

306. F. Fittica: Ueber die citronengelben Nitrobenzoesäuren.
(Eingegangen am 31. Mai.)

Bei meinen fortgesetzten Untersuchungen über die citronengelben Nitrobenzoesäuren¹⁾ schien es mir von Interesse, die Diazoverbindungen derselben zu studiren und zwar zunächst diejenige Verbindung aus der Säure von 142° Schmelzpunkt. Leitet man in ein breiiges Gemenge von der entsprechenden schwefelsauren Amidosäure der bei 142° schmelzenden citronengelben Nitrobenzoesäure mit verdünnter Schwefelsäure (1 Theil Säure und 3 Theile Wasser) unter Eiskühlung salpetrige Säure ein, so gesteht häufig die anfangs erfolgte Lösung nach der Einwirkung zu einem Brei von entsprechender, schwefelsaurer Diazobenzoësäure. Indessen geschieht es nicht selten, dass zwar der grösste Theil der Amidosäure als schwefelsaure Diazoverbindung in Lösung geht, indess ein anderer als salpetersaure Diazoverbindung im Rückstande hinterbleibt, nach Art der Einwirkung von salpetriger Säure auf schwefelsaure Metamidobenzoësäure²⁾. Die salpetersaure Diazoverbindung habe ich nicht genauer untersucht, die schwefelsaure indess zu den Griess'schen Reactionen verwendet und bin dadurch zu folgenden Ergebnissen gelangt.

Ich will vorausschicken, dass die Nitrosäure nach den früheren Angaben dargestellt, sowie durch das Bariumsalz und mehrfaches Umkrystallisiren gereinigt war; dass auch die schwefelsaure Amidobenzoësäure³⁾, ehe sie zur Verwendung kam, dreimal umkrystallisirt und dass die Diazoverbindung durch Aether-Alkohol gefällt, darauf mit Alkohol so lange ausgewaschen wurde, bis dieser farblos abliefe und endlich abgepresst wurde. Die schwefelsaure Diazobenzoësäure, der citronengelben Säure von 142° Schmelzpunkt entsprechend, besteht aus schwach gelblich gefärbten, ziemlich harten, nadelförmigen Krystallen, die sich in Wasser leicht, nicht in Alkohol und Aether lösen. Sie wurde zum Theil mit Alkohol, zum Theil mit Wasser zersetzt.

1) Die Zersetzung mit Wasser geschah der Art, dass ich die Verbindung mit wenig Wasser zunächst bei gewöhnlicher Temperatur, hernach auf dem Wasserbade zusammenbrachte und endlich kochte. Es entstand eine leicht lösliche Säure, die zur Reinigung anfangs mittelst Thierkohle vier Mal und schliesslich noch ein Mal ohne dieses Mittel aus Wasser umkrystallisirt wurde. Die Säure zeigte sowohl im rohen, wie beschrieben gereinigten Zustande den Schmelzpunkt 188—190° und gab folgende analytische Zahlen:

¹⁾ Diese Berichte X, 485 und Journal für prakt. Chemie (2) 17, 207.

²⁾ Griess, diese Ber. IX, 1655.

³⁾ Journal für prakt. Chemie (2) 17, 210.

I. 0.3008 Substanz gaben 0.6694 CO₂ = 60.69 pCt. C und 0.130 H₂O = 4.80 pCt. H.

II. 0.372 Substanz gaben 0.8274 CO₂ = 60.65 pCt. C und 0.1532 H₂O = 4.57 pCt. H.

Berechnet für C₆H₄:^{OH}
COOH

C	60.87 pCt.
H	4.35 -

Der Körper ist demzufolge eine Oxybenzoësäure. Aus ihren Eigenschaften erhellt indess, dass sie mit den drei bekannten isomer ist.

Den Schmelzpunkt derselben Säure habe ich zu 188—190° gefunden, während derjenige der aus Metamidobenzoësäure dargestellten Oxybenzoësäure (mit der sie viel Aehnlichkeit besitzt) nach meinen eigenen Beobachtungen 201° zeigt. Uebrigens bemerke ich, dass eine längere Zeit aufbewahrte, analysirte Säure, als sie noch ein Mal umkrystallisirt wurde, bei 194° schmolz, aber dennoch die sogleich anzugebenden Löslichkeitsverhältnisse (wie die bei 190° schmelzende Säure) zeigte. Ein Theil Säure löst sich nach zwei Controlversuchen bei 18° in 45.8 Theilen Wasser, während die Metaoxybenzoësäure die Löslichkeit 1 : 108.2 bei derselben Temperatur besitzt. Ich bemerke ausdrücklich, dass diese Bestimmungen vergleichsweise bei genau den gleichen Temperaturen und den gleichen Zeitintervallen des Auskrystallisirenlässens (1½ Stunde cca.) vorgenommen wurden und dass die zum Versuch dienende Metaoxybenzoësäure nach Fischer¹⁾ aus der Metamidobenzoësäure dargestellt war. Die neue Säure ist ausserdem mit Wasserdämpfen nicht flüchtig.

Bariumsalz. Es ist mir nicht gelungen, dasselbe krystallinisch zu erhalten. Löst man kohlen-saures Barium in einer wässerigen Lösung der reinen Säure auf, filtrirt und verdampft auf ein kleines Volum, so kann es an der Luft zu einer bräunlich blättrigen Masse eingetrocknet werden. Dieses ist das Bariumsalz, welches selbst nach dem Erhitzen auf dem Wasserbade während einiger Zeit 1 Molekül Wasser einschliesst.

0.5612 Substanz verloren nach dem Erhitzen auf 140° 0.0242 H₂O = 4.31 pCt. H₂O.

Berechnet für (C₆H₄:^{OH}
COO₂H)₂Ba + H₂O

H ₂ O	4.19 pCt.
------------------	-----------

0.1616 des wasserfreien Salzes gaben 0.0899 Ba SO₄ = 32.71 pCt. Ba.

Berechnet für (C₆H₄:^{OH}
COOH)₂Ba

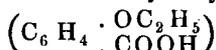
Ba	33.33 pCt.
----	------------

¹⁾ Annal. d. Chem. 127, 147.

Das Bariumsalz der Oxybenzoësäure ¹⁾ habe ich gleichfalls dargestellt und gefunden, dass es zwar in der leichten Löslichkeit in Wasser dem Salz der neuen Säure sehr ähnlich ist, aber sich dadurch davon unterscheidet, dass seine eingedampfte syrupartige Lösung nach dem Stehen von einem Tage in weissen Blättchen auskrystallisirt. Beide Salze lösen sich schon in kaltem Wasser sehr leicht, da der neuen Säure gleichfalls in Alkohol. Ich füge indess hinzu, dass Heintz (l. c.) das Ansehen des Bariumsalzes seiner Oxybenzoësäure genau so beschreibt, wie ich es für meine Säure fand, doch erwähnt er, dass das betreffende Salz kein Wasser enthalte. Die neue Säure scheint auch einen flüssigen Aethyläther zum Unterschiede von der Metaoxybenzoësäure zu liefern, doch ist die betreffende Untersuchung noch nicht abgeschlossen.

Zum Vergleich habe ich auch die Metaoxybenzoësäure durch Zersetzen der betreffenden Diazoverbindung dargestellt und gefunden, dass sie zwar anfänglich den Schmelzpunkt bei 190° besass, dass dieser sich jedoch nach zweimaligem Umkrystallisiren zunächst auf 196° und sodann auf 200° erhöhte und dass die Löslichkeit derselben (1:104.5) derjenigen der nach Fischer (siehe oben) dargestellten Metaoxybenzoësäure so gut wie gleichzustellen ist.

2) Wird bei der Zersetzung der oben beschriebenen schwefelsauren Diazoverbindung statt des Wassers Alkohol angewendet, so erhält man eigenthümlicher Weise eine Verbindung, die dem Schmelzpunkte (138°) und der augenscheinlichen Löslichkeit nach die von K. A. Heintz ²⁾ beschriebene Aethyloxybenzoësäure



zu sein scheint.

Drei Analysen, sowie ihrem Bariumsalz zufolge besitzt sie die Zusammensetzung $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3$. In einem Punkte nur weicht ihr Verhalten von der bezüglichen Beschreibung von Heintz ab. Letzterer erwähnt, dass das Bariumsalz seiner Säure mit 1 Mol. Wasser aus diesem in kugelig verwachsenen Krystallen krystallisire und in kaltem Wasser weniger als in heissem löslich sei, wogegen ich von meinem Bariumsalz bemerken konnte, dass es ebenso leicht in heissem als in kaltem Wasser löslich ist und aus diesem nicht, wohl aber aus Alkohol in Warzen krystallisirt. Diese sind begreiflicherweise wasserfrei. Es muss späteren Versuchen vorbehalten bleiben, über die Identität der in Rede stehenden Säure mit der Aethyloxybenzoësäure zu entscheiden.

Ich erwähne zum Schluss, dass ich auch die schwefelsaure Diazoverbindung der Metanitrobenzoësäure mit Alkohol zersetzt und dabei

¹⁾ Barth, Annal. d. Chem. 148, 35.

²⁾ Annal. d. Chem. 153, 334.

das Auftreten von der vermuthlichen Aethyloxybenzoësäure nicht beobachtet habe. Es zersetzt sich im Gegentheil diese Verbindung zu Benzoësäure nach der allbekanntesten Reaction.

Die citronengelbe Säure vom Schmelzpunkt 135° wie die von 128° liefern, allerdings nur einem Versuche zufolge, dieselbe Diazoverbindung wie die der gelben Nitrosäure von 142° Schmelzpunkt.

Obschon ich die hier niedergelegten Beobachtungen als das Resultat von lang fortgesetzten Controlversuchen geben und ich an Verunreinigungen meiner Säuren füglich nicht glauben kann, so behalte ich mir doch vor, späterhin darüber des Näheren zu berichten.

Marburg, den 30. Mai 1878.

307. Al. Letny: Ueber die Zersetzung des Petroleums und des Braunkohlentheers durch Ueberhitzen.

(Eingegangen am 20. Mai; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In Folge des in diesen Berichten XI, Heft 7 erschienenen Aufsatzes von HH. Liebermann und Burg: „Ueber die Zersetzung des Braunkohlentheeröls in der Glühbitze“ und der in derselben Nummer der Berichte erfolgten vorläufigen Ankündigung über Arbeiten der HH. Salzmann und Wichelhaus mit demselben Gegenstande, sehe ich mich veranlasst mitzuthellen, dass diese Untersuchung von mir schon im vorigen Jahre ausgeführt und in der Februar-Sitzung der russisch-chemischen Gesellschaft vom Jahre 1877 mitgetheilt worden ist. Ausserdem ist dieselbe Mittheilung in diesen Berichten X, 412 erwähnt. Die HH. Salzmann und Wichelhaus erwähnen in ihrer Ankündigung des Aufsatzes von Hrn. Lissenko, der im Dingler'schen Journale erschienen ist und in welchem Hr. Lissenko sich direkt auf die von mir im Journale der russisch-chemischen Gesellschaft schon veröffentlichte Arbeit bezieht. Folglich muss meine Arbeit, wenigstens im Auszuge, letzteren Herren bekannt gewesen sein.

Ein ausführlicher Bericht meiner Untersuchungen wird im polytechnischen Journale erscheinen; hier will ich nur in Kürze darüber berichten. Die Arbeiten wurden im grossen Maassstabe ausgeführt. Ich leitete Petroleumrückstände von Baku (spec. Gew. 0.87, Siedepunkt 270° C.) durch eine glühende, horizontal liegende Retorte, die eine Länge von 7 Fuss und einen Durchmesser von 1 Fuss hatte, und die mit verkohltem Holze angefüllt war. Die Gase und Dämpfe, welche aus der Retorte entwichen, wurden durch eine Reihe von Vorlagen und Kühlern geleitet und die Gase dann in einem Gasbehälter angesammelt. In den am nächsten zur Retorte befindlichen Vorlagen, verdichtete sich eine theerartige Masse, die ein spec. Gew. von 1.012 und einen Siedepunkt von 125° C. zeigte. Wurde diese Masse wie-