

**299. O. Miller: Ueber den neutralen Aethyläther der gewöhnlichen Nitrophtalsäure und die Oxyptalsäure des Hrn. A. Baeyer.**

(Eingegangen am 28. Mai.)

In meiner, die isomeren Nitrophtalsäuren betreffenden Abhandlung,<sup>1)</sup> habe ich die Meinung ausgesprochen, dass die von Hrn. Baeyer beschriebenen Amidophtalsäureäther und Oxyptalsäure, nicht der gewöhnlichen, sondern der von mir entdeckten Isonitrophtalsäure correspondirend zu betrachten sind. Zu dieser Annahme führte mich das verschiedene Verhalten der beiden Nitrosäuren bei der Aetherifikation in alkoholischer Lösung durch Salzsäure und zum Theil auch die Krystallisationsfähigkeit des von Hrn. Baeyer<sup>2)</sup> auf diese Art erhaltenen Aethyläthers der gewöhnlichen Nitrophtalsäure, welche Eigenschaft ich dem Aether der Isosäure zugeschrieben habe, während ersterer von mir als ein nicht krystallisirendes Oel erhalten wurde. Weitere Untersuchungen haben mich nun belehrt, dass durch Einwirkung von Salzsäuregas auf die alkoholische Lösung der gewöhnlichen Nitrophtalsäure, bei den von mir eingehaltenen Bedingungen, kein reiner Aethyläther dieser Säure zu erzielen ist, da, wohl zur Folge der langdauernden Einwirkung von Salzsäure, ein Theil der Nitrosäure zu Phtalsäure reducirt wird, und somit der in Sodalösung unlösliche Theil des auf diese Art gebildeten Aethers, neben Nitrophtalsäureäther, Phtalsäureäther enthält. Der reine neutrale Aethyläther der gewöhnlichen Nitrophtalsäure lässt sich aber sehr leicht aus dem Silbersalze dieser Säure durch Einwirkung von Jodäthyl im Wasserbade gewinnen und stellt, auf diese Art gewonnen, einen farblosen, krystallinischen, bei 43° schmelzenden Körper dar. — Nach dieser Berichtigung meiner früheren Angabe über diesen Aether, erlaube ich mir nun den Zusammenhang der Oxyptalsäure des Hrn. Baeyer mit der Isonitrophtalsäure zu beleuchten. Die zu der betreffenden Oxyssäure führende Nitrosäure bereitet Hr. Baeyer<sup>3)</sup> nach der von Faust<sup>4)</sup> gegebenen, sehr flüchtig beschriebenen Vorschrift, nach der man bekanntlich die Phtalsäure mit Salpeter-Schwefelsäure 24 Stunden lang dirigirt. Darauf fällt er die Nitrosäure mit wenig Wasser und führt sie, nach Abpressen und Auswaschen mit wenig Wasser, ohne weitere Reinigung, nach der bekannten Art mit Salzsäure in den Aethyläther über. Der durch Wasser gefällte Aether wird alsdann durch Sodalösung von dem gleichzeitig entstandenen sauren Aether befreit, alsdann in den Amidoäther überführt und dieser durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, wobei, eingedenk der von mir damals ange-

1) Journ. d. Russ. Chem. Gesellsch. T. X.; auch diese Berichte XI, 962.

2) Diese Berichte X, 125.

3) Ebendasselbst X, 1083.

4) Annal. d. Chem. B. 160, 56.

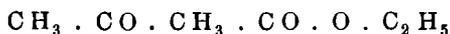
kündigten isomeren Nitrophtalsäure, bemerkt wird „dass die zweite Modification der Nitrophtalsäure, wenn sie auch in dem angewendeten Rohmateriale vorkommen sollte, doch aller Wahrscheinlichkeit nach durch das Umkrystallisiren des Amidophtalsäureäthers entfernt worden ist.“ Aus dem so gereinigten Amidoäther wurde die betreffende Oxyssäure erhalten. In meiner oben citirten Abhandlung habe ich nun nachgewiesen, dass die Phtalsäure bei gewöhnlicher Temperatur von dem Säuregemisch nicht angegriffen wird und man also durch blosses „Digeriren“, wie Faust angiebt, nicht zu der Nitrophtalsäure gelangt; berücksichtigt man aber beim Nitriren die von mir erwähnte Bedingung (Erwärmen im Wasserbade), die wohl auch von Hrn. Baeyer bei der Bereitung der Nitrophtalsäure eingehalten wurde, so bilden sich stets 2 isomere Nitrophtalsäuren und zwar, so weit es die von mir angewandte, noch zu verbessernde Trennungsmethode zu ermitteln erlaubte, in fast gleichen Mengen. Wird nun das Nitroprodukt mit wenig Wasser (z. B. 1 Vol.) ausgeschieden, so erhält man, wie ich gleichfalls nachgewiesen habe, beide Nitrosäuren im Niederschlage und überführt man das Ausgeschiedene nach Abpressen und Auswaschen mit wenig Wasser in den Aethyläther, so resultirt ein Aether, bestehend aus dem neutralen Aether der Isonitrosäure, einer kleinen Menge des gleichen Aethers der gewöhnlichen Nitrophtalsäure, während der grösste Theil der Letzteren (gegen 84 pCt.) in den sauren Aether übergeführt wird. Entfernt man nun den sauren Aether durch Sodalösung, so kommt man zu dem von Hrn. Baeyer bei der Oxyptalsäurebereitung benutzten Aether, der somit hauptsächlich aus dem Aether der Isonitrophtalsäure bestand. Wird alsdann der aus diesem Aether erhaltene Amidophtalsäureäther durch Umkrystallisiren gereinigt, so wird dadurch wohl eine zweite Modification des Amidoäthers beseitigt, aber man entfernt dabei, wie nach dem Vorgehenden leicht einzusehen ist, gerade die von Hrn. Baeyer befürwortete Modification und kommt also zu dem reinen Isoamidophtalsäureäther und durch diesen zu der Isooxyptalsäure. Ich habe es auch nicht unterlassen, den directen Beweis für die Richtigkeit meiner Meinung durch die Ueberführung des Isonitrophtalsäureäthers in die Oxyptalsäure des Hrn. Baeyer zu liefern, unter Einhaltung der von diesem Forscher für diese Ueberführung benutzten vortrefflichen Methoden. Um grössere Wiederholungen zu vermeiden, glaube ich aus meiner diesen Gegenstand betreffenden Untersuchung nur Folgendes mittheilen zu müssen. Der bei 32° schmelzende Isonitrophtalsäureäther lieferte bei der Reduction einen bei 95° schmelzenden, aus Alkohol in grossen, kurzen Prismen krystallisirenden Amidophtalsäureäther. Durch Behandlung mit  $\text{KNO}_2$  in schwefelsaurer Lösung wird der Amidoäther in einen gelbgefärbten, nicht krystallisirenden, in Kalilauge ohne Zersetzung löslichen Oxyptalsäureäther übergeführt. Die

diesem Aether zu Grunde liegende Oxyptalsäure, durch das unlösliche Bleisalz gereinigt, krystallisirt aus Aether in schmutzig gefärbten, mikroskopischen Tafeln; durch das bei 165—166° schmelzende, in federförmig vereinigten Nadeln sublimirende Anhydrid gereinigt, krystallisirt sie aus wässriger Lösung in zu Rosetten vereinigten Spiessen und hat den Schmelzpunkt, unter Anhydridbildung, bei 180°. Die wässrige Lösung der Säure wird durch Eisenchlorid rothgelb gefärbt. Die von mir erhaltenen Resultate sind in vollkommenster Uebereinstimmung mit den von Hrn. Baeyer gemachten Angaben über den Amidoäther<sup>1)</sup> und die Oxysäure, (ausgenommen den Schmelzpunkt des Amidoäthers der in der citirten Abhandlung nicht enthalten ist), und ich glaube somit bewiesen zu haben, dass die von diesem Gelehrten in den angeführten Abhandlungen beschriebenen Phtalsäure-derivate nicht der gewöhnlichen Nitrophtalsäure-Reihe, sondern der Isonitrophtalsäure-Reihe angehören. — Ueber die der ersten Reihe angehörigen Amido- und Oxyderivate hoffe ich in kürzester Zeit berichten zu können.

Moskau, Univ.-Labor., 12./24. Mai.

**300. H. Precht: Einwirkung von Ammoniak auf Acetessigäther.**  
[Mittheilung a. d. chemischen Laborat. des Hrn. Prof. Kraut zu Hannover.]  
(Eingegangen am 28. Mai.)

Ueber den Acetessigäther sind unter den Chemikern Vorstellungen verbreitet, welche in der Formel



ihren Ausdruck finden. Nur Geuther,<sup>2)</sup> der Entdecker dieser Verbindung, betrachtete sie als Säure und nannte sie Aethylendimethylencarbonsäure oder Aethyldiacetsäure. Im Sinne dieser Anschauung fortgesetzte Untersuchungen führten ihn zur Darstellung von äthyl-diacetsauren Salzen und Aethern (Ethern), namentlich zur Darstellung des äthyl-diacetsauren Aethyl- und Methylesters. Ferner erhielt Geuther durch Einwirkung von concentrirtem, wässrigem Ammoniak auf Aethyldiacetsäure-Aethyläther zwei Amide von den Formeln  $\text{C}_8\text{NH}_{15}\text{O}_2$  und  $\text{C}_6\text{NH}_{11}\text{O}_2$ . Das Erste, Geuther's Aethylen-dimethylencarbon-Aethylenammoniak, bildet weisse, in Wasser unlösliche Krystalle, welche bei 59.5° schmelzen und bei 53° erstarren. Das zweite Amid, Geuther's Aethylendimethylencarbon-Ammoniak, wird aus Weingeist und Aether in bei 90° schmelzenden Krystallen erhalten, welche sich durch Auflöslichkeit in Wasser von dem ersten

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 125.

<sup>2)</sup> Archiv der Pharmacie 125, 29 und 201; J. B. 1875, 302.