

316. P. Lauterbach: Ueber eine neue Bildungsweise des Nitroäthans.

(Eingegangen am 3. Juni.)

Eine Reihe von mir jüngst im Auftrage des Hrn. Prof. Victor Meyer angestellter Versuche zeigten, dass der bisherigen Darstellungsweise der Nitrokohlenwasserstoffe der Fettreihe aus Alkyljodür und Silbernitrit noch eine neue hinzuzufügen sei.

Unterwirft man nämlich äquivalente Mengen äthylschwefelsauren Kaliums und salpetrigsauren Natriums der trocknen Destillation, so erhält man, während Ströme eines mit fahler Flamme brennenden Gases (Aethylnitrit) entweichen, ein wässriges und ein öliges Destillat. Das erstere riecht intensiv nach Aldehyd; aus dem Oel lässt sich durch Fractionirung leicht reines Nitroäthan gewinnen, dessen Menge indessen nicht über 6 pCt. der theoretischen beträgt, so dass die Reaction nicht als Darstellungsmethode anzusehen ist. Die Ausbeute ist nahezu dieselbe, wenn kleinere oder grössere Mengen auf ein Mal (bis 500 Gr.) destillirt werden. Das Nitroäthan wurde durch seinen Siedepunkt, sowie die Ueberführung in die schön krystallisirte Nitrosäure charakterisirt.

Zürich, Laborat. d. Prof. V. Meyer, 31. Mai 1878.

317. Edgar J. Smith: Ueber eine Dichlorsalicylsäure und einige Abkömmlinge der bei 172° C. schmelzenden Monochlorsalicylsäure.

(Eingegangen am 5. Juni.)

Vor drei Jahren beschrieb Rogers (Inaugural-Dissertation, Göttingen 1875) eine Dichlorsalicylsäure, die er durch Einleiten von einer berechneten Menge Chlor in eine essigsaure Lösung der gewöhnlichen Salicylsäure erhielt.

Die Säure wurde ins Barytsalz übergeführt und dies nach mehreren Umkrystallisationen mit Salzsäure behandelt, wobei man die freie Säure wieder erhielt. In reinem Zustande schmilzt diese Säure bei 224° C. In grossen Quantitäten heissem Wasser ist sie löslich und daraus scheidet sie sich nach dem Erkalten in weissen Nadeln aus.

Folgende Salze wurden dargestellt und analysirt:

Baryt-Salz $(C_6H_2Cl_2OHCOO)_2Ba + 5H_2O$. Lange, weisse Nadeln.

Kalium-Salz $C_6H_2Cl_2OHCOOK$. Kurze, weisse Nadeln.

Kupfer-Salz $(C_6H_2Cl_2OHCOO)_2Cu$. Ein in Wasser unlösliches, grünes Pulver.

Auf dieselbe Weise wie Rogers versuchte ich die obige Säure zu erhalten, erhielt jedoch eine davon verschiedene Säure. Gereinigt

schmilzt diese Säure bei 214° C. Unter theilweiser Zersetzung wird sie sublimirt. In heissem Wasser ist sie vollständig löslich, und krystallisirt daraus in baumförmigen Flocken. Mit rauchender Salpetersäure giebt sie keine Nitroderivate. Ihr Barytsalz besitzt 3 Mol. Wasser und das Kupfersalz ist ein schwarzes Pulver, das von grossen Quantitäten Wasser aufgelöst wird.

Folgende Salze wurden dargestellt und analysirt:

Barium-Salz $(C_6H_2Cl_2OHCOO)_2Ba + 3H_2O$. Lange, fast farblose Nadeln, die zuweilen zu grossen Büscheln vereinigt sind. In kaltem Wasser unlöslich, in heissem Wasser leicht löslich.

Kalium-Salz $C_6H_2Cl_2OHCOOK$. Farblose Nadeln, die sich zu Büscheln vereinigen. In Wasser leicht löslich.

Natrium-Salz $C_6H_2Cl_2OHCOONa$. Dieses Salz scheidet sich aus einer concentrirten, wässrigen Lösung in breiten, fast farblosen Nadeln aus. In kaltem Wasser ist das Salz leicht löslich.

Magnesium-Salz $(C_6H_2Cl_2OHCOO)_2Mg$. Aus der wässrigen Lösung schied sich das Salz nach langem Stehen in kleinen, weissen Krystallen aus, die in Wasser leicht löslich sind.

Blei-Salz $C_6H_2Cl_2OCOOPb$. Bildet ein weisses, unlösliches Pulver.

Ich habe auch folgende Aether untersucht:

Dichlorsalicylsäure-Methyläther $C_6H_2Cl_2OHCOOCH_3$. Das entsprechende Silbersalz wurde mit einem bedeutenden Ueberschuss von Jodmethyl in eine böhmische Glasröhre eingeschlossen und etwa zwei Stunden auf 135° C. erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Inhalt mit heissem Alkohol behandelt. Das Jodsilber wurde abfiltrirt und der Aether aus dem Filtrat gewonnen. In Alkohol ist dieser Aether ziemlich schwer löslich, und scheidet sich daraus in langen Nadeln aus. Diese Nadeln zeigen schöne Lichtbrechung. Die Verbindung schmilzt bei 142° C. Mit Wasser gekocht wird der Aether zersetzt.

Dichlorsalicylsäure-Aethyläther $C_6H_2Cl_2OHCOOC_2H_5$. Schöne, farblose Nadeln, die bei 47° C. schmelzen. In heissem Alkohol leicht löslich.

Dichlorsalicylsäure-Isobutyläther $C_6H_2Cl_2OHCOOCH_2CH(CH_3)_2$. Kleine, weisse Nadeln, die bei 188° schmelzen. In Alkohol leicht löslich, im Wasser unlöslich.

Dichlorsalicylsäureamid $C_6H_2Cl_2OHCONH_2$. Weisse, zu Büscheln vereinigte Nadeln. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung liegt bei 209° C. In Alkohol leicht löslich.

Neben der oben besprochenen Dichlorsäure entstand immer eine Monochlorsalicylsäure, die sich leicht als die schon früher beschriebene Säure von Hübner und Brenken (diese Berichte VI, 174) er-

kennen liess. Aus Wasser krystallisirte diese Verbindung in langen, farblosen Nadeln, die bei 172° C. schmolzen.

Hr. John Macchall und ich haben folgende neue Abkömmlinge dieser Säure näher untersucht:

Monochlorsalicylsaures Lithium $C_6H_3ClOHCOOLi + 2H_2O$. Grosse, breite, farblose Blättchen, welche zu Büscheln vereinigt sind. Leicht löslich in Wasser.

Monochlorsalicylsaures Kalium $C_6H_3ClOHCOOK$. Lange, farblose Nadeln, die in kaltem und heissem Wasser leicht löslich sind.

Monochlorsalicylsaures Natrium $C_6H_3ClOHCOONa$. Kurze, gelbgefärbte Nadeln. In Wasser leicht löslich.

Monochlorsalicylsäure-Methyläther $C_6H_3ClOHCOOCH_3$. Dieser Aether krystallisirt in langen, farblosen Nadeln, die den Schmelzpunkt 48° C. zeigen. Der Aether ist in Alkohol ziemlich leicht löslich.

Monochlorsalicylsäure-Aethyläther $C_6H_3ClOHCOOC_2H_5$. Kleine, farblose Nadeln, die meistens sternförmige Gruppen bildeten. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung lag bei 110° C.

Monochlorsalicylsäure-Acetäther $C_6H_3ClOHCOO.ACCH_3$. Dunkel gefärbte Nadeln, die bei 149° C. schmelzen. In Alkohol ist dieser Körper sehr leicht löslich.

Monochlorsalicylsäureamid $C_6H_3OHCICONH_2$. Erhalten durch Erhitzen des entsprechenden Methyläthers mit überschüssigem alkoholischen Ammoniak in zugeschmolzenen Röhren. Nadelartige Krystalle, die bei $222-223^{\circ}$ schmelzen. In Alkohol ist diese Verbindung leicht löslich.

Monochlornitrosalicylsäure-Amid $C_6H_2NO_2ClOHCONH_2$. Diese Verbindung stellt gelbgefärbte Nadeln dar. Der Schmelzpunkt derselben liegt bei 192° . In kaltem Wasser ist die Verbindung fast unlöslich, in heissem Wasser leicht löslich.

Kalium-Monochlornitrosalicylsäure-Amid $C_6H_2ClNO_2OKCONH_2$. Lange, röthlich gelbgefärbte Nadeln. In Wasser leicht löslich.

Barium - Monochlornitrosalicylsäure - Amid $(C_6H_2ClNO_2OCONH_2)_2Ba$. Kurze, dicke, blutrothe Nadeln. Das Salz löst sich nur in grossen Quantitäten heissen Wassers auf.

Philadelphia, 22. Mai 1878.

Chem. Univ.-Laborat. von Pennsylvanien.