

pyrrols und denen des von Limpricht und Fittig¹⁾ erhaltenen Tetraphenols ziehen.

Dehydroschleimsäure $C_4H_2O(COOH)_2$,

Pyroschleimsäure $C_4H_3O(COOH)$,

Tetraphenol C_4H_4O .

Aethyldicarbopyrrolsäure $C_4H_2N(C_2H_5)(COOH)_2$,

Aethylcarbopyrrolsäure $C_4H_3N(C_2H_5)(COOH)$,

Aethylpyrrol $C_4H_4N(C_2H_5)$,

Nicht nur die Formeln, sondern auch die Arten der Darstellung dieser Körper zeigen eine starke Analogie.

In meiner nächsten Mittheilung werde ich die Einwirkung der Wärme auf Ammonium- und Aethylaminsaccharat beschreiben und zugleich die Beziehungen von Pyrrol zu diesen Körpern wie zu den Glucosen studiren. Ich habe auch Versuche begonnen, die die Synthese des Pyrrols bezwecken. Ich erwähne hier, dass wenn man Diäthylamin durch eine bis zur beginnenden Rothgluth erhitzte Röhre passieren lässt, sich Pyrrol in Menge bildet und leicht durch sein charakteristisches Verhalten erkannt werden kann.

469. Peter Griess: Ueber Orthoazobenzoësäure.

(Eingegangen am 27. October.)

Obwohl ich diese Säure schon vor drei Jahren, gelegentlich meiner Untersuchungen „Ueber die Reductionsprodukte der Nitrobenzoësäure“ entdeckt habe,²⁾ so unterliess ich es jedoch damals sie einer Beschreibung zu unterziehen, da Hr. Claus schon längere Zeit vorher darauf aufmerksam gemacht hatte, dass auch in seinem Laboratorium über dieselbe gearbeitet werde. In diesen Ber. VI, 723 führte er an, dass diese Säure „dieselben unhandlichen Eigenschaften theile wie ihre beiden Isomeren, und im Aeussern so gut wie gar nicht davon zu unterscheiden sei.“ Hiermit übereinstimmende Beobachtungen sind späterhin auch von Hrn. Fittica gemacht worden. „Die freien Azobenzoësäuren, aus den 3 Nitrobenzoësäuren nach der Streckerschen Methode dargestellt“, sagt er, (Jahresber. 1875, 702) „unterscheiden sich fast gar nicht von einander; sie sind sämmtlich gelbbraun bis rothbraun, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche Verbindungen.“ Weitere Mittheilungen über die Orthoazobenzoësäure sind, meines Wissens, seitdem nicht veröffentlicht worden, obwohl Hr. Claus vor nunmehr 2 Jahren angekündigt hat,³⁾ „dass er mit seinen Schülern

¹⁾ Diese Berichte IX, 1198.

²⁾ Diese Berichte VII, 1612.

³⁾ Diese Berichte VIII, 1875.

das Studium der 3 isomeren Azobenzoësäuren, so undankbar dasselbe immer auch sein mag, durchgeführt habe.“ Ich kann nicht umbin zu bemerken, dass meine Erfahrungen über die in Rede stehende Säure durchaus nicht mit denjenigen der HH. Claus und Fittica übereinstimmen, und ich kann mir dieses nur durch die Annahme erklären, dass sie dieselbe entweder gar nicht, oder doch nur in einem ganz unreinen Zustande, in den Händen gehabt haben. Ich habe immer darauf gewartet, dass die genannten Chemiker selbst Gelegenheit nehmen würden ihren Irrthum zu berichtigen, allein da hierüber nunmehr 3 Jahre verstrichen sind, so würde ich es für ungerechtfertigt halten noch länger mit der Veröffentlichung meiner eigenen Beobachtungen zu zögern. Was zunächst die Darstellung der Orthoazobenzoësäure betrifft, so geschieht diese genau in derselben Weise wie diejenige der Meta- und Paraazobenzoësäure, nämlich durch Einwirkung von Natriumamalgam auf eine möglichst concentrirte Lösung von Ortho-nitrobenzoësäure in starker Natronlauge. Nimmt man die Lösungen zu verdünnt, so entwickelt sich Ammoniak und es findet Rückbildung von Benzoësäure statt. Zweckmässig ist es ferner auch etwas mehr Natriumamalgam zu verwenden als der Theorie gemäss erforderlich ist, weil man sonst zu befürchten haben würde, die Azobenzoësäure gemischt zu erhalten mit etwas Oxyazobenzoësäure, deren Entfernung einigermaßen beschwerlich sein würde. Sollte bei einem solchen Ueberschuss von Natriumamalgam ein kleiner Theil der Azobenzoësäure eine weitere Reduction zu Hydroazobenzoësäure erleiden, so ist dieser Uebelstand von weniger Belang, da letztere Säure sich von der ersteren mit der grössten Leichtigkeit trennen lässt. Man verdünnt zu diesem Zwecke die nach beendeter Reaction erhaltene tiefgelbe Auflösung mit viel Wasser und setzt dann Essigsäure im Ueberschuss zu, wodurch die vorhandene Hydrazobenzoësäure sofort vollständig ausgefällt wird, nicht aber die Azobenzoësäure, da deren Lösungen, in Gegenwart von viel essigsauerm Natron, wie es hier der Fall ist, durch Essigsäure keine Veränderung erleiden. Erst wenn man zu der filtrirten und zum Kochen erhitzten Lösung überschüssige Salzsäure fügt, wird auch die Azobenzoësäure als ein aus kleinen Nadelchen bestehender eigelber Niederschlag, und zwar so gut wie ganz vollkommen, ausgeschieden. Um sie vollständig rein zu erhalten, ist es in der Regel genügend, sie von der Mutterlauge zu befreien und nach dem Pressen zwischen Fliesspapier einigemale, mit Anwendung von etwas Thierkohle, aus kochendem Weingeist umzukrystallisiren. Verglichen mit ihren beiden Isomeren, der Meta- und Paraazobenzoësäure, ist dieselbe durch sehr schöne Eigenschaften ausgezeichnet, und namentlich gilt dieses auch von ihren Salzen, die zum Theil prachtvoll krystallisiren. Sie ist schon in kaltem Alkohol ziemlich leicht löslich und sehr leicht in heissem, woraus sie beim Abkühlen

in haarfeinen, dunkelgelben Nadeln anschießt. Von Wasser wird sie selbst bei Siedhitze nur spurenweise aufgenommen, etwas leichter von Aether, aber gar nicht von Benzol. Sie zeigt eine stark saure Reaction und ertheilt Wolle und Seide eine schwach gelbliche Farbe. Im Haarröhrchen schmilzt sie bei 237°, jedoch unter theilweiser Zersetzung, zu einem rothbraunen Oel. Stärker erhitzt, (am besten auf einem Sandbade in einer flachen Schale, über welche man einen langhalsigen Trichter gestülpt hat), verwandelt sie sich, unter Bildung von nur wenig Kohle, in einen neutralen Körper der in hellgelben, bei 260° noch nicht schmelzenden Blättchen absublimirt. Ihre Analyse gab mit der Formel $C_{14}H_{10}N_2O_4$ übereinstimmende Zahlen:

	Berechnet.		Gefunden.
C_{14}	168	62.22	62.10
H_{10}	10	3.71	3.92
N_2	28	10.37	—
O_4	64	23.70	—

Bariumsals.

Es wurde durch Auflösen der Säure in Barytwasser, Ausfällen des überflüssigen Baryts durch Kohlensäure und Eindampfen des Filtrats erhalten. Dasselbe ist durch die Eigenschaft ausgezeichnet in zwei verschiedenen Formen zu krystallisiren, nämlich in goldgelben, glänzenden Nadeln und in honiggelben, grossen Prismen. Die Analyse hat ergeben, dass diese Verschiedenheit durch einen ungleichen Krystallwassergehalt bedingt ist. Während nämlich die Nadeln die Zusammensetzung $C_{14}H_8N_2O_4, Ba + 9H_2O$ besitzen, kommt den Prismen die Formel $C_{14}H_8N_2O_4, Ba + 7H_2O$ zu. Obwohl man es nicht immer in der Gewalt hat je nach Belieben die eine oder die andere Form zu erhalten, so scheinen sich jedoch die Nadeln vorzugsweise beim raschen und die Prismen beim langsamen Krystallisiren zu bilden. Beide Modificationen sind schon in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich, sehr leicht in heissem und fast unlöslich in Alkohol.

Silbersalz.

Es bildet einen rothgelben, amorphen Niederschlag.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{14}H_8N_2O_4, Ag_2$	
Ag	44.63	44.37.

Die Orthonitrobenzoesäure, welche zur Darstellung der im Obigen beschriebenen Azosäure diente, wurde nach dem früher von mir beschriebenen Verfahren¹⁾ aus dem Säuregemisch abgeschieden, das

¹⁾ Diese Berichte VIII, 526.

beim Nitriren der Benzoësäure nach der Gerland'schen Methode entsteht. Ich habe angegeben,¹⁾ dass man so an 20 pCt. von dem Gewichte der angewandten Benzoësäure erhalten könne. Obwohl diese Angabe nur auf einer ungefähren Schätzung beruhte, so habe ich mich doch bei einer neuen Darstellung durch genauere Wägungen überzeugt, dass sie von der Wahrheit nicht allzusehr entfernt war. Gleichzeitig habe ich auch noch die bei dieser Reaction ebenfalls stets auftretende Paranitrobenzoësäure quantitativ bestimmt. Es wurden erhalten aus 4000 Gr. Benzoësäure:

Orthonitrobenzoësäure	347 Gr. =	17.4 pCt.
Paranitrobenzoësäure	35 - =	1.8 -

Das Hauptprodukt der Reaction bestand natürlich aus Metanitrobenzoësäure, wogegen ich das Auftreten der von Hrn. Fittica entdeckten „vierten und fünften Nitrobenzoësäure“²⁾ nicht beobachten konnte. Trotzdem aber bin ich weit entfernt davon, etwa die Existenz dieser Säuren in Frage stellen zu wollen, da es ja, um mich eines Ausspruchs von Liebig zu bedienen, immer sehr viel leichter ist eine Verbindung nicht zu erhalten als zu erhalten.

470. H. Schröder: Ueber einfache Volumverhältnisse organischer Silbersalze.

(Eingegangen am 22. Oct.; verlesen in der Sitzung von Hrn. C. Liebermann.)

I. In diesen Berichten IX, 1888—1893 und X, 848—853 habe ich für eine Reihe unorganischer und organischer Silbersalze sehr einfache Volumverhältnisse nachgewiesen. Ich habe seitdem eine Anzahl neuer Beobachtungen an organischen Silbersalzen der Fettsäurereihe ausgeführt, welche ich zunächst mittheile.

1) Propionsäure, von Trommsdorf bezogen, wurde durch reines Natriumcarbonat neutralisirt, und die Kohlensäure durch Schütteln und Zusatz von etwas Propionsäure im Ueberschuss möglichst entfernt. Diese Lösung wurde mit Silbernitratlösung gefällt, der Niederschlag reichlich mit Wasser gewaschen, durch Decantiren getrennt, und dann mit kochendem Wasser behandelt. Im Moment des Kochens färbt sich die Lösung schwach bräunlich. Die heiss filtrirte Lösung setzte im Dunkeln bis andern Tags Krystallblättchen in flockigen Massen, fast silberglänzend, ab. Diese wurden abfiltrirt und im Dunkeln über Schwefelsäure getrocknet.

Die Analyse ergab mir 59.6 pCt. Silber; die Rechnung für $C_3H_5AgO_2$ verlangt 59.67 pCt.; also genau die beobachtete Menge.

¹⁾ Dasselbst VII, 1223, Anmerk.

²⁾ Diese Berichte VIII, 743.