

137. Max Gruber: Ueber die Einwirkung von Salpetrigsäureanhydrid auf Protocatechusäure.

[Der kais. Akademie d. Wissenschaften vorgelegt am 9. Januar.]

(Im Auszuge mitgetheilt vom Verfasser.)

(Eingegangen am 17. März; verlesen in d. Sitzung v. Hrn. A. Pinner.)

In der Absicht, Nitroprodukte der Protocatechusäure, die bisher noch unbekannt sind, darzustellen, habe ich Salpetrigsäureanhydrid auf Protocatechusäure einwirken lassen. Es vollzog sich dabei aber eine viel tiefer gehende Reaction.

Die Protocatechusäure wurde in Aether gelöst (Portionen von 20—30 g in 200 ccm) und in die Lösung Salpetrigsäureanhydrid, das aus arseniger Säure und Salpetersäure von spec. Gew. 1.30 erzeugt wurde, eingeleitet. Die Einwirkung wurde durch Einstellen der Lösung in Eis gemässigt. Die Flüssigkeit färbt sich tiefdunkelroth und es entweicht ein farbloses Gas, das sich an der Luft röthet, ein Gemenge von Stickoxyd und Kohlensäure. Nach zwei Stunden wurde die Einleitung beendet und der Aether sogleich mit eiskaltem Wasser einmal ausgeschüttelt. Das Wasser färbt sich dabei roth und enthält nun mehrere Reactionsprodukte vollständig. Die wässrige Ausschüttelung und die ätherische Lösung wurden gesondert untersucht.

Die erstere wurde alsbald mit kohlensaurem Natron neutralisirt. Es entweichen Kohlensäure und rothe Dämpfe in Masse, wobei sich die Flüssigkeit mehr und mehr entfärbt, bis bei Eintritt der Neutralität die Farbe in ein tiefes Purpurroth umschlägt. Schon vor der völligen Neutralisation scheidet sich ein schwerer, weisser, pulverig-krySTALLINISCHER Niederschlag ab, der, wenn nicht völlig neutralisirt wird, nach dem Auswaschen mit Wasser schneeweiss und ganz rein ist. Ich bezeichne ihn vorläufig mit a.

Die Filtrate von diesem Niederschlage wurden neutralisirt. Bei mehrstündigem Stehen erfüllen sie sich mit metallisch glänzenden, gelben, sehr leichten Flitterchen, deren Menge durch Concentriren der Laugen noch etwas zunimmt. Getrocknet hat diese Substanz ein völlig metallisches Ansehen, an Musivgold erinnernd. Die Flitterchen verfilzen sich so innig, dass man sie nach dem Trocknen in zusammenhängenden Krusten und Häuten vom Filter nehmen kann, b.

Die Mutterlauge, die beim weiteren Eindampfen keine Krystalle mehr absetzt, wird mit Chlorbarium gefällt. Es entsteht ein reichlicher Niederschlag von kohlensaurem Baryt und einem organischen Barytsalze, dessen Säure durch die Analyse der freien Säure und des daraus erhaltenen Barytsalzes als Oxalsäure erkannt wurde.

Das Filtrat vom Barytniederschlage enthielt nun noch salpetersauren und salpetrigsaurigen Baryt, den Ueberschuss des zugesetzten Chlorbariums, Chlornatriums und jenen Nitrokörper, der bei der Neu-

tralisation die Purpurfärbung bedingt, seiner geringen Menge wegen jedoch nicht isolirbar war.

Die ätherische Lösung wurde der freiwilligen Verdunstung überlassen. Dabei scheidet sich zunächst eine gelbliche, krystallinische Masse von Nitroverbindungen c ab, zu der sich grössere, röthlich gelbe Krystalle gesellen.

Bei fortschreitender Concentration setzt sich ein geringer Rest der Masse c und eine grosse Menge jener grösseren Platten und Säulen ab, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wurden. Sie zeigten alle Eigenschaften der Pikrinsäure und wurden auch durch die Stickstoffbestimmung und eine Analyse des charakteristischen Kalisalzes sicher als solche erkannt.

In den Mutterlaugen von der Pikrinsäure, in der sich Gasentwicklung und erneute Bildung von Oxalsäure einstellt, waren nur noch geringe Mengen eines Nitrokörpers enthalten, der ebenfalls mit Kali eine prachtvolle Purpurfarbe zeigte und höchst wahrscheinlich identisch mit dem in der wässrigen Ausschüttelung enthaltenen ist, und welcher vielleicht das von Benedict¹⁾ dargestellte Mononitrobenzocatechin ist, mit dem es die Reaction mit Kalilauge und die Leichtlöslichkeit in Wasser theilt.

Das Interessanteste der erhaltenen Produkte ist der mit a bezeichnete Niederschlag.

Es ist ein in Wasser beinahe unlösliches Natronsalz, stickstofffrei und nicht mehr aromatisch; auf dem Platinblech erhitzt, verbrennt es mit caramelartigem Geruch. Schon bei 100° beginnt es sich zu zersetzen und muss daher über Schwefelsäure im luftverdünnten Raume getrocknet werden.

Bei der Analyse gab das reine Salz folgende Zahlen:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	18.20	18.38	18.27	—	—	—
H	3.40	3.19	3.10	—	—	—
Na	—	—	—	17.41	17.42	17.49.

Die freie Säure lässt sich aus diesem Salze nicht darstellen, indem sie bei dem Versuche der Zerlegung des Salzes durch eine stärkere Säure unter Kohlensäureabspaltung zerfällt. Auch ein anderes Salz konnte nicht erhalten werden, da bei der Neutralisation der wässrigen Ausschüttelung mit kohlensaurem Kali kein Niederschlag entsteht und andere Metallsalze oder Hydrate wegen der Anwesenheit der Oxalsäure in der wässrigen Lösung nicht anwendbar sind. Auch ein anderes Natronsalz ist nicht zu gewinnen, da das, wie sich zeigte,

¹⁾ Diese Berichte XI, 362.

saure Salz in überschüssiger Natronlauge unlöslich ist. Es bleibt also zur Aufklärung der Constitution dieser neuen Säure nur ein Weg, nämlich das Studium der merkwürdigen Zersetzung, die das Salz durch Erhitzen für sich oder durch Erwärmen mit Wasser erleidet.

Uebergiesst man nämlich das Natronsalz mit Wasser und erwärmt gelinde, so beginnt bei etwa 60° reichliche Kohlensäureentwicklung und das Natronsalz einer neuen Säure geht in Lösung.

Dieselbe Umsetzung erfolgt beim Erhitzen des Salzes für sich über 100°. Um sie aber vollständig zu machen, muss längere Zeit auf 200° erhitzt werden. Es entweichen Kohlensäure und Wasser, und der Rückstand löst sich dann leicht in Wasser.

Die Lösung wurde mit essigsaurem Bleioxyd gefällt, der Bleiniederschlag gewaschen, in Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Beim langsamen Verdunsten des Filtrates von Schwefelblei bei niederer Temperatur krystallisirt die Säure in spröden, glänzenden Säulchen und sternförmig gruppirten Nadeln, welche, einmal trocken, bei 100° unverändert bleiben. Sie enthalten kein Krystallwasser.

Ihre Analyse gab folgende Procentzahlen:

	I.	II.	III.
C	29.54	29.67	30.04
H	3.42	3.38	3.45.

Bei 155° C. schmelzen die Krystalle unter Kohlensäureentwicklung, und es tritt ein eigenthümlicher, an Rosinen erinnernder Geruch auf. Bei 180° wird die Entwicklung des Gases stürmisch, hört aber bald auf. Die rückständige, zähe, schwach gelbliche Flüssigkeit erstarrt sehr langsam, oft erst nach mehreren Tagen. Getrocknet ist dann das Produkt ein weisses, geruch- und geschmackloses Pulver, das bei 175° schmilzt, in kaltem Wasser unlöslich, beim Kochen damit langsam gelöst wird, wobei das Wasser saure Reaction annimmt. In Kalilauge löst es sich leicht beim Erwärmen. Dieselbe wird dabei neutralisirt.

Bei der Verbrennung wurden folgende Procentzahlen erhalten:

C	40.98	H	3.74.
---	-------	---	-------

Nach allen Eigenschaften und nach der Zusammensetzung ist diese Substanz also Glycolid, $C_4H_4O_4$,

C	41.37	H	3.44;
---	-------	---	-------

die Säure, aus der es entsteht Tartronsäure, $C_3H_4O_5$, welche

	verlangt	gefunden im Mittel ¹⁾
C	30.00	29.75
H	3.33	3.41.

¹⁾ Alkohol scheint kein indifferentes Lösungsmittel für Tartronsäure zu sein, auch scheint sie das Concentriren ihrer Lösungen bei höherer Temperatur nicht zu

Auch die aus letzterer Säure erhaltenen Salze bestätigen diese Zusammensetzung. Es wurde eine grössere Zahl derselben dargestellt.

Neutrales Barytsalz, erhalten durch Absättigen der freien Säure mit der berechneten Menge kohlen-sauren Baryts oder durch Fällen des Ammonsalzes mit Chlorbarium. Ein schweres, krystallinisches Pulver mit $\frac{1}{4}$ Molekül Krystallwasser.

$C_3H_2BaO_5 + \frac{1}{4}H_2O$		Gefunden			
		I.	II.		
	3.40	3.25	3.13.		
$C_3H_2BaO_5$		Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	14.12	14.39	—	—	—
H	0.78	0.84	—	—	—
Ba	53.72	—	53.71	53.55	53.77.

Dasselbe Salz mit 1 Molekül Krystallwasser wurde direct aus der Lösung des ursprünglichen Natronsalzes in Salpetersäure durch Fällen mit Barytwasser als voluminöses, weisses, amorphes Pulver erhalten.

$C_3H_2BaO_5 + H_2O$		Gefunden	
C	13.18	13.33	
H	1.46	1.40	
Ba	50.18	49.90	
H_2O	6.59	6.48.	

Bemerkenswerth ist, dass ein saures Barytsalz nur schwer zu erhalten ist, da beim Vermischen dafür berechneter Mengen kohlen-sauren Baryts und freier Säure sich fast ausschliesslich neutrales Salz bildet und freie Tartronsäure in Lösung bleibt.

Cadmiumsalz. Ein weisses, amorphes, in Wasser schwer lösliches Pulver.

$C_3H_2CdO_5$		Gefunden		
		I.	II.	III.
C	15.65	15.78	15.84	—
H	0.86	0.98	0.92	—
Cd	48.69	—	—	48.33.

Basisches Bleisalz. Krystallinischer, schwerer, weisser Niederschlag.

$C_3Hpb_3O_5 + H_2O$		Gefunden	
		I.	II.
H_2O	4.04	3.61	3.82.

vertragen. Wurde nämlich das Bleisalz der Tarttronsäure in Alkohol, statt in Wasser suspendirt und Schwefelwasserstoff eingeleitet, und das Filtrat auf dem Wasserbade eingengt, so zeigte die Säure durchaus nicht die oben beschriebenen Eigenschaften. Sie krystallisirte nur schwierig, zersetzte sich schon bei 100° und hatte überhaupt die grösste Aehnlichkeit mit der „Gummisäure“, die Reichardt (Ann. Chem. Pharm. 127, 297) bei der Zersetzung des Traubenzuckers mit Fehling'scher Lösung erhalten haben wollte und die Claus (Ann. Chem. Pharm. 147, 114) als unreine Tarttronsäure erkannt hat.

	$C_3H_3Pb_3O_5$	Gefunden	
		I.	II.
C	8.42	8.35	—
H	0.23	0.33	—
Pb	72.63	72.89	72.91.

Ebenso wurde ein neutrales Natronsalz, Kalksalz und Silbersalz dargestellt und analysirt.

Ueber den Zusammenhang, in dem das ursprüngliche Natronsalz zur Tartronsäure steht, geben die quantitativen Verhältnisse bei der Umsetzung Aufschluss. Die Menge der entweichenden Kohlensäure betrug beim Erwärmen des Salzes mit Wasser in Procenten:

CO_2	16.40	16.78.
--------	-------	--------

Ebenso gab die Substanz beim Erhitzen für sich auf $200^{\circ}C$. ab:

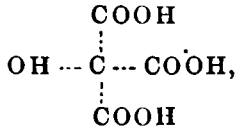
CO_2 16.22 pCt.

H_2O 21.48 pCt. 21.15 pCt. 21.29 pCt. 21.25 pCt.

Der Rückstand ist reines, neutrales tartronsaures Natron, wie die folgende Analyse zeigt:

	$C_2H_2Na_2O_5$	Gefunden	
		I.	II.
C	21.95	22.80	—
H	1.22	1.23	—
Na	28.04	—	27.81.

Aus allen diesen Zahlen ergibt sich, im Vereine mit den für die Zusammensetzung des ursprünglichen Natronsalzes Gefundenen, dass die Säure des letzteren Carboxytartronsäure,

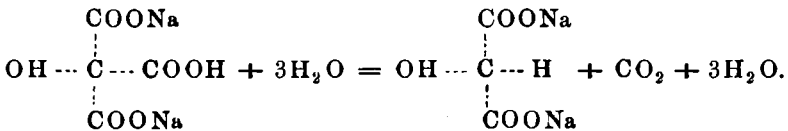


ist.

Das Natronsalz ist ein saueres Salz derselben.

	$C_3H_2Na_2O_7 + 3H_2O$	Gefunden im Mittel
C	18.32	18.28
H	3.05	3.23
Na	17.55	17.44
O	61.08	—
H_2O ¹⁾	20.61	21.29.

Die Gleichung für die Umwandlung in das lösliche Salz der Tartronsäure ist sehr einfach.



¹⁾ Zugleich mit der Kohlensäure beim Erhitzen des Salzes auf $200^{\circ}C$. bestimmt.

Diese verlangt für die Menge der entwickelten Kohlensäure ein Gewicht von 16.79 pCt. der angewandten Substanz. Gefunden wurde im Mittel 16.59 pCt.

Die Carboxytartronsäure ist beachtenswerth als ein der Fettreihe angehöriger Abkömmling einer aromatischen Substanz mit einem Kerne von 4 Kohlenstoffatomen; vermöge ihres hohen Sauerstoffgehaltes von 68.29 pCt. für die freie Säure, ebenso wegen der Unlöslichkeit ihres Natronsalzes. Ebenso merkwürdig ist das Entstehen dieses so labilen Körpers bei einer so tiefgreifenden Reaction, als welche sich die Einwirkung des Salpetrigsäureanhydrids auf Protocatechusäure darstellt¹⁾.

Eine sehr merkwürdige Substanz ist der Körper b.

Leider wurde er in so geringer Menge erhalten, dass seine ausreichende Untersuchung nicht möglich war. Wie schon gesagt, zeigt er starken Metallglanz und eine messinggelbe Farbe. Unter dem Mikroskop stellt er grünlichgelbe, durchsichtige Tafeln ohne metallisches Ansehen dar. Erhitzt, verpufft er heftig und hinterlässt kohlen-saures Natron. Er ist schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser. Die Lösung ist grünlich braun.

Auf 150° C. erhitzt, verliert die Verbindung ihr Krystallwasser.

	$C_6Na_2N_2O_8 + 2H_2O$	Gefunden
H ₂ O	11.61	11.80
	$C_6Na_2N_2O_8$	
C	26.27	26.25
H	—	Spuren
Na	16.78	16.52
N	10.22	10.69
O	46.73	—

Wie man sieht, wäre das die Formel eines Dinitrodioxychinonnatriums. Die freie Säure ist ungemein zersetzlich, leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether. Sie stellt grünlichgelbe, lange Nadeln dar. Wie gesagt, hatte ich so wenig Substanz zur Verfügung, dass ich keine weitere Untersuchung über die Natur dieses merkwürdigen Körpers anstellen konnte.

Die aus Aether krystallisirte, gelbliche Masse c wurde zunächst durch Auslesen von den beigemengten, grösseren Krystallen der Pikrinsäure möglichst befreit, dann in heissem Alkohol gelöst. Es zeigte

¹⁾ Ueber das Natronsalz der Carboxytartronsäure habe ich in einer vorläufigen Mittheilung an die kais. Akademie am 28. Februar 1878 bereits berichtet. Nach den bis dahin ermittelten Thatsachen hielt ich die Säure für Dicarboxyweinsäure, $C_6H_6O_{10}$, und die daraus entstandene Säure für Monocarboxyweinsäure, $C_5H_6O_8$, mit welcher Annahme die für das Natronsalz und für die zweite Säure gefundenen Zahlen sehr gut stimmten. Die Untersuchung der Salze der Tartronsäure führte dann zur richtigen Interpretation.

sich, dass sie hauptsächlich aus zwei Körpern bestand, die sich durch ihre Löslichkeit unterschieden. Es gelang leicht, zunächst den einen, in kaltem Alkohol sehr schwer löslichen Nitrokörper in reinem Zustande zu gewinnen. Es sind dünne, scheinbar rechteckige, schwach gelbliche Tafeln und Blättchen, die durch ihre Löslichkeitsverhältnisse, ihren Schmelzpunkt (114°), ihr Verhalten beim hohen Erhitzen, die Analyse, sowie durch die Darstellung und Analyse des höchst charakteristischen Barytsalzes sicher als α -Dinitrophenol erkannt wurden.

Schwieriger war die Reindarstellung jenes Körpers, der in dem in kaltem Alkohol leichter löslichen Antheile der Masse c enthalten war, namentlich deshalb, weil seine Quantität sehr klein war. Durch fractionirte Fällung aus alkoholischer Lösung mit Wasser gelang seine Reinigung nur allmählig und unvollständig. Besseren Erfolg gab wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Benzol, in welchem diese Verbindung leicht löslich ist, während sie sich beim Erkalten quantitativ ausscheidet. So erhalten, besteht dieselbe aus compacten, gelblichen Kryställchen, die sich leicht in heissem Wasser, kaltem und heissem Alkohol und Aether lösen. Aus der wässrigen Lösung scheiden sie sich in weissen, wolligen Nadeln aus. Sie schmelzen scharf bei 178° C. Die Analyse ergab:

		$C_6H_3(OH)(NO_2)COOH$	
C	45.96	42.27	— 45.90
H	2.73	2.85	— 2.73
N	—	—	7.98 7.65.

Das in Wasser sehr schwer lösliche, tiefrothe Barytsalz, verliert bei 200° erst sein Krystallwasser und wird dabei dunkelbraunroth, mit grünlichem Metallglanz.

Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

$C_6H_3(NO_2)$	O	}	Ba + H ₂ O	Gefunden
H ₂ O	COO			
	5.39			5.70.
$C_6H_3(NO_2)$	O	}	Ba	Gefunden
Ba	COO			
	43.08			42.84 43.18.

Wie man sieht, führen diese Zahlen zur Formel einer Mononitroxybenzoësäure. Die neue ist verschieden von allen besser gekannten Säuren dieser Zusammensetzung. Nur Griess¹⁾ erwähnt, aus Nitroamidodracylsäure durch Kochen mit Kalilauge eine Nitrooxydracylsäure erhalten zu haben, welche vielleicht mit der von mir dargestellten identisch ist. Er giebt aber nichts an, als den Schmelzpunkt zu 185° und beschreibt sie als weisse, wollige Nadeln, die schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich sind.

¹⁾ Diese Berichte V, 855.

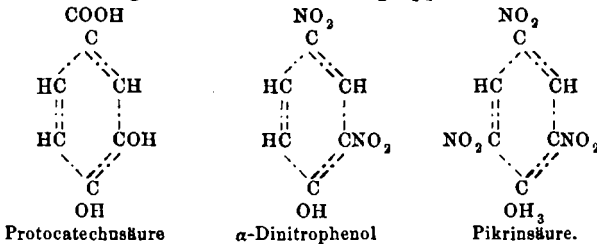
Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure erhielt ich die salzsaure Amidooxybenzoësäure in feinen, sternförmig gestellten Nadeln, die sich beim Trocknen schwach violett färben; und aus dieser die schwefelsaure Verbindung in mikroskopischen Nadelchen, die in Wasser und Alkohol nicht sehr leicht löslich sind. Ob meine Nitrooxybenzoësäure ein Derivat der Meta- oder Paraoxybenzoësäure ist, vermochte ich nicht direct zu entscheiden.

Die Reaction des Salpetrigsäureanhydrids auf Protocatechusäure ist, wie man sieht, eine sehr complicirte. Ich stelle hier alle erhaltenen Produkte und die Mengen, in denen sie aus 100 Theilen Protocatechusäure erhalten wurden, zusammen:

Oxalsäure	16.66 pCt.
Carboxytartronsäure	10.50 - ¹⁾
Das hypothetische	
Dinitrodioxychinon	0.60 - ¹⁾
Trinitrophenol	4.00 -
α -Dinitrophenol	3.50 -
Nitrooxybenzoësäure	1.00 -

Betrachten wir die erhaltenen Nitroprodukte, so sehen wir die merkwürdige Thatsache, dass mit Ausnahme der geringen Menge jenes zweifelhaften Dinitrodioxychinons und jenen Spuren Benzcatechin, die vielleicht als Mononitrobrenzcatechin einer weiteren Zersetzung entgangen sind, nur Nitroprodukte erhalten wurden, die nur noch eine Hydroxylgruppe enthalten. Die zwei Hydroxyle der Protocatechusäure müssen also ungleich fest gebunden sein; ja, das eine scheint lockerer gebunden, als die Carboxylgruppe, da eine Nitrooxybenzoësäure erhalten werden konnte.

Auch darüber scheinen die Producte Aufschluss zu geben, welches der Hydroxyle das lockerer gebundene ist. α -Dinitrophenol hat die Stellung 1 : 2 : 4 ²⁾, Pikrinsäure 1 : 2 : 4 : 6, d. h. beide haben dieselbe Stellung der substituirten Wasserstoffe wie die Protocatechusäure, und ein Blick auf die Constitutionsformeln lehrt, dass das Hydroxyl in der Metastellung das durch die Nitrogruppe substituirte ist.



¹⁾ Aus dem Natronsalze berechnet.

²⁾ H. Salkowsky. Diese Berichte VII, 372. Mit 1 ist das Hydroxyl bezeichnet.

Man darf wohl mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit annehmen, dass auch bei der Bildung der Nitrooxybenzoësäure die Substitution der Nitrogruppe am selben Orte stattgefunden habe, und dass also meine Nitrooxybenzoësäure eine Metanitroparaoxybenzoësäure sei.

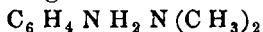
Wien, Universitätslaboratorium des Prof. v. Bartb.

138. C. Wurster: Ueber die Methyl-derivate des Paraphenylen-diamins.

[Aus dem chem. Laborat. der Akademie der Wissensch. zu München.]
(Eingegangen am 21. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das Reductionsprodukt des Nitrosodimethylanilins wurde zuerst von Schraube ¹⁾ untersucht und als Phenylendimethyldiamin beschrieben. Gleichzeitig stellte Weber ²⁾ das Paraamidodimethylanilin aus dem Nitrodimethylanilin dar, welches aller Wahrscheinlichkeit nach mit dem Phenylendimethyldiamin identisch ist. Wenn das in mancher Beziehung interessante Dimethylparaphenylen-diamin, welches mit Leichtigkeit in beliebiger Menge zu beschaffen ist bis jetzt noch nicht näher untersucht wurde, so liegt der Grund hiervon wohl hauptsächlich an den wenig erquicklichen Eigenschaften, welche diesem Körper von den Entdeckern zugeschrieben worden sind. Schraube sagt hierüber: „Nach dem Verdunsten des Aethers im Vacuum bleibt eine durchsichtige, feste Masse von röthlicher Farbe und krystallinischer Structur zurück, welche sehr bald sich zu zersetzen beginnt, wobei sie trübe wird und eine schwärzliche Färbung annimmt.“

Weber's Angaben sind noch weniger Vertrauen erweckend; er schreibt: „Durch Zersetzung des Chlorhydrats mit Natronlauge, Schütteln mit Aether u. s. w. wurde die Base als Oel erhalten. Destillirt, geht sie nahezu unverändert über und zwar zunächst als klare, farblose Flüssigkeit; diese bräunt sich indessen sehr rasch und wird zu einer schmierigen, dickflüssigen Masse. Unter diesen Umständen hat die Reindarstellung der Base ihre Schwierigkeiten, wie denn auch die Verbrennung nur annähernd zur Formel



stimmende Werthe lieferte.

In jüngster Zeit ³⁾ ist das Dimethylparaphenylen-diamin oder ein naher Abkömmling desselben auch für die Farbentechnik nutzbar gemacht worden.

¹⁾ Schraube, diese Berichte VIII, 619.

²⁾ Weber, diese Berichte VIII, 715 und X, 761.

³⁾ Badische Anilin und Sodafabrik. Diese Berichte XI, 1705.