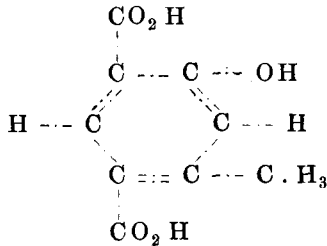


ferner, dass aus der Oxyvitinsäure durch Kohlensäureabspaltung nur ein einziges Kresol, Metakresol, entsteht, und dass diese Zersetzung deshalb geeignet ist, Licht auf die Constitution der Oxyvitinsäure zu werfen.

Die von uns früher aus der Bildung derselben abgeleitete und damals als hypothetisch bezeichnete Formel:



gewinnt durch die vorliegende Untersuchung eine Stütze, insofern in dieser Formel die Gruppen OH und CH<sub>3</sub> in der That die Stellung 1:3 einnehmen. Die beiden Carboxylgruppen müssen danach mit den Kohlenstoffatomen 4 und 6 in Verbindung stehen. Da aber die Bildung der Uvitinsäure Böttinger<sup>1)</sup> mit Recht darauf geführt hat, in ihr der Methylgruppe und den Carboxylgruppen die wahrscheinliche Stellung 1:3:5 zuzuschreiben, so folgt, dass die Oxyvitinsäure, die Oxysäure nicht der Uvitinsäure, sondern einer mit ihr isomeren Säure ist. Ueber weitere Derivate der Oxyvitinsäure und über Einwirkung anderer Polychloride auf Natriummessigäther behalten wir uns Mittheilungen vor.

Möge es verstattet sein, die Zuverlässigkeit der gewonnenen Resultate noch durch die Angabe klar zu stellen, dass für die beschriebenen Versuche 150 Grm. reines Kresol aus etwa 800 Grm. rohem Barjtsalz und 360 Grm. Kalksalz gewonnen und verwendet worden sind.

### 263. A. Oppenheim und S. Pfaff: Der Schmelzpunkt der Anissäure.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCLI; vorgez. in d. Sitzung v. H. Oppenheim.)

Wenn die vorhergehende Mittheilung den Nachweis geführt hat, dass die darin beschriebene Methoxybenzoësäure eine reine Substanz ist, dass sie den Schmelzpunkt 106—107° hat und dass sie der Metareihe angehört, so muss die Abweichung dieses Schmelzpunktes von dem bisher angeführten, 95°, zu einem von zwei Schlüssen führen. Entweder wir müssen uns der Mode fügen, welche unter Andern Hr. Fittica einzuführen bestrebt ist, aus einer unerklärten Differenz in

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 172, S. 262.

Schmelzpunktsbestimmungen eine neue Isomerie und damit den Umsturz jener fruchtbaren Theorie zu folgern, welche Licht in das Chaos der aromatischen Verbindungen geworfen hat und die vermuthlich noch lange Zeit fortfahren wird uns zu leiten; oder wir müssen zugestehen, dass ein dunkler Punkt vorliegt, der wohl durch neue Untersuchungen der aus Amidobenzoësäure dargestellten Methyloxybenzoësäure aufgeklärt werden kann. Der letztere Schluss erscheint uns allein zulässig zu sein. Dass die Säure, welche der Amidobenzoësäure entstammt, ein Kalksalz mit einem Molekül Krystallwasser geliefert hat, während unsere Säure ein solches mit vier Molekülen Wasser lieferte, wird nicht auffallend erscheinen, da der Einfluss der Temperatur, bei welcher sich ein Salz ausscheidet und andere Nebenumstände hierbei verändernd einwirken können. Wohl aber ist zu beachten, dass die Säure von Gräbe und Schultzen<sup>1)</sup> in der Anissäure ähnlichen langen Nadeln, von uns dagegen in der Benzoësäure ähnlichen Schuppen erhalten wurde. Es wäre denkbar, dass eine Aenderung im Krystallgefüge mit einer Aenderung des Schmelzpunktes verbunden wäre.

Dass aber der Zufall selbst genaue Beobachter zuweilen zu unrichtigen und selbst übereinstimmenden, unrichtigen Schmelzpunktsbestimmungen führen kann, davon hat uns die Anissäure kürzlich einen neuen Beweis geliefert.

Der Schmelzpunkt dieser Säure, aus dem Anisöl bereitet, ward von Laurent<sup>2)</sup> zu 175° bestimmt. Für die synthetisch dargestellte Säure fanden Ladenburg<sup>3)</sup> 175° und Gräbe<sup>4)</sup> 173—174°.

Der Wunsch, die Methyloxybenzoësäure mit ihrem Isomeren zu vergleichen, führte uns dazu, eine schön krystallisirte in der Trommsdorff'schen Fabrik bereitete Anissäure auf ihren Schmelzpunkt auf's Neue zu untersuchen. Wir fanden 185° und da wir eine Verunreinigung unserer Säure vermutheten, wiederholten wir den Versuch mit vier anderen gut krystallisirten Anissäuren und mit vier verschiedenen genauen Thermometern, ohne jemals grössere Schwankungen zu finden, als 183.2 — 185.25°. (corr.)

Da wir nicht wünschen, den genannten Chemikern ohne genaue Angabe unserer Beobachtungen zu widersprechen, so führen wir die letzteren hier an.

Die Bestimmungen wurden mit den Krystallen sowohl wie mit vorher geschmolzener Säure angestellt, ohne dass hierbei ein Unterschied beobachtet wurde. Sie wurden mit unten geschlossenen Capillarröhren von etwa 0.3<sup>mm</sup> innerem Durchmesser ausgeführt. Auch

1) Gräbe und Schultzen, Ann. Ch. Pharm. 142, 352.

2) Laurent, Revue Scientifique 10, 6 und 362.

3) Ladenburg, Ann. Chem. Ph. 141, 241.

4) Gräbe, ebenda 139, 147.

die Picard'sche Methode<sup>1)</sup> ward benutzt; doch schien uns diese Methode keinen Vortheil vor der älteren voraus zu haben. Als Bad diente ein kleines Becherglas mit Glycerin oder Schwefelsäure-gefüllt, welches mit einem ringförmig gebogenen Glasstab von unten nach oben umgerührt wurde. Correcturen wurden nach dem von Kopp für Siedepunkte beschriebenen Verfahren<sup>2)</sup> von Cavendish ausgeführt und zwar auch bei Anwendung von Thermometern mit kurzer Scala (bei 85° beginnend). Denn wenn die letzteren leicht hinreichend tief in den Dampf siedender Flüssigkeiten gebracht werden können, um Correcturen zu umgehen, so reichte die Tiefe des Bades hierfür nicht aus. *A* bedeutet eine schwach gefärbte in 2 bis 3<sup>mm</sup> langen, glänzenden Nadeln krystallisirte Säure von Trommsdorff; *B* eine in farblosen ca. 1<sup>mm</sup> langen Nadeln krystallisirte Säure, die aus der Kahlbaum'schen Fabrik bezogen war; *C* eine im hiesigen Universitäts-Laboratorium von Hrn. Emmerling dargestellte Säure in kleinen, farblosen Krystallen; *D* dieselbe noch einmal umkrystallisirt; *E* eine in der K. Gewebeakademie vorhandene, gut krystallisirte Säure, welche Hr. Liebermann freundlichst zur Verfügung stellte. Alle Säuren waren aus Anisöl erhalten.

- A.* 1) Das Thermometer von Dr. Geissler mit bei 85° beginnender Scala war bis 110° im Bad. Die Lufttemperatur bei 140° war 80°. Beobachteter Schmelzpunkt 184°, corr. 185°.<sup>1</sup>
- 2) Dasselbe Thermometer bis 90° im Bade. Lufttemperatur bei 130° = 50°. Beob. Schmelzpunkt 182°, corr. 183°.<sup>75</sup>
- B.* 1) Dasselbe Thermometer; Lufttemperatur bei 140° war 81°. Beobachteter Schmelzpunkt 182—183°, corr. 183°.<sup>2</sup> — 184°.<sup>2</sup>
- 2) Langes Thermometer von Dr. Geissler, dessen Scala bei —10° beginnt und das bis +10° eintauchte. Die Lufttemperatur bei 90° war 50°. Beob. Schmelzpunkt 181°, corr. 184°.<sup>6</sup>. Dies Thermometer zeigte den Eispunkt bei +0°.<sup>3</sup>, also wahrer Schmelzpunkt 184°.<sup>3</sup>.
- 3) Thermometer von C. F. Geissler, dessen Scala bei —30° beginnt und bis —20° eintauchte. Lufttemperatur bei 100° = 60°. Beob. 179°.<sup>5</sup>, corr. 183°.<sup>2</sup>.
- C.* Thermometer von Dr. Geissler, dessen Scala bei 85° beginnt und bis 90° eintauchte. Lufttemperatur bei 130° = 50°. Beob. 182°, corr. 183°.<sup>7</sup>.
- D.* 1) Thermometer von Dr. Geissler, welches bei —10° beginnt und bis 10° eintauchte. Lufttemp. bei 90° = 50°. Beob. 180°, corr. 183°.<sup>6</sup>.
- 2) Thermometer von C. F. Geissler, welches bei —30° beginnt und bis —20° eintauchte. Lufttemp. bei 100° = 60°. Beob. 179°.<sup>5</sup>, corr. 180°.<sup>2</sup>.
- E.* Kurzes Thermometer von C. F. Geissler, dessen Scala bei 90° beginnt und bis 110° eintauchte. Beobachtet 184°.<sup>5</sup>.

Die unbedeutende Correctur, welche höchstens 0°.<sup>75</sup> betragen kann, ward hierbei nicht angebracht. Die Säure *B* zeigte mit demselben Thermometer den beobachteten Siedepunkt 184°.

Die beiden letzten Beobachtungen, für deren eine Hr. Liebermann die Gefälligkeit hatte, die Säure *E* zu liefern, stellte derselbe auf unseren

<sup>1)</sup> Picard, diese Ber. VIII, 687.

<sup>2)</sup> Kopp, Ann. Ch. Ph. 94, 263.

Wunsch, um jede subjective Täuschung auszuschliessen, gemeinsam mit einem von uns an.

Als Resultat dieser Beobachtungsreihe ergibt sich als Mittel aus elf Zahlenwerthen, deren höchster = 185<sup>o</sup>.25, deren niedrigster = 183<sup>o</sup>.2 ist, der Schmelzpunkt der Anissäure = 184<sup>o</sup>.2 (corrigirt).

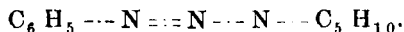
## 264. Adolph Baeyer und C. Jaeger: Ueber die Amide des Diazobenzols.

(Aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium Strassburg.)

(Eingegangen am 3. Juli.)

Der ersten Mittheilung in diesen Berichten<sup>1)</sup> haben wir noch Folgendes beizufügen.

Die Verbindung des Diazobenzols mit basischen Amiden scheint eine ganz allgemeine Reaction zu sein. Wir haben sogar mit Piperidin einen den Diazobenzolamiden vollständig analogen Körper erhalten. Giesst man wässrige Lösungen von reinem Piperidin und salpetersaurem Diazobenzol zusammen, so erhält man Diazobenzol-Piperidin  $C_6H_5 \text{---} N \text{:::} N \text{---} N \text{---} C_5H_{10}$  in öligen Tropfen ausgeschieden, welche nach der Destillation mit Wasserdämpfen zu einer krystallinischen Masse erstarren. Durch Umkrystallisiren aus Petroleumäther, Benzol oder Aether erhält man die Krystalle zum Theil ganz frei von sonst anhaftenden, dunkelroth gefärbten Zersetzungsprodukten. Die Analyse derselben ergab:



	Berechnet.	Gefunden.
C	69.84	69.74
H	7.94	8.16
N	22.22	22.50
	<u>100.00</u>	<u>100.40.</u>

Diese Krystalle sind trotz ihrer Grösse nicht messbar, weil zu schlecht ausgebildet. Sie besitzen schwach gelbe Farbe und einen eigenthümlichen Geruch, welcher an frisch gebackenes Brot erinnert. Schmelzpunkt 41<sup>o</sup>. Die sonstigen Eigenschaften und Reactionen dieses Körpers sind dieselben wie die der anderen Diazobenzolamide. Ganz abweichend ist nur sein Verhalten gegen Pikrinsäure. Bringt man diese beiden Körper in ätherischer Lösung zusammen, so entsteht derselbe Niederschlag von gelben, goldglänzenden Krystallen, wie bei den Dimethyl- und Aethylverbindungen, aber die Analyse er-

<sup>1)</sup> Diese Ber. VII, S. 148.