

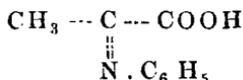
Die grössere Menge entspricht ca. 50 Cc. halb normaler, die kleinste 50 Cc. zwanzigstel normaler Permanganatlösung. Die eine oder andere Probe ist wohl hundert mal benutzt, und giebt immer noch zuverlässige Resultate.

388. C. Böttiger: Ueber die Zersetzung der Anilbrenztraubensäure durch Wasser.

(Mitgetheilt aus dem Laboratorium des Polytechnikums.)

(Eingegangen am 25. Juli.)

Im achten Hefte der Berichte dieses Jahres habe ich über einen Körper berichtet, welcher entsteht, wenn ätherische Lösungen von Brenztraubensäure und Anilin auf einander einwirken. Ich finde es jetzt zweckmässig, diesen Körper zu benennen und möchte die Bezeichnung Anilbrenztraubensäure vorschlagen. Ich habe gezeigt, dass dem Körper saure Eigenschaften zukommen, dass er den Analysen zufolge die Constitution



besitzt und dass er durch Wasser in einer eigenthümlichen Weise verändert wird. Als Produkt dieses Processes habe ich einen Körper beschrieben, welchem wahrscheinlich die empirische Zusammensetzung der Anilbrenztraubensäure zukommt, den ich jedoch damals ebenso wenig wie jetzt in reinem Zustande gewinnen konnte. Die Beobachtung und Verfolgung einer Eigenschaft dieses Produktes setzte mich indessen in den Stand, Substanzen zu gewinnen, welche die Endglieder einer äusserst interessanten Zersetzung sind und in reinem Zustande gewonnen werden können. Ich erlaube mir daher der Gesellschaft meine Erfahrungen mitzutheilen.

Dampft man die wässrige Lösung der Anilbrenztraubensäure auf dem Wasserbade ein, so nimmt man einen anilinartigen Geruch wahr. Die bis zum Syrup eingeeengte Flüssigkeit scheidet nur wenige Oeltropfen ab, welche beim Erkalten harzartig erstarren. Aus dem erkalteten Syrup krystallisiren allmählig weisse, weiche Massen, welche sich durch ihren hohen Schmelzpunkt von der Muttersubstanz unterscheiden. Die Reinigung dieses Körpers, welchem ein Harz innig anhaftet, gelingt nicht. Die Substanz löset sich leicht in kaltem, spielend in heissem Wasser. Die heissen wässrigen Lösungen werden meist im übersättigten Zustande gewonnen, da der Syrup nach der Bildung eines Krystallfitterchens beim Schütteln zu einem weichen Brei erstarrt. Zur Reinigung wurde die Substanz durch Ausbreiten auf porösen Platten von der Mutterlauge getrennt.

Wirft man den lufttrocknen Körper in kaltes Wasser, so umhüllt er sich während der Auflösung mit einem Gas. Dieses Gas ist Kohlensäure. Produkte, welche während fünf Monaten in einem trockenen Gefässe aufbewahrt worden waren, zeigten dieselbe Erscheinung, wenn sie in kaltes Wasser geworfen wurden. Demnach wird die Anilbrenztraubensäure resp. ihr erstes Umwandlungsprodukt unter Kohlensäureabgabe leicht zersetzt.

Nun habe ich schon früher berichtet, dass die siedende wässerige Lösung der Anilbrenztraubensäure Kohlensäure entwickelt, die Säure demnach in diesem Falle in rascher Weise demselben Zersetzungsprocess unterliegt.

Zur Erforschung des Vorgangs wurde demnach die wässerige Lösung der reinen Anilbrenztraubensäure mehrere Stunden am Rückflusskühler gekocht und die massenhaft entwickelte Kohlensäure in geeigneter Weise in Barytwasser aufgefangen. Ausser Kohlensäure entweicht kein Gas. Nach kurzem Sieden der Flüssigkeit erscheinen im Kühler Oeltropfen, welche sich in viel Wasser auflösen. Diese Lösung wird auf Zusatz von Chlorkalklösung violett gefärbt. Die Oeltropfen bestehen aus Anilin.

Die Anilbrenztraubensäure zerfällt demnach unter den angedeuteten Bedingungen in Brenztraubensäure und in Anilin. Während die Säure unter den obwaltenden Verhältnissen unter Abgabe von Kohlensäure Condensation erleidet, wirkt das Anilin auf die entstehenden sauren Körper ein, indem es damit eigenthümliche Produkte bildet.

Um die erzeugten Substanzen indessen in reinem Zustande zu gewinnen, ist es erforderlich, ihre wässerige Lösung mit Thierkohle zu kochen. Durch die Thierkohle wird eine nicht unbeträchtliche Menge Harz entfernt. Ihre Anwendung beschleunigt ausserdem den Zersetzungsprocess. Wirft man nämlich davon nur eine kleine Messerspitze voll in die nur noch heisse Flüssigkeit, so kocht dieselbe unter mächtiger Entwicklung von Kohlensäure und Anilin auf.

Durch fractionirtes Umkrystallisiren gelingt es, die Körper in dem Aussehen nach reinem Zustande zu gewinnen. So lange die Flüssigkeit noch warm ist, scheidet sie lange, wenig gelb gefärbte Nadeln aus. Plötzlich erscheint auf der Oberfläche der Lösung ein weisser Punkt. Stösst man jetzt an das Gefäss oder rührt man die Flüssigkeit um, so trübt sich die letztere und scheidet grosse Massen weisser, weicher Krystalle aus. Die so verschieden aussehenden Körper unterscheiden sich nicht in der Zusammensetzung. Doch hielt ich es für nothwendig, ihre Trennung so weit wie nur möglich zu treiben. Indessen bemerke ich, dass die grössere Hälfte der aussortirten Nadeln beim Umkrystallisiren in die Pulverform zurückfällt. Andererseits erhält man aus den Lösungen des Pulvers Nadeln, wenn die ersteren nur sehr allmählig erkalten.

Die Nadeln und auch die weichen Krystallmassen¹⁾ schmelzen bei 241—242° unter theilweiser Sublimation und Zersetzung. Die wässerige Lösung des Körpers reagirt sauer. Derselbe liefert leicht Salze. Andererseits löst sich der Körper auch in warmer verdünnter Salzsäure, in Salpetersäure und in Schwefelsäure.

Die salzsaure Lösung scheidet bei geeigneter Concentration zolllange, weisse Nadeln aus, welche ein salzsaures Salz darstellen. Dasselbe wird von kaltem Wasser zersetzt. Es verwandelt sich in glänzende Blättchen, welche im Aussehen der sublimirten Benzoësäure gleichen, und welche nach dem Filtriren, Auswaschen und Trocknen keine Salzsäure enthalten. Die von dieser Substanz getrennte Lösung liefert nach erfolgter Concentration eine neue Krystallisation des salzsauren Salzes, welches wieder zur Bereitung der freien Säure dienen kann. In überschüssiger Salzsäure löst sich andererseits das salzsaure Salz nicht, sondern es wird vielmehr von dieser aus seiner Lösung in langen, weissen Nadeln gefällt.

Diese Eigenschaft des Körpers lässt sich selbstverständlich bei seiner Darstellung verwerthen. Nach folgender Vorschrift lassen sich leicht grössere Mengen des Körpers gewinnen.

In eine Kochflasche bringe man 10 Gr. Brenztraubensäure, 20 Gr. Anilin und 150 Gr. Wasser, verbinde die Flasche mit dem Rückflusskühler und koche ihren Inhalt 2—3 Stunden. Hierauf trage man Thierkohle in die Flüssigkeit ein, koche dieselbe zur Entfernung des grössten Theiles des freien Anilins und filtrire. Zum Filtrat füge man unbekümmert um eine etwa vorhandene Abscheidung Salzsäure und verdampfe die röthlich gefärbte, klare Flüssigkeit auf dem Wasserbade zum Syrup. Derselbe verwandelt sich beim Stehen in einen aus langen, verfilzten Nadeln bestehenden Krystallkuchen, welcher nach geeigneten Abpressen der Mutterlauge auf porösen Platten getrocknet wird. Nach einmaligem Umkrystallisiren erhält man das Salz in zolllangen, weissen Nadeln. Die Mutterlauge liefert noch eine ziemliche Menge des rohen, salzsauren Salzes. Sie enthält in Folge der Bereitungsweise salzsaures Anilin.

So leicht sich nun auch der Körper in reinem Zustande gewinnen lässt, so schwer erwies es sich, durch die Analyse seine Zusammensetzung mit aller Sicherheit festzustellen. Der Grund dieser Erscheinung scheint mir durch die Natur der Substanzen bedingt.

Im Nachfolgenden stelle ich eine Reihe analytischer Werthe zusammen.

Analyse der weichen, weissen Massen, welche bei 110° getrocknet worden sind:

¹⁾ Siehe die frühere Mittheilung.

0.1791 Gr. Substanz lieferten	0.4656 Gr. CO ₂ entspr.	70.90 pCt. C
- - - -	0.0838 - H ₂ O -	5.19 - H
0.1761 - - -	0.4534 - CO ₂ -	70.09 - C
- - - -	0.0838 - H ₂ O -	5.28 - H

Der Stickstoff lässt sich mit Natronkalk nicht bestimmen. Trotz der grössten Sorgfalt erhielt ich als höchste Zahl bei der Analyse nur 4.34 pCt. N. Die absolute Bestimmung ergab folgendes Resultat:

0.1674 Gr. Substanz lieferten bei 757 Mm. Druck und 16° C. 13.5 CC feuchten Stickstoff entsprechend 9.34 pCt. N.

Die Analyse der schön krystallisirten, langen Nadeln führte zu folgenden Zahlen. Die Substanz wurde 24 Stunden im Exsiccator getrocknet.

0.1930 Gr. Substanz lieferten	0.4842 Gr. CO ₂ entspr.	68.67 pCt. C
- - - -	0.0997 - H ₂ O -	5.74 - H.

0.4879 Gr. der analysirten Substanz verloren beim Erhitzen auf 110°: 0.0175 Gr. an Gewicht, einem Verlust von 3.58 pCt. H₂O entsprechend.

Die bei 110° getrockneten Nadeln ergaben bei der Analyse die Werthe:

0.1855 Gr. Substanz lieferten	0.4806 Gr. CO ₂ entspr.	70.66 pCt. C
- - - -	0.0894 - H ₂ O -	5.36 - H.

Die Verbrennung der aus dem salzsauren Salz mittelst Wasser abgeschiedenen, im Exsiccator getrockneten Säure ergab folgendes Resultat:

0.1136 Gr. Substanz lieferten	0.2820 Gr. CO ₂ entspr.	67.71 pCt. C
- - - -	0.0583 - H ₂ O -	5.80 - H.

Diese Substanz lieferte nach dem Trocknen bei 110° die Werthe:

0.1960 Gr. Substanz ergaben	0.5091 Gr. CO ₂ entspr.	70.84 pCt. C
- - - -	0.0931 - H ₂ O -	5.27 - H
0.1983 - - -	0.5157 - CO ₂ -	70.93 - C
- - - -	0.0957 - H ₂ O -	5.27 - H.

Vorstehende Resultate nochmals zusammengestellt:

	Exsiccator trocken.		Bei 110° getrocknet.				
C	68.67	67.71 pCt.	70.90	70.09	70.66	70.84	70.93 pCt.
H	5.74	5.80 -	5.19	5.28	5.36	5.27	5.27 -
N	—	— -	9.34	—	—	—	— -

Es ist schwer für diese Werthe eine genau stimmende Formel zu berechnen. Der Formel C₂₆H₂₇N₃O₄ entsprechen die Werthe C = 70.11 pCt., H = 6.07 pCt., N = 9.43 pCt. Doch lässt diese Formel keine Erklärung für die Differenzen in den Werthen des gefundenen und berechneten Wasserstoffs zu. Die gefundenen Werthe entsprechen andererseits gut der aus verschiedenen Gründen nicht an-

Das Bariumsalz wurde bereitet durch Auflösen der nicht mit Salzsäure behandelten Substanz in Barytwasser,¹⁾ Behandlung dieser Lösung mit Kohlensäure etc. Andererseits wurde auch die aus dem salzsauren Salz bereitete Säure in das Bariumsalz übergeführt.

Das Bariumsalz bildet schneeweiße, krystallinische Massen. Es löst sich in kaltem Wasser schwer und auch schwierig in heissem Wasser, wenn es einmal ausgefallen ist.

Die Analyse des Bariumsalzes, welches aus Säure bereitet wurde, die aus dem salzsauren Salz abgeschieden worden war, ergab folgende Werthe:

0.4214 Gr. Salz (getr. bei 135°) lieferten 0.1928 Gr. Ba SO₄
entspr. 26.90 pCt. Ba.

0.4642 Gr. Salz (getr. bei 210°) lieferten 0.2200 Gr. Ba SO₄
entspr. 27.86 pCt. Ba.

Aus direct gewonnener Substanz bereitetes Bariumsalz ergab bei der Analyse folgende Resultate:

0.2224 Gr. Salz (getr. bei 140°) lieferten 0.0991 Gr. Ba SO₄
entspr. 26.21 pCt. Ba.

0.3251 Gr. Salz (getr. bei 140°) lieferten 0.1456 Gr. Ba SO₄
entspr. 26.33 pCt. Ba.

Der Formel C₂₀H₁₈Ba N₂O₄ würden 28.13 pCt. Ba entsprechen.

Das Silbersalz ist ein weisses, krystallinisches Pulver, welches, in kaltem und in siedendem Wasser kaum löslich, in Ammoniak und in Salpetersäure spielend leicht löslich ist. Das Salz wird beim Erhitzen auf 120° nicht merklich zersetzt. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0.2732 Gr. getr. Substanz hinterlassen nach dem Glühen 0.1056 Gr. Silber, entspr. 38.65 pCt. Ag.

Der Formel C₂₀H₁₇Ag₂N₂O₄ würden 38.16 pCt. Ag. entsprechen.

Schon oben habe ich erwähnt, dass dem Körper basische Eigenschaften zukommen und die Eigenschaften des salzsauren Salzes beschrieben. Ich hoffte aus den Analysenwerthen dieses so schön krystallisirenden Salzes einen bestimmten Schluss auf die Zusammensetzung der Säure ziehen zu können, doch entsprechen die Versuchsergebnisse nicht den gehegten Erwartungen.

Zur Analyse dienten sortirte Krystalle, welche auf Thonplatten getrocknet worden waren. Das lufttrockene Salz lieferte folgendes Resultat:

0.1651 Gr. Subst.	ergaben	0.0945 Gr. AgCl	entspr.	14.16 pCt. Cl
0.2100 - - -		0.1243 - - -		14.64 - Cl
0.2001 - - -		0.4038 - CO ₂		55.04 - C
- - - - -		0.0932 - H ₂ O		5.17 - H.

¹⁾ Die Salzlösung siedet so eigenthümlich, dass ich eine Zersetzung vermuthete. Indessen gelang es mir nicht, die Abscheidung von Anilin nachzuweisen.

Das Salz verliert beim Erhitzen auf 110° Krystallwasser und etwas Salzsäure. Es färbt sich etwas gelblich.

0.1288 Gr. Subst. verl.	0.0127 Gr. H_2O u. HCl	= 9.85 pCt. H_2O u. HCl
0.1597 - - -	0.0153 - - -	= 9.58 - - -
0.1444 Gr. getr. Subst. lieferten	0.0865 Gr. $AgCl$	= 14.82 pCt. Cl
0.1830 - - -	0.4016 - CO_2	= 59.84 - C
- - - - -	0.0809 - H_2O	= 4.91 - H .

Der Formel $C_{20}H_{20}N_2O_4 \cdot 2HCl$ würden die Werthe $C = 56.47$ pCt.; $H = 5.17$ pCt., $Cl = 16.70$ pCt. entsprechen. Es ist möglich, dass die Differenzen daher rühren, dass das salzsaure Salz schon beim Liegen an der Luft etwas Salzsäure verliert.

Vermischt man die Lösung des salzsauren Salzes mit Platinchlorid, so scheidet sich nach einiger Zeit ein platinhaltiges Doppelsalz aus. Demselben sind indessen grosse Mengen des freien salzsauren Salzes beigemischt, wie das Aussehen und die Behandlung mit Wasser erkennen liess.

Die Analyse dieser Abscheidung ergab folgendes Resultat:

0.1756 Gr. Subst. lieferten 0.0444 Gr. Pt. entspr. 25.28 pCt. Pt.

Wenn auch das Mitgetheilte noch nicht zu ganz sicheren Resultaten geführt hat, so dürfte sich daraus doch so viel ergeben, dass meine am Schlusse der früheren Abhandlung aufgeworfenen Fragen, wenn auch noch nicht erledigt, so doch wenigstens bedeutend präcisirt worden sind.

Darmstadt, 23. Juli 1877.

389. Jul. Philipp: Bemerkung.

(Eingegangen am 1. August.)

Nach den vorläufigen Mittheilungen, welche Hr. Karl Heumann einerseits und ich andererseits über die Natur der bei der Einwirkung des Silbernitrats, resp. anderer Metallsalze auf Ultramarin entstehenden Produkte veröffentlicht haben, hat es der erstere für nöthig erachtet, sich wiederum in einer vorläufigen Mittheilung (Diese Ber. X, 1345) das „Recht“ zum weiteren Studium des von ihm gefundenen „reinen“ Silberultramarins zu wahren.

Indem ich zunächst constatire, dass dieses „Recht“ von keiner Seite bestritten worden ist, kann ich nicht umbin, zu bemerken, dass die von Hrn. Heumann erwähnte Bildung von „grünen“ und „blauen“ Körpern bei der Einwirkung von Natriumverbindungen auf Silberultramarin bereits früher von Unger und später, wenn auch nur beiläufig, von mir (ich wandte Schwefelnatrium, welches mir geeigneter, als Chlornatrium erschien, an und zersetzte das gebildete Schwefel-