

phenylharnstoff wurde durch seine Ueberführung in Phenylisocyanat und α -Triphenylguanidin identificirt.

Schliesslich bemerke ich, dass die Mehrzahl der erwähnten Reactionsproducte analysirt wurde.

Vorstehende Versuche habe ich im chemischen Institute des Herrn Professor Dr. Th. Zincke in Marburg begonnen und im Universitäts-Laboratorium zu Bonn beendigt.

170. E. v. Gerichten u. W. Rössler: Ueber die Fittica'sche Oxyparatoluylsäure.

[Mittheilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie. Erlangen.]
(Eingegangen am 4. April; verl. in d. Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Fittica beschrieb im 7. Jahrgang dieser Berichte S. 927 eine Oxyparatoluylsäure, die er aus der gewöhnlichen Nitrotoluylsäure (Schmpkt. 190°) aus Cymol durch Amidirung, Diazotirung u. s. w. erhalten haben will. Diese Oxytoluylsäure färbt Eisenchlorid nicht. Eine andere Oxyparatoluylsäure erhielt jüngst O. Jacobsen ¹⁾ durch Schmelzen von Paroxylenol mit Kalihydrat; diese Oxytoluylsäure schmilzt bei 174° . Die dritte bis jetzt beschriebene Oxytoluylsäure ist die von Flesch aus Sulfotoluylsäure und von v. Gerichten aus Chlor- und Bromtoluylsäure erhaltene (Schmpkt. 203°). Theoretisch vorauszusehen sind zwei Oxyparatoluylsäuren.

Betrachtet man die Barium- und Calciumsalze der Chlor-, Brom- und Nitrotoluylsäure (Schmpkt. 190°), so fällt die ausserordentliche Uebereinstimmung desselben auf, eine Uebereinstimmung, die auf analoge Beziehungen der negativen Atome resp. Atomgruppen zu Methyl und Carboxyl in obigen drei substituirten Toluylsäuren schliessen lassen darf. Wir haben nämlich:

Bromtoluylsaures Barium $(C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot BrCOO)_2Ba + 4H_2O$
(Jannasch und Dickmann).

Chlortoluylsaures Barium $(C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot ClCOO)_2Ba + 4H_2O$
(v. Gerichten).

Nitrotoluylsaures Barium $(C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot NO_2COO)_2Ba + 4H_2O$
(Ahrens).

Bromtoluylsaures Calcium $(C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot BrCOO)_2Ca + 3H_2O$
(Jannasch und Dickmann).

Chlortoluylsaures Calcium $(C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot ClCOO)_2Ca + 3H_2O$
(v. Gerichten).

Nitrotoluylsaures Calcium $(C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot NO_2COO)_2Ca + 3H_2O$
(Ahrens).

¹⁾ Diese Berichte XI, 381.

Aus diesem Grunde wurde die Wiederholung des Fittica'schen Versuches vorgenommen in der Erwartung, dass die Nitrotoluylsäure (Schmpkt. 190°), wie die Chlor- und Bromtoluylsäure die Flesch'sche Oxytoluylsäure liefern werde und diese Erwartung wurde nicht getäuscht. Zunächst wurde die Nitrotoluylsäure übergeführt in die Ahrens'sche Amidotoluylsäure; dieselbe zeigte genau den Schmelzpunkt 164°. Beim Eintragen dieser Amidotoluylsäure in eine frisch bereitete Lösung salpetriger Säure erhielt Ahrens¹⁾ keine Oxysäure, sondern wegen der grossen Neigung der Amidosäure sich zu nitriren sofort eine Nitroxyltoluylsäure vom Schmelzpunkt 187—188°. Fittica behandelt nun die salpetersaure Lösung der Amidotoluylsäure längere Zeit mit salpetriger Säure, er erhält einen feinen, weissen Niederschlag (vielleicht einer Diazosäure), aus der er durch Kochen eine Oxytoluylsäure vom Schmelzpunkt 184° darstellt. Wir haben durch Einleiten von salpetriger Säure in die verdünnte salpetersaure Lösung der Amidosäure niemals eine Oxysäure vom angegebenen Schmelzpunkt, wohl aber jene Ahrens'sche Nitroxyltoluylsäure erhalten.

Auf anderem Wege gelang es uns, die der Nitrotoluylsäure (Schmpkt. 190°) entsprechende Oxysäure zu gewinnen. Schwefelsaure Amidotoluylsäure, mit Wasser zu einem dünnen Breie verrührt, wird sehr vorsichtig in der Kälte mit salpetriger Säure behandelt, bis die Masse deutlich darnach riecht und die Amidosäure sich fast völlig gelöst hat. Diese Lösung wird mit Wasser verdünnt und gekocht, nach dem Erkalten mit Aether ausgeschüttelt, der Verdunstungsrückstand in heissem Wasser gelöst, mit Ammoniak fast neutralisirt, mit $(\text{A})_2 \text{Pb}$ versetzt, von der entstehenden braunen Fällung filtrirt, concentrirt und das beim Erkalten krystallisirende Bleisalz sowohl, wie die Mutterlauge desselben mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Aus dem Filtrate beider scheiden sich nach dem Concentriren auf dem Wasserbade, Nadeldrusen einer Säure ab, die umkrystallisirt einen constanten Schmelzpunkt von 202—204° zeigte. Aus dieser Säure wurde zunächst das Bleisalz dargestellt; dasselbe krystallisirt in langen, diamantglänzenden Nadeln, verlor bei 120° getrocknet 5.85 pCt. $\text{H}_2 \text{O}$ und gab 40.7 pCt. Pb. Oxytoluylsaures Blei (Flesch'sche Oxysäure) gab bei 120° getrocknet 5.85 pCt. und 6.04 pCt. $\text{H}_2 \text{O}$ und 40.49 und 40.90 pCt. Pb; verlangt sind für 2 Mol. $\text{H}_2 \text{O}$ 6.6 pCt. $\text{H}_2 \text{O}$ und 40.6 pCt. Pb (auf wasserfreies Salz bezogen). Die Analyse der Säure selbst ergab 63.4 pCt. und 5.4 pCt. H; verlangt sind für Oxytoluylsäure 63.14 pCt. C und 5.2 pCt. H. Die Säure ist demnach unzweifelhaft Oxytoluylsäure, sie hat denselben Schmelzpunkt wie die Oxyparatoluylsäure von Flesch, ihr Bleisalz ist identisch mit dem Bleisalz dieser; daraus folgt vollkommene Identität der der Nitroto-

¹⁾ Zeitsch. f. Chem. 1869, S. 105.

luylsäure (Schmpkt. 190°) entsprechenden Oxytoluylsäure mit der aus Chlor-, Brom- und Sulfotoluylsäure erhaltenen Oxysäure. Es stünde demnach die Nitrogruppe in der Nitrotoluylsäure (Schmpkt. 190°) ebenfalls zu Methyl in Orthostellung. Mit dem eingehenden Studium dieser Oxytoluylsäure von Fleisch sind wir übrigens schon seit längerer Zeit beschäftigt und behalten uns weitere Mittheilungen darüber vor.

Erlangen, den 3. April 1878.

171. Edmund O. von Lippmann: Ueber das Vorkommen von Tricarallylsäure im Rübensafte.

(Eingegangen am 3. April; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Anfange der Campagne 77/78 wurde mir eine leider nur geringe Menge eines Niederschlages übergeben, der sich in einem Verdampf-Apparate gebildet hatte, welcher zwei Wochen in Thätigkeit gewesen war. Derselbe bestand aus einer amorphen, körnigen Masse, welche von grau gefärbten Substanzen durchzogen wurde; er erwies sich als in Wasser unlöslich, und konnte durch wiederholtes Schlemmen des Pulvers, von der verunreinigenden Materie leicht getrennt werden. Da sich der nach oftmaliger Reinigung zuletzt als vollkommen weisses Pulver erhaltene Körper als Kalksalz einer organischen Säure erwies, so vermuthete ich in ihm, die bei ähnlichen Gelegenheiten oft beobachtete Citronensäure. Das Salz wurde daher mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, und mit Alkohol ausgeschüttelt; die alkoholische Lösung wurde filtrirt und hierauf mit Aether versetzt, um die in diesem nur wenig lösliche Citronensäure zu fällen; aber obwohl eine grosse Menge Aether zugegeben wurde, entstand kein Niederschlag. Da hiernach das Vorhandensein einer auch in Aether löslichen Säure erwiesen war, so wurde die ganze Flüssigkeit auf dem Wasserbade verdunstet. Erst als fast Alles verflüchtigt war, begannen sich kleine Kryställchen auszuschcheiden, die aber von einer braungelb gefärbten Mutterlauge verunreinigt waren, von der sie nur durch sehr oft wiederholtes Ausziehen mit wenig Aether befreit werden konnten. Die gereinigte Substanz wurde noch zweimal aus Aether umkrystallisirt; beim ersten Male zeigte sich derselbe noch gelblich gefärbt, beim zweiten Male blieb er völlig rein, und wurden auch etwas grössere, prismatische Krystalle erhalten. Dieselben waren in Wasser, Alkohol und Aether vollkommen und sehr leicht löslich, enthielten keinen Stickstoff und schmolzen bei 160.6° (uncorr.). Die Elementaranalyse gab folgende Resultate: