

4. Frisches destillirtes Wasser mit Traubenzucker und Salpeter gekocht und kochend eingeschmolzen, zeigt selbst nach wochenlangem Stehen keine Nitrite, weil keine Fäulniss eintreten kann ohne Bacterien.
5. Auch faulende Eiweisskörper geben mit Nitraten zusammengebracht Nitrite.

Also erst, wenn wir die salpetrige Säure als directes Fäulnissprodukt betrachten, erhalten wir ein richtiges Bild von den Vorgängen der Fäulniss in unseren salpeterreichen Brunnen.

Die Zersetzung der Cellulose durch Bacterien in Gegenwart von Nitraten weist uns darauf hin, dass der Salpeter nicht nur directer Nährstoff für die Pflanze ist, sondern noch durch seinen Sauerstoffgehalt eine wichtige Function auf dem Acker verrichtet.

Der beschriebene Zersetzungs Vorgang ist ein weit verbreiteter und namentlich die Pflanzenfäulniss z. B. bei salpeterhaltigen Zuckerrüben wird dadurch erhellet.

An und für sich sind die Alkalinitrate gar nicht so leicht reducirbar, wenn nun die Mikrozoen trotzdem den gebundenen Sauerstoff derselben zur Oxydation verwenden, so liegt ein wichtiger Schwerpunkt der Bacterienthätigkeit in der durch sie bewirkten Oxydation einerseits und der Entsauerstoffung durch dieselben andererseits.

Diese von mir gefundene Thatsache wird vielleicht der Medizin ein Wegweiser für eine neue Bekämpfung der Krankheiten, die mit bacterienartigen Organismen zusammenhängen.

Breslau.

Mittheilungen aus dem Göttinger Universitätslaboratorium.

I.

360. H. Hübner: Zwei Nitrosalicylsäuren und ihre Verwendung zur Bestimmung der Natur der Wasserstoffatome im Benzol.

(Eingegangen am 17. September.)

Die Darstellung der Orthonitrosalicylsäure und die Eigenschaften verschiedener Salze derselben hat L. B. Hall in einer früheren Mittheilung (diese Ber. 1874, S. 1321) schon besprochen: hier sollen nur einige Anmerkungen zu der Darstellung hinzugefügt und einige neue Abkömmlinge derselben beschrieben werden.

Die Trennung der beiden nebeneinander entstehenden Nitrosalicylsäuren geschieht zweckmässig so, dass man aus der essigsäuren Lösung, in der nitriert worden ist, die beiden Säuren mit viel Wasser ausfällt und durch Umkrystallisiren die schwer lösliche Parasäure mit dem Schmelzpunkt 228° absondert; oder wenn dies nicht nach der

zweiten Krystallisation gelingt, ist es am zweckmässigsten, den am schwersten löslichen Theil der Nitrosäuren in dünner, kochender Lösung vermittelt Barythydrats in das gelbe, in Wasser sehr schwer lösliche neutrale Bariumsals überzuführen. Nach dem Erkalten filtrirt man das gelbe Salz ab und zerlegt es.

Die wässrigen Laugen der aus der essigsäuren Lösung gefällten Säuren werden mit Bariumcarbonat in geringem Ueberschuss kochend gesättigt und erkalten gelassen. Der sich abscheidende Niederschlag enthält wesentlich nur orthonitrosalicylsaures Barium und Bariumcarbonat. Die Säure wird nun aus dem Salz abgeschieden und dies Verfahren wiederholt. Die Nitrosalicylsäure pflegt nach der zweiten Behandlung schon entwässert bei 144° zu schmelzen. Die Orthosäure ist ferner daran zu erkennen, dass sie ein schön rothes, neutrales Bariumsals in Nadeln bildet. Aus der verdünnten, ursprünglichen, essigsäuren Lauge kann durch eine gleiche Behandlung noch etwas Orthosäure gewonnen werden.

L. B. Hall hat, auf meine Veranlassung, folgende Abkömmlinge der Orthonitrosalicylsäure genau untersucht.

I. Orthonitrosalicylsäure, diese Säure bildet lange, farblose, lichtbrechende, in Wasser etwa so leicht wie Benzoesäure lösliche Nadeln. Die Nadeln enthalten 1 Mol. H₂O, sie schmelzen bei 125°, nach Entfernung des 1 Mol. H₂O aber bei 144—145°. Auch mit Eisessig scheint sich die Säure zu verbinden. Ihre wässrige Lösung giebt mit Eisenoxysalzen eine tief blutrothe Färbung.

Orthonitrosalicylsäureäthyläther



Derselbe wurde dargestellt durch Erhitzen von orthonitrosalicylsaurem Silber mit Jodäthyl in verschlossenen Röhren. Nach Behandlung des Röhreninhalts mit heissem Alkohol und abfiltriren der Lösung scheidet sich zunächst ein Oel ab, welches beim Stehen in schön hellgelbe, bei 44° schmelzende Prismen übergeht. Dieser Aether giebt leicht Salze.

Aethoxylorthonitrosalicylsäureäthyläther



Durch Erhitzen des Silbersalzes des sauren Aethers mit Jodäthyl entstand diese Verbindung. Sie bildet ein in Alkohol wenig lösliches, angenehm riechendes Oel.

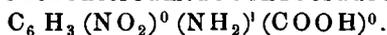
Nitroamidbenzoesäureamid



Es wurde dargestellt aus dem Diäthyläther der Orthonitrosalicylsäure durch Erhitzen desselben mit alkoholischem Ammoniak. Es

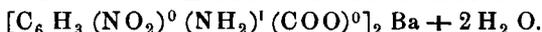
bildet gelbe, glänzende Blättchen, die bei 109° schmelzen und in heissem Alkohol leicht löslich sind.

Orthonitroamidobenzoësäure



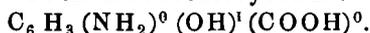
Beim Kochen des Nitroamidobenzoësäureamids mit Aetzbaryt entsteht das Bariumsalz dieser Säure. Die freie Säure krystallisirt in gelben Nadeln, die in Aether und Alkohol leicht löslich sind. Sie schmilzt bei 205°.

Orthonitroamidobenzoësäures Barium



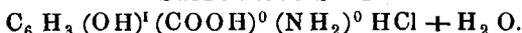
Es bildet schöne, purpurrothe Nadeln, die in kaltem Wasser wenig löslich sind. Dies schöne, rothe Salz unterscheidet sich sehr auffällig von dem in lebhaft gelben Nadeln krystallisirenden Salz der Paranitrosalicylsäure.

Orthoamidosalicylsäure



Das Salzsäuresalz wurde erhalten durch Reduction der Ortho- nitrosalicylsäure mit Zinn und Salzsäure. Die freie Amidverbindung wurde nicht dargestellt.

Salzsaures Salz

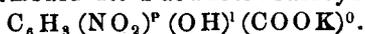


Dies Salz ist sehr zersetzlich und wurde deshalb nur in dunkeln Nadeln erhalten, die in Wasser löslich sind. Beim Erhitzen dieses Salzes mit Benzoylchlorid entstanden schöne, farblose Nadeln, die bei 189° schmelzen. Sie wurden nicht weiter untersucht.

II. Paranitrosalicylsäure. Diese Säure bildet, aus Wasser abgeschieden, sehr lange, farblose, dünne, lichtbrechende Nadeln, die besonders in kaltem Wasser sehr schwer löslich sind. Die Säure schmilzt bei 228°. Ihre wässrige Lösung giebt mit Eisenoxydsalzen eine tief blutrothe Färbung, genau wie die Orthosäurelösung.

Die nur sehr wenig bekannte Paranitrosalicylsäure verlangt, da sie nicht genau und nicht mit Rücksicht auf die isomere Säure untersucht worden ist, eine gründliche Erforschung. H. Wattenberg hat daher folgende Abkömmlinge der Säure untersucht.

Kaliumsalz der Paranitrosalicylsäure



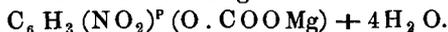
Es bildet warzenförmige, röthlich gelbe Krusten, die in kaltem und heissem Wasser leicht löslich sind.

Ammoniumsalz



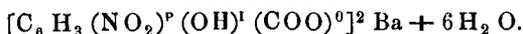
Bildet kleine feine, farblose Nadelchen, die in Wasser leicht löslich sind.

Neutrales Magnesiumsalz



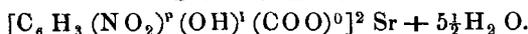
Es besteht aus citronengelben Krystallwarzen, die in Wasser sowie in Alkohol sehr leicht löslich sind.

Bariumsalz



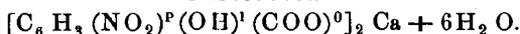
Es krystallisirt in kleinen, derben büschelförmig, vereinigten, gelben Nadeln, die in kaltem Wasser sehr leicht löslich sind.

Strontiumsalz



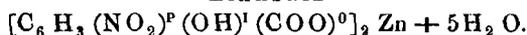
Das Salz bildet zu Gruppen vereinigte, atlasglänzende Nadelchen. Bei 100—110° schmilzt es in seinem Krystallwasser. Das Salz ist in kaltem Wasser ziemlich, in heissem Wasser leicht löslich.

Calciumsalz



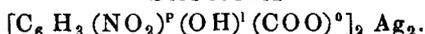
Das Salz gleicht dem Strontiumsalz. Es schmilzt bei 98—100° in seinem Krystallwasser. In kaltem Wasser ist es ziemlich, in heissem sehr leicht löslich.

Zinksalz



Das Salz krystallisirt in breiten, kurzen, gelben Nadeln, die in kaltem Wasser leicht löslich sind.

Silbersalz



Es bildet einen flockigen, weissen Niederschlag, der aus Wasser umkrystallisirt sich in kleinen, zarten, verästelten Nadelchen von röthlich gelber Farbe absetzt. In kaltem Wasser ist das Salz etwas schwer, in heissem jedoch leicht löslich.

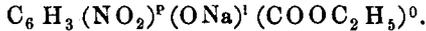
Saurer Paranitrosalicylsäureäthyläther



Derselbe entsteht durch Erhitzen des eben aufgeführten nitrosalicylsauren Silbers mit einem Ueberschuss von Jodäthyl in einer verschlossenen Röhre auf 100°.

Der Aether krystallisirt in oft zolllangen, etwas gelblich gefärbten, spitzen Nadeln. Er ist in Aether und Alkohol leicht löslich. Sein Schmelzpunkt liegt bei 92—93°.

Paranitrosalicylsäureäthyläthernatrium

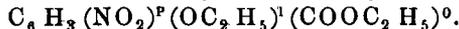


Krystallisirt in sammetartigen, gelben, kuglig gehäuften Nadeln. Das Salz ist in Wasser leicht, in Alkohol weniger leicht löslich.

Einwirkung von Jodäthyl auf das mit Kaliumhydroxyd gebildete neutrale Kaliumsalz der Paranitrosalicylsäure.

Wattenberg hatte gehofft durch diese Einwirkung den neutralen Paranitrosalicylsäureäthyläther zu erhalten, fand jedoch seine Hoffnung nur zum Theil bestätigt, da ein Ueberschuss von Kaliumhydroxyd nicht ganz vermieden war. Durch Kochen des so erhaltenen Aethers mit Kalilauge entstand zu einem Theil die ursprüngliche bei 228° schmelzende Nitrosäure, während ein anderer Theil sich zumeist in den Laugen der hochschmelzenden Säure befand und aus einer Säure bestand, die bei 157° schmolz und keine Rothfärbung mit Eisenchlorid gab. Wattenberg erhielt von dieser Säure zu geringe Mengen um sie genauer untersuchen zu können.

Paranitrosalicylsäurediäthyläther



Derselbe entsteht durch Erhitzen des weissen, in Wasser fast unlöslichen, aus dem entsprechenden Natriumsalz gebildeten Silberosalzes der Paranitroäthoxylsalicylsäure mit überschüssigem Jodäthyl, in einer Glasröhre, auf 125° . Er krystallisirt in fast farblosen, kleinen Nadelchen, die nach dem Trocknen atlasglänzend und farblos werden. In heissem Wasser, sowie in Alkohol ist er sehr leicht löslich. Schmelzpunkt $98-99^\circ$.

Nitroamidobenzoësäureamid



Dieses Amid wird erhalten durch Erhitzen des neutralen Paranitrosalicylsäureäthyläthers mit gesättigter alkoholischer Ammoniaklösung etwa 8 Stunden lang auf 160° . Es krystallisirt in kleinen, gelben Nadelchen, die nach öfterem Umkrystallisiren bei 140° schmelzen. In Alkohol ist es ausserordentlich leicht löslich. Die Lösung färbt stark gelb. In heissem und kaltem Wasser ist es unlöslich.

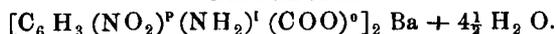
Nitroamidobenzoësäure



Durch Kochen des eben erwähnten Amids mit Bariumhydroxyd entsteht das Bariumsalz der Nitroamidobenzoësäure. Die freie Säure krystallisirt aus Wasser in kleinen, zarten, büschelförmig vereinigten oder ziemlich langen, sehr dünnen, lebhaft gelben Nadelchen. In

kochendem Wasser, sowie in Alkohol und Aether ist die Säure ziemlich leicht löslich. Sie schmilzt bei 270° unter Zersetzung.

Bariumsalz

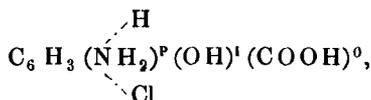


Es bildet kleine, kurze, verhältnissmässig dicke, gelbe Krystallnadeln, die in heissem Wasser leicht, in kaltem viel weniger leicht löslich sind.

Paraamidosalicylsäure.

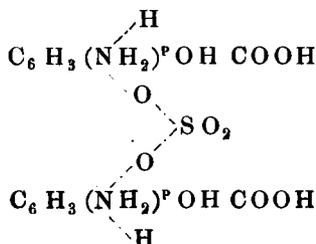
Die Amidirung wurde mit Eisessig und Zinn bewirkt. Die freie Säure wurde nicht dargestellt, da sie sich leicht zersetzt.

Salzsaure Amidosalicylsäure



Die Verbindung krystallisirt in kleinen, derben, etwas gebräunten Nadeln, die in kaltem Wasser ziemlich, in heissem Wasser leicht löslich sind.

Schwefelsaure Amidosalicylsäure



Dieses Salz krystallisirt in derben, bräunlich gefärbten Prismen, die in kaltem Wasser nicht sehr leicht, in heissem ziemlich leicht löslich sind:

Einwirkung von Salpetersäure auf salzsaure Amidosalicylsäure.

Durch Kochen einer concentrirten Lösung der salzsauren Amidosalicylsäure in Salzsäure, mit Salpetersäure, entstanden goldgelbe, flimmernde Schüppchen, die in Alkohol und Wasser unlöslich waren. Die Schüppchen scheinen Chloranil ($\text{C}_6\text{Cl}_4\text{O}_2$) zu sein, denn beim Kochen derselben mit concentrirter Kalilösung und nachherigem Zusatz von Salzsäure, fielen ziegelrothe, glänzende Krystalle aus, die mit der Chloranilsäure [$\text{CCl}_2(\text{OH})_2\text{O}_2$] auffallende Aehnlichkeit hatten.

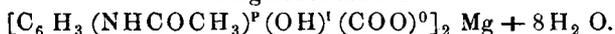
Acetylirte Paraamidosalicylsäure



Diese Verbindung wurde neben Amidosalicylsäure erhalten beim Amidiren der Paranitrosalicylsäure mittelst Eisessig und Zinn. — Das Filtrat vom Schwefelzinn setzte bei starker Winterkälte farblose, derbe Krystallnadeln ab, welche die Acetverbindungen der Nitrosalicylsäure waren.

Sie ist an der Luft ziemlich beständig. In Wasser und Alkohol ist sie sehr leicht löslich. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 218°.

Magnesiumsalz



Dies Salz bildet leicht etwas violett gefärbte Krystallkrusten, die in kaltem Wasser leicht, in kochendem sehr leicht löslich sind.

Bariumsalz



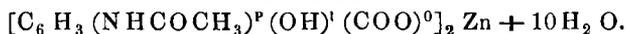
Es krystallisirt in kleinen, zarten, röthlichen, zu Rosetten vereinigten Nadelchen. In kaltem Wasser ist es leicht, in heissem sehr leicht löslich.

Calciumsalz



Das Salz bildet vereinigte, zarte, farblose Nadelchen. Es ist in kaltem Wasser nicht sehr leicht, in heissem jedoch leicht löslich.

Zinksalz



Es bildet farblose, verfilzte, zarte Nadelchen, die in kaltem und heissem Wasser ziemlich leicht löslich sind.

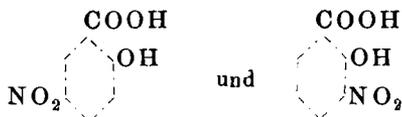
Versuch, die Beziehung der Nitrogruppe zu den anderen Gruppen in den beiden Nitrosalicylsäuren nachzuweisen.

L. B. Hall hat durch Erhitzen der bei 120° schmelzenden Säure mit Kalk, das bei 45° schmelzende Nitrophenol, also das Ortho- nitrophenol erhalten. Dagegen aus der bei 228° schmelzenden Paranitrosalicylsäure das bei 114° schmelzende Nitrophenol, also Paranitrophenol.

Ich veröffentliche diesen Theil der Untersuchung schon jetzt, da ich für einige Zeit verhindert bin, die Versuche weiter zu führen und sie mir aus folgenden Gründen, theilweise schon jetzt wichtig erscheinen.

Wenn das, was wir Paranitrophenol (Schmelzp. 114°) nennen, die Verbindung ist, in der das Hydroxyl in der nur einmal vorkommenden Beziehung zur Nitrogruppe steht, und wenn das Ortho- nitro-

phenol (Schmelzp. 45^o) wirklich zur Reihe der Salicylsäure gehört, dann müssen nach der üblichen Bezeichnungsweise diese beiden Nitrosäuren folgende Formeln haben:



In diesen zwei Säuren stehen dann die Nitrogruppen zur Carboxylgruppe in verschiedener, aber gleichartiger Beziehung und zwar ebenso wie in der Metanitrobenzoësäure.

Diese Anschauung stimmt überein mit der Gesetzmässigkeit, die ich früher (diese Ber. 1875, S. 873) ausgesprochen habe, die aber, wie ich hier noch einmal bemerken muss, nicht immer klar hervortritt, z. B. wenn die lockernde Wirkung des Chlors die Vertretung benachbarter Wasserstoffatome begünstigt.

Das Vorhandensein von zwei Metawasserstoffatomen im Benzol durch den Versuch nachzuweisen, zunächst durch Bildung von Metanitrobenzoësäure aus den beiden von den Nitrosalicylsäuren abgeleiteten Nitroamidobenzoësäuren, ist mir bisher noch nicht gelungen, da ich noch nicht genügende Mengen der beschriebenen isomeren Nitroamidobenzoësäuren dargestellt habe.

Ich werde diese Versuche fortführen, aber auch den umgekehrten Weg einschlagen und aus Metanitrobenzoësäure Nitroamidobenzoësäuren darstellen, um diese mit den hier beschriebenen gleichartigen Säuren vergleichen zu können.

Die Ueberführung der beiden Nitroorthoocarboxylbenzole in die Metanitrobenzoësäure, oder eine ähnliche Ueberführung, wird, meiner Ansicht nach, erst beweisen, dass es im Benzol zweimal je zwei in ihrem Verhalten gleichartig und ein zu den zwei verschiedenen Paaren gleichartiger Wasserstoffatome, ungleichartiges fünftes Wasserstoffatom, bezogen auf ein durch andere Bestandtheile vertretenes sechstes Benzolwasserstoffatom, giebt.

Dadurch wird die Natur der Benzolformel in dieser Richtung erst sicher gestellt. Dieser Beweis beruht auf folgenden einfachen Sätzen.

Erstens ist von Petermann und mir, wie Ladenburg zuerst ausgesprochen hat, der sichere Nachweis geliefert worden, dass es zwei Orthowasserstoffatome im Benzol geben muss, da es zwei verschiedene Metabromorthonitrobenzoësäuren giebt, die sich aus einer Brombenzoësäure ableiten.

Zweitens werden nach Vollendung der hier angeführten Versuche aus einer Orthooxybenzoësäure wahrscheinlich zwei Orthooxymetanitrobenzoësäuren abgeleitet werden können, dazu müssen auch zwei Metawasserstoffatome vorhanden sein.

Drittens bleibt dann nur ein Wasserstoffatom für die Paraverbindungen übrig.

Es kann daher nur drei isomere bisubstituirte Benzole geben.

Ueber die Lage der Wasserstoffatome wird hier natürlich nichts bestimmt.

Diese von jeder Formel unabhängige Beweisführung setzt nur voraus, dass die Wasserstoffatome im Benzol in ganz gleichartiger Beziehung zu einander und zum Kohlenstoff stehen. Dies Verhalten der Wasserstoffatome ist meiner Ansicht nach als Thatsache anzusehen.

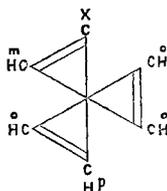
Die hier entwickelten Beziehungen werden von vielen Chemikern schon als bewiesen angenommen. Besonders Ladenburg (diese Ber. 1869, S. 140) dem Graebe (diese Ber. 1871, S. 501) zustimmt, hat darauf hingewiesen, dass die Natur der Benzolwasserstoffatome schon festgestellt sei.

Dieser Beweis von Ladenburg ist aber abhängig von einer Annahme die erst zu beweisen nöthig ist, um, wie ich bereits früher bemerkte (Ann. Chem. 158, 33), den Beweis nicht abhängig von bildlichen Formelarten zu machen. Man kann mit denselben Versuchsgrundlagen Formeln aufstellen, wie dies von einigen Chemikern geschehen ist, die die Gleichartigkeit der Verbindung der Benzolwasserstoffatome unter einander und mit dem Kohlenstoff ausdrücken, aber nicht zweimal zwei Wasserstoffatome gleichartig sein lassen¹⁾.

Aus dem Vorhandensein der beiden Metabromorthonitrobenzoesäuren folgert man mit Recht, dass zwei gleiche Beziehungen der Nitrogruppe zur Carboxylgruppe also auch der vertretenen Wasserstoffatome vorhanden sein müssen, in diesen verschiedenen Verbindungen; sollen aber die Bromatome in zwei gleichen Beziehungen zum Carboxyl stehen können, so gehört dazu die Annahme, dass zweimal je zwei Wasserstoffatome im Benzol sich in ihren Beziehungen ganz gleichartig zur Carboxylgruppe verhalten. Eine Voraussetzung, über die der Versuch nichts aussagt, da man von einer Brombenzoesäure ausgeht. Nach dieser erst zu beweisenden Annahme folgt freilich von selbst für das fünfte Wasserstoffatom, dass es in seiner Beziehung zu der Carboxylgruppe einzig in seiner Art im Benzol ist.

Die Annahme, dass zweimal je zwei Wasserstoffatome im Benzol

¹⁾ Z. B.



- I. Paraverbindungen, in denen C^x und CH^o in einfacher Bindung,
 II. Metaverbindungen, in denen C^x und CH^m in zweifacher Bindung,
 III. Orthoverbindungen, in denen C^x und CH^o nicht in unmittelbarer Verbindung sind.

in ihren Beziehungen zu einem fünften vertretenen Wasserstoffatom ganz gleichartig seien, darf man aber meiner Ansicht nach noch nicht für feststehend betrachten, wenn man Werth darauf legt, die chemischen Formeln möglichst aus dem Bereich der Vermuthungen heraus, auf wohlbegründete Grundlagen zu stellen.

Dass die Benzolwasserstoffatome unter sich und zum Kohlenstoff des Benzols in völlig gleicher Beziehung stehen, ist durch sehr viele Thatsachen genügend festgestellt. Es giebt unter den monosubstituirtten Benzolverbindungen keine isomeren Verbindungen, dies wusste man seit langer Zeit für alle gut untersuchten Fälle, hat doch nun selbst Kolbe seine Salylsäure (verunreinigte Benzoëssäure) endlich fallen lassen müssen. Auch sind besondere Versuche angestellt worden, die diese Natur der Wasserstoffatome zu einer recht gut begründeten Thatsache machen (Ann. Chem. 156, 308; 164, 53; diese Ber. 1874, 1133).

Die zweite Annahme von den zweimal je zwei gleichartigen Wasserstoffatomen im Benzol, wird aber durch keine Thatsache bisher unterstützt. Wir wissen aus einem oder zwei sicheren Fällen, dass je zwei Wasserstoffatome, nicht aber dass zweimal je zwei Wasserstoffatome gleichartig sind und darauf kommt alles an. Demnach darf dieser Satz nicht als wichtige Grundlage zu s. g. Beweisen benutzt werden, besonders da es möglich ist, wie oben gezeigt wurde, diese Annahme durch Versuche zu prüfen.

Ferner brauche ich kaum hier zu wiederholen (Ann. Chem. 1869, 3), dass der oft benutzte Beweis für die Paraverbindungen, der darauf hinauskommt, dass z. B. ein Dimethylbenzol oder Dibrombenzol, wenn sich nur eine trisubstituirte Verbindung aus ihnen ableiten lässt, eine Paraverbindung sei, nicht zulässig ist. Diese Beweisführung ist nicht richtig auch wenn die zur vermeintlichen Paraverbindung isomeren Verbindungen, mehr als eine trisubstituirte Verbindung geben sollten.

In diesem Schluss liegt auch die Annahme der zweimal je zwei gleichartigen Wasserstoffatome. In vielen Fällen kommt noch die zweite unbegründete Annahme hinzu, dass stets alle möglichen Vertretungen erst eines, dann zweier u. s. w. Wasserstoffatome erfolgten, wenn überhaupt Wasserstoffvertretung möglich sei.

Dies ist aber nicht bewiesen, sogar ist sehr genau festgestellt, dass dies beim Metabromtoluol (diese Ber. 1875, 565) und Orthobromtoluol durchaus nicht der Fall ist. Derartige Beweise sind also nicht zu berücksichtigen, wenn es darauf ankommt, sich auf gut begründete Grundlagen zu stellen.

Aus diesen Gründen scheint mir die Durchführung der hier aufgeführten Versuche von grosser Bedeutung zu sein.

Göttingen, den 12. September 1875.