

Fluoxyniobate.

- 2KF. NbOF₃. H₂O monoklinische Blättchen.
 2NH₄F. NbOF₃. H₂O monoklinische Blättchen.
 3KF. NbOF₃ kubische Krystalle.
 3NH₄F. NbOF₃ kubische Krystalle.
 5KF. 3NbOF₃. H₂O hexagonale Prismen.
 5NH₄F. 3NbOF₃. H₂O hexagonale Prismen.
 3KF. HF. NbOF₃ monoklinische Nadeln.
 4KF. 3NbOF₃. 2H₂O triklinische Prismen.
 2KF. NbF₅ nadelförmige, monoklinische Krystalle.
 NH₄F. NbOF₃ rechtwinklige Prismen.
 3NH₄F. NbOF₃. NbF₅ kurze Prismen.
 ZnF₂. NbOF₃. 6H₂O hexagonale Krystalle.

Fluoxyhypovanadate.

- 2NH₄F. VOF₂. H₂O monoklinische Prismen.
 Manchester, Owens College, October 1878.

453. Peter Griess: Ueber einige neue Benzoësäurederivate.

(Eingegangen am 8. October; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nachdem durch die Untersuchungen von Körner¹⁾ und, wie ich wohl sagen darf, auch durch die meinigen²⁾ das Problem, die sog. chemischen Orte substituierender Atomgruppen im Benzolkern mit Sicherheit zu bestimmen, seine Lösung gefunden, hat das Studium der Isomerieverhältnisse der aromatischen Verbindungen bei vielen Chemikern und, wie ich bekennen muss, auch bei mir sehr an Interesse verloren.

Dies war zum Theil der Grund, wesshalb ich einige unten zu beschreibende Säuren bis jetzt nicht zum Gegenstande einer besonderen Mittheilung gemacht habe, wengleich deren Untersuchung vor nunmehr drei Jahren schon ihren Abschluss erreicht hatte. Es war nämlich meine Absicht, dieselben in einer demnächst erscheinenden grösseren Abhandlung an geeigneter Stelle zu berücksichtigen. Wenn ich mich nun trotzdem früher zur Veröffentlichung dieser Versuche entschliesse, so bewog mich dazu die Lektüre einer im Laboratorium des Hrn. Hübner ausgeführten Arbeit³⁾, welche allerdings schon vor Jahresfrist erschienen ist, aber leider erst jetzt meine Aufmerksamkeit in gebührender Weise auf sich gezogen hat.

¹⁾ Jahresber. f. Chemie 1875, 299.

²⁾ Diese Berichte VII, 1223.

³⁾ Ebendasselbst X, 1697.

Eine genauere Durchsicht dieser Arbeit liess mich erkennen, dass in derselben einige Fragen angeregt werden, die ich durch meine Versuche schon entschieden zu haben glaube, und ich hielt es nunmehr für meine Pflicht, mit deren Beschreibung ungesäumt voranzugehen, um dadurch Hrn. Hübner vielleicht unnöthigen Zeitverlust und Mühe zu ersparen.

Früheren Mittheilungen¹⁾ gemäss werden durch Einwirkung von conc. Salpetersäure auf Meta-uramidobenzoësäure 3 isomere Dinitrosäuren gebildet, wogegen aus der Uramidodracylsäure (Parauramidobenzoësäure) unter denselben Bedingungen nur eine Dinitrouramidobenzoësäure erhalten werden konnte. Ein mit der Uramidodracylsäure gleiches Verhalten gegen Salpetersäure zeigt die Uramidosalylsäure (Ortho-uramidobenzoësäure), indem auch aus ihr nur eine Dinitrosäure gebildet wird, welche, was ihre Eigenschaften und Zersetzungsverhältnisse anbetrifft, mit ihren Isomeren die grösste Aehnlichkeit zeigt. Hier beabsichtige ich nur eine kurze Beschreibung einiger Abkömmlinge derselben zu liefern.

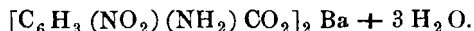
ε -Nitramidobenzoësäure.

Bekannt ist, dass die früher von mir beschriebenen 4 isomeren Dinitro-uramidobenzoësäuren durch Kochen mit Wasser in 4 verschiedene Nitramidobenzoësäuren übergeführt werden, nach der Gleichung:

$$\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_7 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_4 + \text{CO}_2 + \text{NH}_3 + \text{NO}_3\text{H}.$$

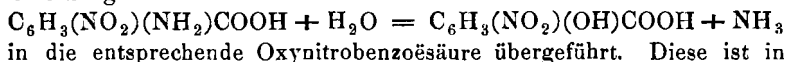
Dasselbe Verhalten zeigt nun auch die Dinitrouramidosalylsäure, indem sie beim Kochen mit Wasser ebenfalls eine Nitramidosäure liefert, die ich zur Unterscheidung von den bereits bekannten vorläufig als ε -Nitramidobenzoësäure bezeichnet habe. Dieselbe krystallisirt in hellgelben, feinen Nadeln, die in heissem Wasser schwer, in kaltem sehr schwer löslich sind und deren Schmelzpunkt bei 265–270°²⁾ liegt.

Ihr Bariumsalz, welches in wohlausgebildeten orangegelben, rhombischen Säulen oder Nadeln krystallisirt und sich durch seine Schwerlöslichkeit namentlich in kaltem Wasser auszeichnet, hat die Zusammensetzung:



ε -Oxynitrobenzoësäure.

Kocht man die ε -Nitramidobenzoësäure längere Zeit mit conc. Kalilauge, so wird dieselbe unter Ammoniakentwicklung nach der Gleichung

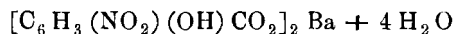


¹⁾ Diese Berichte V, 855. Journal f. prakt. Chemie 5, 227.

²⁾ Da die Säure in der Hitze eine theilweise Zersetzung erleidet, so liess sich deren Schmelzpunkt nicht mit absoluter Sicherheit bestimmen.

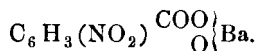
kochendem Wasser sehr schwer löslich und scheidet sich daraus beim Erkalten fast vollständig in feinen, weissen Nadeln wieder ab; sie schmilzt bei 228° und liefert ein saures und ein neutrales Bariumsalz.

Das saure Bariumsalz krystallisirt in hellgelben Nadeln, die in Wasser ziemlich leicht löslich sind. Es ist nach der Formel



zusammengesetzt.

Versetzt man die verdünnte, wässrige Lösung der Säure oder des sauren Salzes mit Barytwasser, so bildet sich ein aus grüngelben Nadeln bestehender Niederschlag des neutralen Salzes, welches in wasserfreiem Zustande nach folgender Formel zusammengesetzt ist



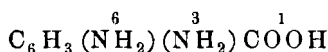
Vergleichende Versuche haben ergeben, dass die in Rede stehende Säure identisch mit der schon lange bekannten Nitrosalicylsäure ist, die denselben Schmelzpunkt (228°) besitzt.

Reduction der ε -Nitramidobenzoësäure.

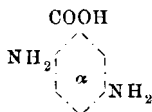
Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure wird diese Nitramidosäure in eine Diamidosäure übergeführt, die in kleinen, aber gut ausgebildeten Prismen krystallisirt.

Diese Säure hat sich namentlich durch ihre Ueberführung in das bei 140° schmelzende Phenylendiamin und durch ihr sonstiges Verhalten mit der von mir früher als α -Diamidobenzoësäure beschriebenen identisch erwiesen.

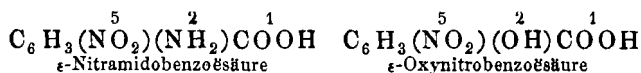
Die Constitution der α -Diamidobenzoësäure, die sich von der Metauramidobenzoësäure herleitet, findet ihren Ausdruck in der Formel:



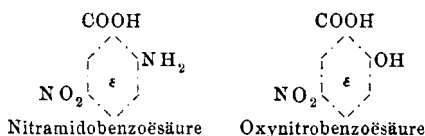
oder



Da nun die bei 265 — 270° schmelzende ε -Nitramidobenzoësäure — weil sie durch Nitrirung eines Ortho-Amidobenzoësäurederivates entstanden ist — ihre Amidogruppe in der Orthostellung enthalten muss, so ist bei Berücksichtigung ihrer Beziehung zur α -Diamidobenzoësäure sofort ersichtlich, dass sich bei ihr die Nitrogruppe der Amidogruppe gegenüber in der Parastellung befindet und dass somit die Constitution dieser und der entsprechenden ε -Oxynitrobenzoësäure durch die Formeln:



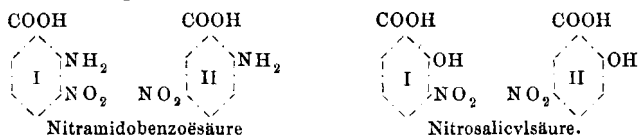
oder



auszudrücken ist.

In der oben citirten Abhandlung bespricht Hr. Hübner die Constitution der beiden von den HH. Hall und Wattenberg¹⁾ durch Nitrirung der Salicylsäure erhaltenen Nitrosalicylsäuren und ebenso diejenige der Nitramidosäuren, welche aus diesen in Folge Ersetzung der Gruppe OH durch die Amidogruppe entstehen.

Die Thatsache, dass die beiden letzteren, welche sich ursprünglich aus Ortho-Oxybenzoësäure (Salicylsäure) herleiten, durch Austausch der Gruppe NH₂ gegen H — was Hr. Kruse²⁾ durch Versuche constatirt hat — in die Metanitrobenzoësäure übergeführt werden, findet, wie Hübner hervorhebt, ihre Erklärung nur in der Annahme zweier gewisser Stellungen der 3 substituierenden Atomgruppen, und demgemäss können die Structurformeln der beiden Nitramidobenzoësäuren und bezüglichen Nitrosalicylsäuren nur die folgenden sein:



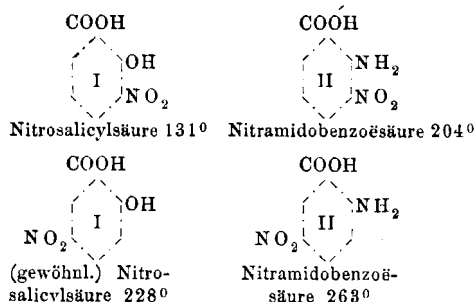
Hierbei bleibt es jedoch sowohl für die Nitramidobenzoësäuren, als auch für die Nitrosalicylsäuren noch unentschieden, welche von den Formeln der einen, welche der andern Säure zugehört, und diesen Zweifel bin ich im Stande, durch das Resultat meiner Untersuchungen zu beseitigen.

Vergleicht man nämlich die fraglichen Säuren mit den von mir beschriebenen ε-Säuren, so ergibt sich eine augenscheinliche Identität zwischen der Nitrosalicylsäure vom Schmelzpunkt 228° und ε-Oxynitrobenzoësäure und ebenso zwischen den beiden, ihnen entsprechenden, Nitramidobenzoësäuren. Aus dieser Identität folgt aber unmittelbar, dass die Constitution dieser Nitrosalicylsäure und Nitramidobenzoësäure durch die Formeln II und somit die der anderen Hall-Wattenberg'schen Säuren — der Nitrosalicylsäure vom Schmelzpunkt 131° und Nitramidobenzoësäure vom Schmelzpunkt 204° — durch die Formeln I ausgedrückt wird.

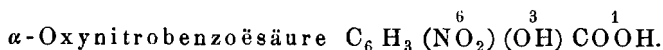
¹⁾ Diese Berichte VIII, 1215.

²⁾ Ebendasselbst X, 1698.

Eine Zusammenstellung der so gewonnenen Resultate giebt uns also folgendes Bild.



In derselben Weise wie die ε -Nitramidobenzoësäure und früher¹⁾ die β - und δ -Nitramidobenzoësäure in die entsprechenden Oxynitrobenzoësäuren übergeführt wurden, habe ich auch aus den vor längerer Zeit von mir beschriebenen α - und γ -Nitramidobenzoësäuren die Oxynitrobenzoësäuren dargestellt, die ich hier kurz beschreiben will.



Die Darstellung dieser Säure erfolgt durch Kochen der α -Nitramidobenzoësäure mit Kalilauge. Nach beendigter Ammoniakentwicklung wird die Lösung mit Schwefelsäure angesäuert und die neue Oxysäure durch Schütteln mit Aether ausgezogen. Beim Abdestilliren des Aethers hinterbleibt die Säure als syrupartiger Rückstand, der nach kurzer Zeit zu einer gelben, krystallinischen Masse erstarrt. Zur vollständigen Reinigung löst man dieselbe in Wasser, entfärbt mit Thierkohle und lässt wieder krystallisiren.

Die α -Oxynitrobenzoësäure zeichnet sich dadurch aus, dass sie schon in der Kälte in Wasser, Alkohol und Aether mit grösster Leichtigkeit gelöst wird. Beim langsamen Verdunsten der wässerigen Lösung erhält man sie in honiggelben, dicken Prismen, beim raschen Krystallisiren in Nadeln. Sie besitzt einen sauren Geschmack, und ihre wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid schwach rothbraun gefärbt.

Die aus Wasser krystallisirte Säure enthält im lufttrockenen Zustande 1 Mol. Krystallwasser, das etwas über 100⁰ abgegeben wird; sie schmilzt bei 169⁰.

Das Bariumsalz $C_6H_3(NO_2)^6\left\{ \begin{matrix} COO \\ O \end{matrix} \right\} Ba + 6H_2O$ entsteht bei längerem Kochen der Säure mit kohlensaurem Barium; es krystallisirt in gelbrothen, wohlausgebildeten Prismen, die in Wasser leicht löslich sind.

¹⁾ Diese Berichte V, 855.

γ -Oxynitrobenzoësäure $C_6H_3(NO_2)(OH)COOH + H_2O$.

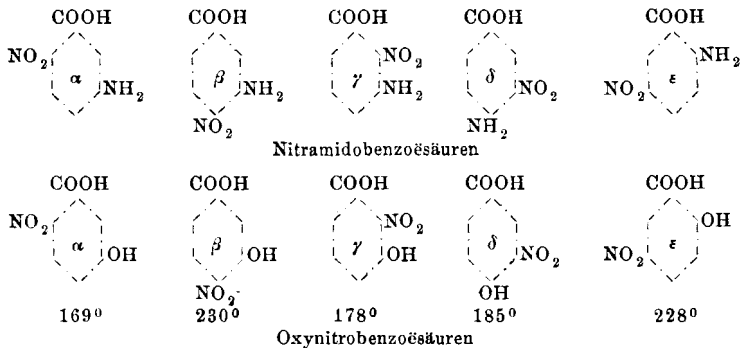
Ihre Darstellung wird aus der γ -Nitramidobenzoësäure ganz auf dieselbe Weise, wie die der vorbergehenden aus der α -Säure bewerkstelligt. Sie lässt sich leicht durch Umkrystallisiren aus Wasser, worin sie etwas schwerer löslich ist, als jene, reinigen und wird beim raschen Krystallisiren in länglich vierseitigen, gelblich weissen, bei 178° schmelzenden Blättchen erhalten; dagegen bildet sie beim langsamen Verdunsten der Lösung Tafeln und Prismen.

In Alkohol und Aether ist sie ebenso leicht löslich, wie die entsprechende α -Säure, und ihre wässrige Lösung wird auch, wie die jener, durch Eisenchlorid schwach rothbraun gefärbt.

Das Bariumsals $C_6H_3(NO_2)COO\}Ba + 1\frac{1}{2}H_2O$, durch Kochen der Säure mit kohlensaurem Barium erhalten, bildet rothbraune, in kaltem und heissem Wasser ziemlich leicht lösliche, rhombische Blättchen.

Bemerkenswerth ist noch, dass die γ -Oxynitrobenzoësäure und auch deren Salze denselben intensiv süssen Geschmack besitzen, wie die Orthonitrobenzoësäure.

Ich lasse am Schlusse dieser Notiz eine kurze Zusammenstellung der von mir aus den 3 isomeren Uramidobenzoësäuren erhaltenen 5 isomeren Oxynitrosäuren und Nitramidobenzoësäuren in graphischer Darstellung ihrer Strukturformeln folgen.



Ferner hebe ich noch hervor, dass durch Austausch der Gruppe NH_2 gegen H nunmehr alle vorstehenden Nitramidobenzoësäuren in Nitrobenzoësäuren übergeführt worden sind und dass die Resultate dieser Umwandlungen mit den Forderungen der Theorie in vollkommenem Einklange stehen; es wurden erhalten die Orthonitrobenzoësäure aus der α -Nitramidobenzoësäure und γ -Nitramidobenzoësäure, Metanitrobenzoësäure aus der δ -Nitramidobenzoësäure und ϵ -Nitramidobenzoësäure, Paranitrobenzoësäure aus der β -Nitramidobenzoësäure.