

Chamäleon gosa, wie ich es thue; aber nach dem Vorangegangenen muss man es wohl als eines sicheren Beweises bedürftig hinstellen, dass in der Nitrose Salpetersäure vorkomme.

Bei der Ausführung obiger Arbeiten hat mir Hr. Th. Reinhart in dankenswerther Weise assistirt.

Zürich, Technisch-chemisches Laboratorium des Polytechnikums.

281. Adolf Baeyer: Ueber die Oxyphthalsäure.

(Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München.)

(Eingegangen am 2. Juni.)

Die Darstellung der Oxyphthalsäure gelingt leicht durch Behandlung des Amidophthalsäureäthers mit salpetriger Säure ¹⁾.

Der Amidophthalsäureäther lässt sich nach folgender Methode bequem in grösserem Maassstabe darstellen. Die Phthalsäure wird mit einem Gemisch von rauchender Salpetersäure und conc. Schwefelsäure nach Faust's Vorschrift nitriert, die Nitrophthalsäure durch Zusatz von wenig Wasser abgeschieden und nach dem Absaugen der Mutterlauge und Waschen mit wenig Wasser ohne weitere Reinigung in Alkohol gelöst und 24 Stunden in der Wärme mit Salzsäuregas behandelt. Der durch Wasserzusatz gefällte Aether wird zur Entfernung des sauren Aethers mit Sodalaugewaschen. Der so erhaltene neutrale Nitrophthalsäureäther wird in Mengen von 20 Gr. in 100 Gr. absoluten Alkohol gelöst, mit 200 Gr. conc. Salzsäure versetzt und zu dieser Flüssigkeit Zinkstaub in kleinen Portionen (höchstens eine Messerspitze) unter Umschütteln und Abkühlen hinzugefügt, bis keine öligen Tropfen wahrzunehmen sind und deutliche Wasserstoffentwicklung stattfindet. Nach dem Filtriren der mit Wasser verdünnten Lösung wird mit Soda nahezu neutralisirt und darauf essigsaures Natron zugesetzt, wobei sich der Amidophthalsäureäther in öligen, bald krystallinisch erstarrenden Oeltropfen abscheidet. Die Operation nimmt $1\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden in Anspruch, man kann aber mehrere Portionen zu gleicher Zeit in Arbeit nehmen und erhält aus 100 Theilen Nitrophthalsäureäther circa 68 Theile aus Alkohol umkrystallisirten Amidophthalsäureäther, d. h. etwa 80 pCt. der berechneten Menge.

Zur Darstellung des Oxyphthalsäureäthers wird der aus Alkohol umkrystallisirte Amidoäther in Portionen von 10 Gr. in 400 Gr. verdünnter (1.5) Schwefelsäure gelöst und die trübe, etwas gelbliche Flüssigkeit durch Behandlung mit Thierkoble geklärt und entfärbt. Die grösste Schwierigkeit bei der Darstellung der Oxyphthalsäure be-

¹⁾ Diese Ber. X, 125.

steht in der nun folgenden Behandlung mit salpetriger Säure, weil der geringste Ueberschuss Veranlassung zur Bildung gelber Produkte giebt, welche nur schwer zu entfernen sind und die Ausbeute sehr verringern. Man muss daher salpetrigsaures Salz von genau bekanntem Gehalt anwenden und etwas weniger hinzusetzen als der Rechnung entspricht, was ohne Nachtheil geschehen kann, da unzersetzter Amidophtalsäureäther in der sauren Flüssigkeit gelöst bleibt. Zu der 10 Gr. Amidoäther enthaltenden Flüssigkeit wurde daher eine Lösung von 5 Gr. 25 pCt. $N_2 O_3$ enthaltendem salpetrigsauren Natron in kleinen Portionen unter Umschütteln hinzugesetzt und die Masse erst bis 60° , dann nach dem Nachlassen der Stickstoffentwicklung allmählig auf 100° erwärmt. Der Oxyptalsäureäther scheidet sich hierbei als gelbliches, leicht bewegliches Oel ab und zwar wurden aus 10 Gr. Amidoäther 7—8 Gr. Oxyäther erhalten. Der Oxyäther löst sich wie schon Hr. Königs beobachtet hat in Kalilauge und wird durch Säuren unverändert gefällt. Er krystallisirt nicht und ist auch nicht ohne Zersetzung flüchtig, weshalb eine Analyse unterblieb. Der Aether wird nun zur Abscheidung der Säure mit sehr concentrirter Kalilauge gekocht, bis Säuren keine öligen Tropfen abscheiden. Nach der Verseifung, welche etwa 3—5 Minuten in Anspruch nimmt, wird die Flüssigkeit mit Essigsäure neutralisirt und mit Bleizucker und bas. essigsaurem Blei gefällt. Bei einer gut verlaufenden Operation stellt das so erhaltene oxyptalsäure Blei einen schwach hellgelb gefärbten Niederschlag dar, welcher nach dem Behandeln mit Schwefelwasserstoff eine farblose Lösung von Oxyptalsäure liefert. Die durch Abdampfen concentrirte und mit Aether extrahirte Flüssigkeit giebt nach Verdunsten desselben eine nur schwach schmutzig gefärbte aus mikroskopischen Tafeln bestehende Krystallmasse von Oxyptalsäure, welche durch Umwandeln in das Anhydrid, Sublimiren und Auflösen in Wasser vollständig gereinigt werden kann. Die nicht durch Sublimation gereinigte, noch schwach gefärbte Säure gab bei der Analyse folgende Zahlen: Substanz: 0.1205 Gr., CO_2 : 0.2343 Gr., $H_2 O$: 0.0366 Gr. Gef. C 53.03, H 3.28 pCt. Die Formel $C_8 H_6 O_5$ verlangt: C 52.74, H 3.29 pCt.

Um die Säure vollkommen farblos zu erhalten, löst man das durch Sublimation gewonnene, unten näher beschriebene Anhydrid in wenig heissem Wasser auf, beim Erkalten scheidet sich dann die Oxyptalsäure in kurzen, zu grossen Rosetten vereinigten Spiessen aus. In heissem Wasser ist sie sehr leicht, in kaltem in mässigem Grade löslich. Nach dem Auskrystallisiren aus einer heissen Lösung enthielt die Mutterlauge nach 24stündigem Stehen bei $10^\circ C$. 1 Theil Säure auf 32.4 Theile Wasser.

Die Substanz ist in Holzgeist, Alkohol und Aceton sehr leicht, in Aether ziemlich löslich, in Eisessig in der Kälte langsam beim Er-

wärmen sofort leicht löslich. Kohlenwasserstoffe und ähnliche Lösungsmittel nehmen nur Spuren auf. Benzol fällt sie aus der ätherischen Lösung krystallinisch. Der Schmelzpunkt liegt ungefähr bei 180° , ist aber wegen beginnender Anhydridbildung nicht genau zu beobachten.

Die reine Oxyphthalsäure löst sich farblos in Alkalien auf. Der rohen Säure hängt, wenn zu viel salpetrige Säure angewendet worden, eine Verunreinigung aufs hartnäckigste an, welche die Lösung intensiv gelb färbt und nur durch Sublimation entfernt werden kann. Dasselbe Produkt scheint sich übrigens auch bei der Behandlung der Amidophthalsäure neben Oxyphthalsäure zu bilden und die Isolirung der letzteren ausserordentlich zu erschweren. Die Salze der Alkalien und alkalischen Erden sind in Wasser sehr leicht löslich; das Ammonsalz, welches übrigens beim Verdunsten leicht krystallisirt, giebt mit Bleiacetat einen weissen, amorphen Niederschlag. Salpetersaures Silber giebt damit einen farblosen, aus kleinen, büschelförmig vereinigten Nadeln bestehenden Niederschlag, der in Wasser etwas löslich ist. Dieses Salz ist das oxyphthalsäure Silber: $C_8 O_5 H_4 Ag_2$. Ag gef. 54.1 ber. 54.5.

Die wässerige Lösung der Oxyphthalsäure färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid rothgelb, die Färbung verschwindet nicht beim Erhitzen. Mässig concentrirte Salpetersäure wirkt in der Kälte nicht ein, beim Erhitzen entsteht ein gelbes Nitroprodukt, welches sich mit gelbrother Farbe in Alkalien löst. Rauchende Salpetersäure wirkt schon in der Kälte ebenso, Salpetrige Säure ist bei gewöhnlicher Temperatur ohne Einwirkung, erst in der Wärme tritt Gelbfärbung ein. Mit verdünnter Schwefelsäure 1:2 und 1:4 auf $160-180^{\circ}$ 6 Stunden lang erhitzt wird die Oxyphthalsäure nicht zersetzt, sie ist also unter diesen Bedingungen viel beständiger als die Amidophthalsäure, welche schon beim Kochen mit HCl in Kohlensäure und Amidobenzoësäure zerfällt. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich in der Kälte farblos, beim Erwärmen färbt sie sich bei 180° unter Gasentwicklung braun. Beim Erhitzen einer Lösung von Oxyphthalsäure in der zehnfachen Menge concentrirter Schwefelsäure — 4 Stunden auf 200° — entsteht eine dunkle Flüssigkeit, welche auf Zusatz von Wasser einen schmutzig grüngelben Niederschlag liefert. Durch Extraction mit Aether wurde hieraus eine krystallinische Masse erhalten, welche wenigstens 3 Substanzen enthält.

- 1) Ein gelber, sublimirbarer Körper, welcher dem Verhalten nach Anthraflavon sein kann.
- 2) Ein dem Phthalidein des Phenols ähnlicher Körper, der in concentrirter Schwefelsäure mit prachtvoll rother Farbe gelöst 3 Absorptionsstreifen zeigt.
- 3) Eine farblose, aus Benzol in diamantglänzenden, scharf ausgebildeten Formen krystallisirende Substanz, die bei

120° schmilzt, unverändert sublimirt, sich in concentrirter Schwefelsäure farblos, in Kali erst beim Schmelzen mit gelblicher Farbe löst.

Die Bildung des Anthraflavons ist leicht verständlich, wenn man annimmt, dass die Oxyphtalsäure sich, dem Verhalten der Amidophtalsäure entsprechend, in Kohlensäure und Metaoxybenzoësäure spaltet, welche ja beim Erhitzen mit Schwefelsäure Anthraflavon liefert. Die Frage, ob zwischen Oxyphtalsäure und Phenolen Anthrachinoncondensationen stattfinden können, wurde übrigens wegen dieses complicirten Verhaltens der Säure gegen erhitze concentrirte Schwefelsäure nicht zu beantworten gesucht.

Natriumamalgam reducirt die Oxyphtalsäure in wässriger Lösung sehr leicht, die vermuthlich dabei entstehende Hydrooxyphtalsäure wurde aber nicht weiter verfolgt.

Anhydrid der Oxyphtalsäure.

Beim Erhitzen verhält sich die Oxyphtalsäure wie die Phtalsäure, indem sie sich beim Schmelzen, welches bei etwa 180° stattfindet, in das Anhydrid verwandelt. In kleinen Mengen lässt sich dieses unverändert destilliren, bei Anwendung grösserer tritt dagegen Zersetzung ein. Bei 200—210 sublimirt es langsam aber ohne Zersetzung in langen, federförmig vereinigten Nadeln, welche sich von den einzelnen Nadeln des sublimirten Phtalsäureanhydrids auf den ersten Blick unterscheiden. Zur Reinigung grösserer Mengen empfiehlt es sich, die geschmolzene Oxyphtalsäure in einer Retorte auf 210° zu erwärmen und einen langsamen, trocknen Luftstrom darüber zu leiten. Der Schmelzpunkt liegt bei 165—166°. Die Zusammensetzung ist $C_8H_4O_4$. Angewandte Substanz 0.1905 Gr., CO_2 : 0.4084 Gr., H_2O : 0.0450 Gr. Gef. C 58.46, H 2.62 pCt. Ber. C 58.53, H 2.63 pCt.

Das Anhydrid löst sich in der Kälte langsam, in der Wärme sofort unter Bildung der Säure in Wasser. In Holzgeist, Alkohol, Aceton und Aether ist es leicht löslich, in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff fast unlöslich. Mit Anilin auf 160°—180° erhitzt giebt es ein gut krystallisirendes Anilid.

Die Oxyphtaleine der Phenole.

Die Oxyphtalsäure liefert mit den Phenolen Oxyphtaleine, welche sich bis auf kleine Farbenunterschiede ganz wie die entsprechenden Verbindungen der Phtalsäure verhalten, indem die gefärbten Salze derselben meist ein stärkeres Vorwalten der rothen Farbe zeigen.

Das Oxyphtalein des Phenols wird erhalten durch 4stündiges Erhitzen von 1 Th. Anhydrid, 1 Th. conc. Schwefelsäure und 2 Th. Phenol auf 115°. Es gleicht ganz dem Phtalein, ist nur in Wasser etwas löslicher und löst sich in Kali oder Natronlauge concentrirt

mit rother, verdünnt mit rosenrother Farbe. Die concentrirte Lösung lässt nur gelbes und rothes Licht durchfallen, die verdünnte zeigt einen breiten, dunkeln Streifen zwischen Grün und Gelb. Der Körper ist ebensowenig wie das Phtalein ein Farbstoff. Durch Natronlauge und Zinkstaub wird er in farbloses Oxyptalin und dieses durch conc. Schwefelsäure in grüngelbes Oxyptalidin verwandelt, welches endlich genau wie das Phtalidin durch conc. Schwefelsäure und Braunstein in der Kälte in Oxyptalidein übergeführt wird. Das letztere ist farblos, löst sich in conc. Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe und zeigt dabei einen mässigen dunkeln Absorptionsstreifen zwischen Roth und Gelb.

Oxyfluorescein entsteht sehr leicht beim Zusammenschmelzen des Anhydrids mit Resorcin bei 200°. Es gleicht ganz dem Fluorescein, löst sich wenig in Wasser mit grüngelber Fluorescenz; ausalkalischer Lösung wird es durch Säuren als gelber Niederschlag gefällt. Diese Lösung ist im concentrirten Zustand gelbroth, in verdünntem gelb und zeigt hierbei zum Unterschiede von Fluorescein keine oder nur sehr schwache Fluorescenz. Die verdünnte alkalische Lösung zeigt einen Absorptionsstreifen zwischen Grün und Blau. Mit concentrirter Kalilauge gekocht, geht die Farbe unter Abscheidung von Krystallen durch Roth in Violett über und verschwindet bei stärkerem Erhitzen ganz, in concentrirter Schwefelsäure ist es mit röthlich gelber Farbe löslich. Vollständig bromirt liefert es ein dem Eosin ganz ähnliches Produkt, welches Seide sehr schön mit etwas rotherem Tone färbt.

Das Oxygallein ist dem Gallein sehr ähnlich.

Theoretisches.

Die Hydroxylgruppe kann in der Oxyptalsäure zwei verschiedene Stellungen einnehmen; das vorhandene Material reicht aber nicht aus um den Platz derselben in der beschriebenen Säure zu bestimmen, weil die einzige hier in Betracht kommende Thatsache — die Bildung der Metaamidobenzoësäure beim Kochen der Amidophtalsäure mit Salzsäure — ebenso gut mit der einen wie mit der andern Formel in Einklang zu bringen ist. Vielleicht wird sich diese Frage durch das Stadium der zweiten von Hrn. O. Miller¹⁾ angekündigten Nitrophtalsäure beantworten lassen, und es wäre deshalb sehr wünschenswerth, bald eine nähere Mittheilung darüber zu erhalten. Hier mag nur bemerkt werden, dass die untersuchte Oxyptalsäure durchaus den Charakter einer einheitlichen Substanz an sich trug, und dass die zweite Modifikation der Nitrophtalsäure, wenn sie auch in dem angewendeten Rohmaterial vorkommen sollte, doch aller Wahrscheinlichkeit

¹⁾ Diese Berichte X, 709.

nach durch das Umkrystallisiren des Amidophtalsäureäthers entfernt worden ist.

Aus den mitgetheilten Thatsachen ergibt sich ferner, dass die Oxyphthalsäure sich im wesentlichen ganz wie die Phtalsäure verhält, insbesondere bei der Bildung der Phtaleine. Es ergibt sich hieraus ein leichtes Mittel um Oxyphthalsäure von den isomeren Derivaten der Iso- und der Terephtalsäure zu unterscheiden, indem man nur nöthig hat ein Körnchen der zu prüfenden Substanz mit etwas reinem Resorcin kurze Zeit auf 200° zu erwärmen. Erhält man so eine gelbrothe Schmelze, welche sich in Kali mit dunkel gelbrother Farbe löst und auf Zusatz einer Säure einen gelben Niederschlag liefert, so kann man mit Sicherheit annehmen, dass man es mit einem Derivat der Phtalsäure zu thun hat.

Schliesslich sage ich Hrn. Burkhardt, welcher mich bei dieser Arbeit auf das eifrigste unterstützt hat, meinen besten Dank.

292. C. Böttiger: Beitrag zur Kenntniss der Glyoxylsäure.

Erste Mittheilung.

Berichtet aus dem Laboratorium des Polytechnikums.

(Eingegangen am 2. Juni.)

I. Einwirkung von Blausäure und Salzsäure auf Glyoxylsäure.

Vor Kurzem habe ich in diesen Berichten¹⁾ die Reaction beschrieben, welche stattfindet, wenn ein Gemenge von Brenztraubensäure und Blausäure mit Salzsäure behandelt wird. Die in Folge der Zersetzung gebildeten Körper sind Milchsäure und Kohlensäure.

Neuerdings hat Claus²⁾ gezeigt, dass Bernsteinsäure entsteht, wenn Chlormaleinsäureäther mit Cyankalium behandelt wird.

Die Reaction verläuft demnach in beiden Fällen in analoger Weise und lässt sich, wenn man will, als Reductionsprocess auffassen. Die Glyoxylsäure zeigt genau das Verhalten der Brenztraubensäure.

Vermischt man syrupöse Glyoxylsäure mit Blausäure und fügt man zu dem abgekühlten Gemenge nur wenige Tropfen concentrirte Salzsäure, so entweicht sofort Kohlensäure. Die Menge der entwickelten Kohlensäure richtet sich nach der Quantität der zugefügten Salzsäure. Diese Beobachtung bewog mich die Abscheidung der intermedär gebildeten Körper zu unterlassen. Demgemäss fügte ich dem Gemisch gleich die zur Verseifung nothwendige Menge Salzsäure zu. Nach dreiwöchentlichem Stehen in der Kälte hatte sich aus der Flüssigkeit

¹⁾ Diese Berichte IX, 1631.

²⁾ Diese Berichte X, 928.