachstehenden Formeln ihren Ausdruck findet:

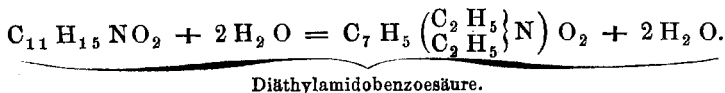


Die Nitrosoäthylamidobenzoessäure ist in kochendem Wasser schwer löslich, und krystallisirt daraus beim Erkalten vollständig wieder aus, in gelblichweissen, langen, schmalen Blättchen. Von Alkohol und Aether wird sie schon in der Kälte leicht aufgenommen. Auf dem Platinblech erhitzt, schmilzt sie zu einem gelben Oele, das sich aber alsbald unter Aufschäumen und Bildung einer ziemlich schwer verbrennlichen Kohle zersetzt. Sie ist fast ganz geschmacklos, und zeigt eine stark saure Reaction. Sie verbindet sich nicht mit Säuren, wohl aber mit Basen. Von den so entstehenden Salzen habe ich bis jetzt nur eins etwas genauer untersucht.



Nitrosoäthylamidobenzoësaures Silber.

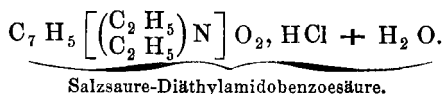
Es krystallisirt in weissgelben sechsseitigen, selbst in kochendem Wasser sehr schwer löslichen Blättchen.



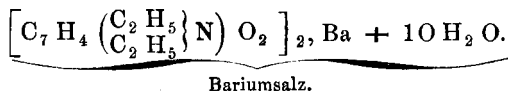
Die Diäthylamidobenzoessäure krystallisirt stets in vollkommen weissen glänzenden Säulen oder Prismen, welche sich, wenigstens bei oberflächlicher Betrachtung, von den entsprechenden Krystallen der

\*) Ann. Chem. u. Ph. Bd. 128, S. 151.

Monoäthylamidobenzoessäure kaum unterscheiden lassen. Auch bezüglich der Löslichkeitsverhältnisse, sowie auch des Geschmacks und der Reaction auf Pflanzenfarben, verhalten sich beide Säuren ausserordentlich ähnlich. Der Schmelzpunkt der Diäthylamidobenzoessäure dagegen liegt beträchtlich niedriger, nämlich bei 90°. In höherer Temperatur ist diese Säure, ohne die geringste Veränderung zu erleiden, destillirbar. In lufttrockenen Zustände enthält dieselbe 2 Atome Wasser, welches bei 100° leicht ausgetrieben wird.



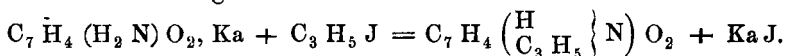
Dieses Salz wird in farblosen, glasglänzenden, in der Regel vierseitigen Tafeln erhalten, die oft eine beträchtliche Grösse erreichen. Schon in kaltem Wasser ist dasselbe sehr leicht löslich, und ebenso leicht wird es von verdünnter Salzsäure aufgenommen.



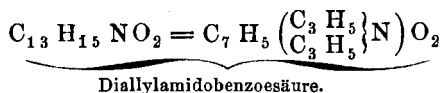
Es krystallisirt in dünnen weissen Blättchen von unbestimmbarer Form, und ist auch in der Kälte in Wasser und Alkohol leicht löslich. Sein Krystallwasser verliert es leicht beim Erhitzen auf 130°.

Einwirkung von Jodallyl auf Amidobenzoessäures Kali.

Mau hätte erwarten sollen, dass, wenn man diese beiden Körper in dem einfachen Verhältniss ihrer Atomgewichte zusammenbringt, sich wenigstens vorzugsweise, Monoallylamidobenzoessäure bilden würde, nach der Gleichung:

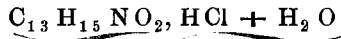


Es ist dieses aber keineswegs der Fall, wenigstens ist es mir bisher noch nicht gelungen, auf diese Weise auch nur eine Spur Monoallylamidobenzoessäure zu erhalten, sondern stets ging die Substitution sofort weiter, unter Bildung von Diallylamidobenzoessäure, wobei natürlich ein Theil der angewandten Amidobenzoessäure unverändert blieb.



Die Diallylamidobenzoessäure krystallisirt in weissen zarten Blättchen, mitunter von rhombischer Gestalt; sie ist in kochendem Wasser nur sehr schwer löslich, wird aber von Alkohol und Aether in beliebig

grosser Menge aufgenommen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 90°. Beim Destilliren scheint sie eine theilweise Zersetzung zu erleiden.



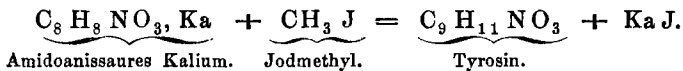
Salzsaure-Diallylamidobenzoessäure.

Dieses Salz ist durch eine bedeutende Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet. Es bildet ziemlich grosse weisse Prismen, welche namentlich in verdünnter kalter Salzsäure sehr schwer löslich sind.

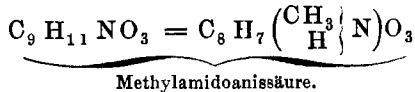
Was die Verbindungen der Diallylamidobenzoessäure mit Basen anbelangt, so habe ich deren Untersuchung bis jetzt noch wenig verfolgt; ich kann nur anführen, dass dieselben nur sehr wenig zur Krystallisation geneigt zu sein scheinen. Dagegen aber bildet das salzsaure Salz dieser Säure eine sehr gut krystallisirende Doppelverbindung mit Platinchlorid.

#### Einwirkung von Jodmethyl auf Amidoanissäure.

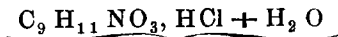
Ich hielt es für möglich, wenn auch gerade nicht besonders wahrscheinlich, dass sich bei dieser Reaction nach der folgenden Gleichung Tyrosin bilden würde:



Obwohl nun auch die Umsetzung im Sinne dieser Gleichung verlief, so zeigte sich jedoch die entstehende neue Verbindung keineswegs identisch, sondern nur isomer mit Tyrosin. Ich bezeichne sie mit dem Namen:



Dieselbe bildet feine weisse Nadeln, welche sehr schwer in heissem und noch viel weniger leicht löslich in kaltem Wasser sind. Von heissem Alkohol wird sie sehr leicht, von kaltem Alkohol und Aether aber nur schwierig aufgenommen. Bei einer Temperatur, die über 200° liegt, schmilzt sie zu einem farblosen Oele, das in höherer Temperatur vollkommen flüchtig zu sein scheint. In ihren übrigen Eigenschaften stimmt sie mit den vorher erwähnten Aetheramidssäuren vollkommen überein.



Salzsaure-Methylamidoanissäure.

Dieses Salz krystallisirt in sehr kleinen schmalen Blättchen. Schon in kaltem Wasser und auch in heisser verdünnter Salzsäure ist es sehr leicht, schwer dagegen in kalter Salzsäure löslich.

Versetzt man eine wässrige ammoniakalische Lösung der Methylamidoanissäure mit salpetersaurem Silber, so erhält man das Silber-

salz dieser Säure als einen weissen, körnig-krystallinischen Niederschlag. Analysirt habe ich dasselbe bis jetzt noch nicht.

Ich habe oben angegeben, dass die Aethylamidobenzoessäure durch salpetrige Säure in Nitrosoäthylamidobenzoessäure übergeführt wird. Auch die Diäthylamidobenzoessäure, Diallylamidobenzoessäure und Methylamidoanissäure liefern bei Einwirkung der salpetrigen Säure neue Verbindungen, mit deren Studium ich jedoch noch beschäftigt bin, und über welche ich erst später Näheres mitzutheilen gedenke.

Schliesslich noch die Bemerkung, dass auch Bromäthylen auf Amidobenzoessäure unter Bildung einer neuen Säure einwirkt, allein auch über letztere Verbindung muss ich mir genauere Angaben bis zu einer andern Gelegenheit vorbehalten.

## 282. A. Arzruni: Ueber die Isomorphie der wasserfreien Sulfate der alkalischen Erden.

(Eingegangen am 14. December.)

Es ist schon lange die Beobachtung gemacht worden, dass die Winkel an den Krystallen des natürlichen Strontiumsulfats (Cölestin) keine constanten Werthe liefern, sondern vielmehr in bestimmten, obwohl nicht weiten Gränzen schwanken. Für gewöhnlich begnügte man sich diese Winkelabweichung durch isomorphe Beimischungen zu erklären, eine Meinung deren Wahrscheinlichkeit auf der Hand lag, die jedoch von keiner Analyse unterstützt worden war. Dabei nahm man an, dass diese isomorphe Beimischung aus Bariumsulfat bestände.

Bei Gelegenheit einer krystallographischen Untersuchung des Cölestins von zwei verschiedenen Fundorten (Rüdersdorf bei Berlin, und Wadi-el-Fih bei Mokkatam, in Aegypten), führte Verfasser Analysen, sowohl dieser, wie auch anderer Cölestine aus, wobei sich erwies, dass in keinem von den sechs analysirten Cölestinen Bariumsulfat vorhanden war, dagegen liessen sich in allen geringe Mengen Calciumsulfat nachweisen.

In folgender Tabelle sind die Resultate der Analysen und die Axenverhältnisse der Krystalle desselben Fundortes in dieselbe horizontale Reihe einander gegenüber gestellt.

Fundort	Axenverhältniss a : b : c	Zusammensetzung		
		SO <sub>4</sub>	Sr	Ca
Erie-See	0,76964 : 1 : 1,25506	52,770	46,926	0,157 = 99,853
Rüdersdorf	0,77895 : 1 : 1,27530	52,685	46,715	0,239 = 99,639
Sicilien	0,78035 : 1 : 1,28236	52,542	46,842	0,472 = 99,856
Bristol	0,78165 : 1 : 1,28468	52,609	47,206	0,071 = 99,886
Mokkatam	0,78244 : 1 : 1,28415	52,566	47,230	0,269 = 100,065
Pschow	0,78750 : 1 : 1,28300	52,343	47,426	0,247 = 100,016