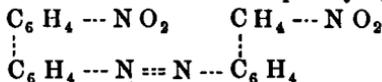


Das Reactionsprodukt scheidet sich während der Umsetzung in gelben Flocken ab, die filtrirt und mit kaltem Alkohol gewaschen werden. Zur Reinigung wurde der Körper aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, der ihn nur schwer löst und aus dem er beim Erkalten als gelbes Pulver ausfällt. In Chloroform und Benzol ist er leicht löslich. Sein Schmelzpunkt liegt bei 187° C. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit braunrother Farbe. Die Analyse führt zur Formel $C_{24}H_{16}N_4O_4$ oder $C_{24}H_{18}N_4O_4$, welche die Substanz als ein Iso-Dinitroazodiphenyl [I]



oder als Hydrazoderivat [II] erscheinen lässt.

	Berechnet. für I.	Berechnet für II.	Gefunden.	
C	67.96	67.61	67.74	68.07
H	3.80	4.22	4.20	4.70

Mein Eintritt in die Praxis erlaubte mir nicht, weitere Untersuchungen über diesen Körper anzustellen, ich behalte mir daher dieselben bis zu einem geeigneten Zeitpunkte vor. Die Arbeit wurde im chemisch-analytischen Laboratorium des eidgenössischen Polytechnicums in Zürich unter Leitung des Hrn. V. Meyer ausgeführt, welchem ich meinen wärmsten Dank für seine Güte auszusprechen mich verpflichtet fühle.

Wien, am 10. Januar 1877.

37. C. Kimich: Zur Kenntniss der Methazonsäure.

(Eingegangen am 29. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Nach den von Friese¹⁾ und Lecco²⁾ im hiesigen Laboratorium gemachten Beobachtungen geht das Nitromethan beim Kochen mit alkoholischem Natron sehr leicht in das Natriumsalz einer neuen Säure, der Methazonsäure, über, welches aus dem ursprünglich gebildeten Natriumnitromethan nach der Gleichung entsteht:



Von dem Natriumsalz ausgehend erhielt man die freie Säure; mit schweren Metallsalzen giebt das erstere folgende Fällungen:

Pb (C ₂ H ₃ O ₂) ₂	röthlich gelb,
Zn SO ₄	weiss,
Cd SO ₄	hellgelb,
Cu SO ₄	dunkelgrün,

¹⁾ Diese Berichte IX, S. 394.

²⁾ Diese Berichte IX, S. 705.

$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$	schwarz,
Hg Cl_2	gelb,
Ag NO_3	eigeln (sehr bald, aber doch wesentlich langsamer als Nitromethansilber, schwarz werdend).

Die so entstehenden Salze, sowie das Natriumsalz selbst, sind nicht leicht rein zu erhalten. Das schöne Silbersalz schwärzt sich selbst im Dunkeln zu bald, um analysirt werden zu können. Das Quecksilbersalz fand ich einmal nach der Formel



zusammengesetzt, [Hg gefunden: 59.28, berechnet: 59.08, (Chlorgehalt qualitativ nachgewiesen)], bei wiederholten Darstellungen erhielt ich indessen nicht übereinstimmende analytische Daten. Dasselbe ist, wie auch andere Salze der Methazonsäure, explosiv.

Da die freie Säure selbst so ungemein zersetzbar ist, und man nur aus ihrer, allerdings mehrfach wiederholten Analyse die Zusammensetzung der Methazonsäure erschlossen hat, so lag mir daran, gut charakterisirte, krystallisirbare Derivate derselben zu erhalten, um durch die Analyse derselben die Formel der Säure weiter zu bestätigen. Hierzu erwiesen sich die gemischten Azoderivate der Methazonsäure geeignet, welche sich aus methazonsaurem Natrium leicht nach dem von V. Meyer und Ambühl¹⁾ aufgefundenen Verfahren darstellen lassen.

Azophenylmethazonsäure.

5 Gramm methazonsaures Natrium wurden in etwa $\frac{1}{2}$ Liter Wasser gelöst und mit einer frisch bereiteten Auflösung von salpetersauren Diazobenzol versetzt. Die Azophenylmethazonsäure scheidet sich als flockig orangerother Niederschlag ab, der von der Mutterlauge durch Filtration getrennt und in verdünnter Kalilauge gelöst wird. Die alkalische Lösung, mit Thierkohle mehrmals behandelt, um die fast immer entstehenden Harze zu entfernen, lässt auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure die Säure in ziemlich reinem Zustande fallen.

Durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Aether erhält man die Substanz in schön orangerother, fein verfilzten Nadeln, die bei 164° (uncorr.) unter Zersetzung und Gasentwicklung schmelzen; stärker erhitzt verpuffen sie unter Verbreitung eines gelben Rauches. In Wasser sind sie fast unlöslich, dagegen sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform.

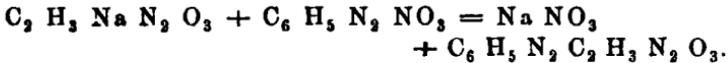
Alkalien nehmen sie mit intensiv rother, concentrirte Schwefelsäure mit charakteristisch gelber Farbe auf.

Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gab folgende Zahlen:

¹⁾ Diese Berichte VIII, S. 1073.

	Gefunden.	Berechnet für $C_8 H_7 N_4 O_3$.
C	45.96	46.15
H	4.4	3.85
N	26.49	26.92
O	23.15	23.08.

Die Bildung der Azophenylmethazonsäure verläuft analog der Bildung des Azonitromethylphenyl und kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:



Die wässrige Lösung des Natronsalzes der Azophenylmethazonsäure giebt mit den schweren Metallsalzen schön gefärbte Niederschläge:

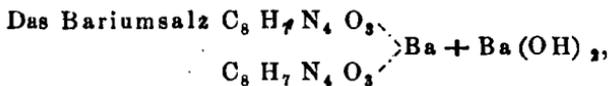
Cu SO ₄	grün,
Cd SO ₄	gelb,
Zn SO ₄	orange gelb,
Hg Cl ₂	hellgelb,
Hg ₂ (NO ₃) ₂	schwarz,
Ag NO ₃	rothbraun (bald schwarz werdend).

Es ist mir nicht gelungen, neutrale Salze zu erhalten, sondern ich erhielt stets basische und krystallwasserreiche Salze, ähnlich denen des Azonitroäthylphenyl, welche von V. Meyer und Ambühl¹⁾ beschrieben wurden.

Das Natriumsalz $C_8 H_7 N_4 O_3 Na + Na OH + H_2 O$, (oder aufzufassen als $C_8 H_6 N_4 O_3 Na_2 + 2 H_2 O$), erhält man durch Verreiben der Substanz mit alkoholischem Natron und Auswaschen der entstandenen rothen Krystallmasse mit Alkohol und dann mit Aether.

	Gefunden.	Berechnet.
Na	16.5. 16.16.	15.95.

Seine Zusammensetzung ist eine ähnlich complicirte, wie die der von V. Meyer und Ambühl genau untersuchten Alkalisalze des Azonitroäthylphenyl.



oder (nach der andern Auffassung) $C_8 H_6 N_4 O_3 Ba + H_2 O$ analog dem Natriumsalz zusammengesetzt, entsteht beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Azophenylmethazonsäure mit einer wässrigen Lösung von Aetzbaryt, als schön purpurrothes Pulver.

	Gefunden.	Berechnet.
Ba	37.41	37.8.

Um die Formeln dieser auffallend zusammengesetzten Salze zu

¹⁾ Diese Berichte VIII, S. 1078.

bestätigen, führte ich eine quantitative Bestimmung der aus dem Bariumsalz abgeschiedenen freien Säure aus; diese lieferte ein Resultat, welches obige Zusammensetzung bestätigt.

	Gefunden.	Berechnet.
$C_8 H_8 N_4 O_3$:	57.13 pCt.	57.48 pCt.

Azoparatolylmethazonsäure.

Zur Darstellung derselben wird in gleicher Weise, wie bei der Azophenylmethazonsäure angegeben, verfahren.

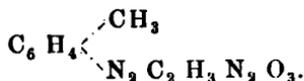
Die Isolirung und Reindarstellung durch Umkrystallisiren geschieht ebenfalls in derselben Art.

Die Azoparatolylmethazonsäure bildet schöne, orangefarbige Nadeln, die bei 154° unter Zersetzung schmelzen, in Wasser nur wenig, dagegen sehr leicht in Alkohol und Aether löslich sind.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

	Gefunden.	Berechnet.
C	48.97	48.65
H	4.8	4.5.

Die Formel ist sonach:



Die von Lecco abgeleitete Formel der Methazonsäure $C_7 H_4 N_2 O_3$ ist sonach vollständig bestätigt.

Reduction der Methazonsäure.

Um die Constitution der Methazonsäure aufzuklären, wurde die Reduction derselben versucht. Als Reagentien kamen Zinn und conc. HCl sowie Natriumamalgam in Anwendung.

Diese beiden Reductionsmittel wirken in anscheinend nicht wesentlich verschiedener Weise; genauer wurde die Einwirkung von Natriumamalgam verfolgt.

In 5 Gramm der wässrigen Lösung des methazonsauren Natriums wurden allmählich unter Abkühlen mit kaltem Wasser erbsengrosse Stücke 5 procentigen Amalgams eingetragen. Die Reaction verläuft anscheinend regelmässig ohne zu grosse Erwärmung und es tritt fast gar keine Gasentwicklung ein.

Das Amalgam zergeht fast augenblicklich, und es kann anfangs in der Flüssigkeit Hydroxylamin nachgewiesen werden. Nach einigem Stehen mit dem Amalgam ist das Hydroxylamin verschwunden und es tritt Ammoniakgeruch auf.

Zur Nachweisung der gebildeten Produkte wurde zunächst das Ammoniak abdestillirt und in HCl aufgefangen.

Der erhaltene Salmiak war ganz frei von Salzen organischer Basen; er war nicht zerfliesslich und gab mit Chloroform und alkoholischem Kali durchaus keinen Carbylamingeruch.

Das Platinsalz ergab:

	Berechnet.	Gefunden.
Pt	44.22	44.07.

Die Flüssigkeit hierauf mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und destillirt, gab ein wässriges Destillat, in welchem weder Essigsäure, Ameisensäure, noch überhaupt eine flüchtige Säure nachgewiesen werden konnte. Ebenso wenig konnte ein Alkohol-, Aceton- oder Aldehyd-artiger Körper aufgefunden werden.

In der rückständigen Flüssigkeit, die während des Abdestillirens ganz dunkel geworden war, hatte sich eine zur weiteren Untersuchung untaugliche schwarzbraune Masse abgeschieden.

Das einzig fassbare Produkt war demnach Ammoniak; es lässt sich daraus allein natürlich bis jetzt noch kein Schluss auf die Constitution der Methazonsäure ziehen, deren Aufklärung weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben muss.

Zürich, Laboratorium des Hrn. V. Meyer.

38. G. A. Burkhardt: Ueber Oxyterephthalsäure.

(Eingegangen am 29. Januar, verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Während die Hydroxylsubstitutionsprodukte der Benzoësäure seit langer Zeit genau erforscht sind; hatte sich die Untersuchung bis vor Kurzem mit den Oxyderivaten der Phtalsäuren noch so gut wie gar nicht beschäftigt. Gräbe ¹⁾ und Faust ²⁾ hatten vergeblich versucht, eine Oxyphthalsäure darzustellen, und nur eine kurze Notiz von Warren de la Rue und Hugo Müller ³⁾ berichtete von der Existenz, nicht aber von den Derivaten und chemischen Reactionen der Oxyterephthalsäure. Die letztgenannte Säure einer näheren Untersuchung zu unterwerfen, rieth mir daher Hr. V. Meyer und wenn ich schon jetzt über die gewonnenen Resultate berichte, obwohl ich die Arbeit noch weiter zu führen gedenke, so geschieht dies, da von anderen Forschern gegenwärtig über Oxyphthalsäuren ebenfalls gearbeitet wird; ich beziehe mich hier auf die schöne Untersuchung von Ost über Synthese mehrbasischer Säuren aus Salicylsäure ⁴⁾, sowie auf die von Reimer und Tiemann ⁵⁾ in Aussicht gestellten Versuche.

¹⁾ Liebig's Ann. 142, 327.

²⁾ Zeitschr. f. Chemie 1869, 107.

³⁾ Liebig's Ann. 121, 96.

⁴⁾ Journal f. pr. Chem. N. F., 14, (1876) 93.

⁵⁾ Diese Berichte IX, 1278.