

99. F. Beilstein und A. Kurbatow: Ueber Dinitrobenzoesäure.
(Eingegangen am 19. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei der Oxydation von α - sowie von β -Dinitronaphtalin mit verdünnter Salpetersäure bei 160° erhielten wir Dinitrobenzoesäure vom Schmelzpunkt 202° . Um zu bestimmen, mit welcher der bekannten Modificationen unsere Säure identisch war, stellten wir den Aethylester dar. Ein vergleichendes Studium der Eigenschaften ergab, dass sich bei unseren Versuchen die längst bekannte, gewöhnliche (symmetrische) *m*-Dinitrobenzoesäure gebildet hatte.

Die Darstellung des Aethylesters giebt ein bequemes Mittel ab um selbst kleine Mengen Dinitrobenzoesäure sofort zu erkennen. Man neutralisirt zu diesem Zweck die Säure mit Ammoniak, fällt mit Silberlösung und digerirt das Silbersalz mit Jodäthyl. Das überschüssige Jodäthyl wird abdestillirt und der Rückstand aus kochendem Alkohol umkrystallisirt.

Dinitrobenzoesäureäthylester, $C_7H_3(NO_2)_2O_2 \cdot C_2H_5$, bildet lange, glänzende, farblose Nadeln. Schmelzpunkt 91° . 100 Th. Alkohol (von 90 pCt.) lösen bei 13° 0.562 Th.

100. B. Vangel: Einwirkung wasserentziehender Mittel auf Säuren.

(Eingegangen am 25. Februar 1880.)

Ausgehend von der Thatsache, dass die Camphersäure unter der Einwirkung wasserentziehender Mittel nach Art der Oxalsäure zerfällt, veranlasste mich Hr. Ballo, auch andere Säuren in dieser Richtung zu untersuchen. Ich theile hiermit die bisher gewonnenen Resultate mit.

Es ist bekannt, dass manche mehrbasische Säuren oft schon beim blossen Erhitzen, immer aber bei der Behandlung mit wasserentziehenden Mitteln Kohlensäure, und oft auch Kohlenoxyd und Wasser liefern, während als Nebenprodukt ein Körper entsteht, dessen Zusammensetzung von jener der Säure abhängt. Es war nicht meine Absicht, die Natur dieser Reste zu studiren, als vielmehr die bekannten Thatsachen zu controlliren, und womöglich durch neue zu vervollständigen, um eventuell eine neue Methode zur Bestimmung der Basicität der Säuren zu begründen.

Die einwerthigen Säuren zerfallen, mit concentrirter Schwefelsäure oder syrupdicker Phosphorsäure erhitzt, entweder nicht, oder nur sehr schwierig. So fand ich, dass die Stearinsäure, mit Phosphorsäuresyrup erhitzt, weder Kohlenoxyd noch Kohlensäure abgab. Auch Benzoesäure verhielt sich gegen Phosphorsäure auf gleiche Art; mit con-

centrirter Schwefelsäure erhitzt, lieferte sie hingegen Kohlensäure, welcher sich im Verlaufe der Reaction, unter Verkohlung des Kolbeninhaltes, auch schweflige Säure beimengt.

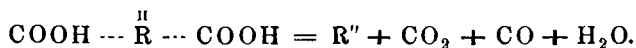
Zweiwerthige, einbasische Säuren liefern bei dieser Reaction entweder Kohlenoxyd oder Kohlensäure. Die Salicylsäure zerfällt bekanntlich schon, für sich allein erhitzt, in Phenol und Kohlensäure; beim Erhitzen derselben mit wasserentziehenden Substanzen war ein anderes Resultat nicht zu erwarten. Mit Phosphorsäure beginnt die Zersetzung schon bei 120°, bei 159° sublimirt ein Theil der unzersetzten Säure. Das Gas wird durch Kali vollständig absorbirt. Gegen Schwefelsäure verhält sich die Salicylsäure ebenso wie die Benzoësäure; Phenol tritt hierbei jedoch nicht auf, da es ohne Zweifel als eine Sulfophenolsäure zurückgehalten wird.

Die Milchsäure wurde schon von Pelouze mit Schwefelsäure zersetzt und dabei Kohlenoxyd erhalten. Gegen Phosphorsäure verhält sie sich ebenso. Die Zersetzung beginnt unter starkem Schäumen bei 120°. Die Analyse des nach einiger Zeit aufgefangenen Gases führte zu folgenden Resultaten:

	Volum	Barometer	Temperatur	Quecksilber- säule	Reducirtes Volum
Ursprüngliches Gas	24.5	754.8	17.5° C.	25.5	21.63
+ Kalikugel: keine Veränderung.					
+ Sauerstoff . .	37.25	754.8	17.5	12.75	33.49
Nach der Explosion	27.7	754.8	17.5	22.3	24.58
+ Kali	8.05	758.0	17.5	41.95	6.98.

Es waren demnach 17.74 Vol. Kohlenoxyd (= 80.1 pCt.) enthalten, das Uebrige war Luft.

Die zweibasischen Säuren zerfallen nach dem Schema:



So z. B. Oxalsäure, Camphersäure. Die Weinsteinssäure würden nach Dumas und Piria eine Ausnahme von dieser Regel bilden. Diese Forscher fanden, dass die Weinsäure, mit Schwefelsäure erhitzt, in 3 Vol. Kohlenoxyd, 1 Vol. Kohlensäure und 2 Vol. Schwefligsäure zerfällt. Ich habe diesen Versuch mit Phosphorsäure, anstatt Schwefelsäure, wiederholt und erhielt ein anderes Resultat. Die Zersetzung erfolgt zwischen 120 und 180°. Das zur Analyse verwendete Gas wurde bei 150° entnommen.

	Volum	Barometer	Quecksilber- stand	Temperatur	Reducirtes Volum
Ursprüngliches Gas	21.6	768.0	28.4	15.5	19.53
+ Kalikugel . .	11.15	763.5	38.85	16.5	9.82.

Der Rückstand erwies sich als reines Kohlenoxyd.

Das erhaltene Gas bestand demnach aus 9.71 Vol. Kohlensäure und 9.82 Vol. Kohlenoxyd. Verhältniss: 1 : 1.

Die Weinsäure macht also von der oben aufgestellten Regel keine Ausnahme.

Unter den dreierwerthigen Säuren ist nur das Verhalten der Citronensäure gegen wasserentziehende Mittel studirt worden. Dumas erhielt aus dieser Säure und Schwefelsäure reines Kohlenoxyd. Bei Wiederholung dieses Versuches erhielt ich ein anderes Resultat. Die Zersetzung beginnt unter starkem Schäumen und Verkohlung der Substanz bei 100°, später entwickelt sich auch schweflige Säure.

	Volum	Quecksilber- säule	Barometer	Temperatur	Reducirtes Volum
Ursprüngliches Gas	19.25	30.75	763.7	15.5	17.24
nach Behndl. mit MnO ₂					
+ Kali	10.25	39.75	-	-	9.07
+ Sauerstoff . .	24.4	25.6	-	-	22.02
Nach der Explosion .	22.5	27.5	-	-	20.14
+ Kali	18.3	31.7	-	-	16.38.

Das Gas enthielt also 8.17 Vol. Kohlensäure und 3.76 Vol. Kohlenoxyd, ein Verhältniss, welches sehr nahe an 2:1 steht.

Am glattesten verläuft die Zersetzung der Weinsäure mit Phosphorsäure. Sie beginnt bei 120° und ist bei 180° am heftigsten; zugleich destillirt eine Flüssigkeit über, welche leicht als Aceton erkannt wurde. Die Analyse des Gases ergab das folgende Resultat:

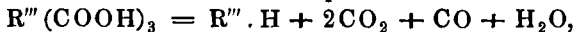
	Volum	Quecksilber- säule	Barometer	Temperatur	Reducirtes Volum
Ursprüngliches Gas	26.05	23.95	755.0	17.5	24.30
+ Kali	16.95	33.05	764.0	16.0	15.11
+ Sauerstoff . .	33.5	16.05	764.0	16.0	30.56
Nach der Explosion	30.9	19.1	764.0	16.0	28.39
+ Kali	26.4	23.6	768.0	15.5	24.03.

Das Gas bestand aus 9.19 Vol. Kohlensäure und 4.34 Vol. Kohlenoxyd; Verhältniss neuerdings nahezu wie 2:1.

Es unterliegt demnach keinem Zweifel, dass die Weinsäure beim Erhitzen mit wasserentziehenden Substanzen nach folgender Gleichung zerfällt:

$$C_3H_4(OH)(COOH)_3 = H_2O + 2CO_2 + CO + (CH_3)_2CO,$$

und die dreibasischen Säuren überhaupt:



wobei der Rest R'''H, sowie jener der zweibasischen Säuren R'', je nach ihrer Zusammensetzung und nach Art des wasserentziehenden Mittels, intact bleiben, oder weiter verändert werden.

Umstände haben die Fortsetzung dieser Arbeit verhindert; allein schon aus den bisher bekannten Thatsachen glaube ich annehmen zu dürfen, dass unter Einwirkung wasserentziehender Mittel die einbasischen Säuren Kohlensäure oder Kohlenoxyd, die zweibasischen

beide Gase im Verhältniss von 1:1, die dreibasischen aber ebenfalls beide Gase im Verhältniss von 1:2 liefern. Sollte dieses Gesetz durch weitere Erfahrungen eine Bestätigung finden, so wäre hiermit eine neue Methode zur Bestimmung der Basicität der Säuren gegeben.

Budapest, Laboratorium des Prof. Ballo.

101. A. Lehne: Ueber die Condensation von Benzhydrol und Naphtalin.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München.]
(Eingegangen am 26. Februar 1880.)

Nachdem durch die Untersuchungen von E. und O. Fischer ¹⁾ der sichere Nachweis geliefert, dass die Anilinfarbstoffe sich von zwei verschiedenen Kohlenwasserstoffen, dem Triphenylmethan und Tolyldiphenylmethan, ableiten, schien es von Interesse, ein Naphtyldiphenylmethan darzustellen, und an den entsprechenden Derivaten desselben zu studiren, ob und in welcher Weise die Naphtylgruppe auf die Farbstoffbildung verändernd einwirke. Im Folgenden erlaube ich mir die ersten Resultate der dahin zielenden Versuche, welche ich auf Veranlassung des Hrn. E. Fischer unternahm, mitzutheilen.

Um zu dem gewünschten Naphtyldiphenylmethan zu gelangen, erschien es im Hinblick auf die Schrank-Hemilian'sche Synthese des Triphenylmethans aus Benzhydrol und Benzol ²⁾ am geeignetsten, entweder Naphtylphenylcarbinol und Benzol oder Benzhydrol und Naphtalin zu condensiren. Nach meinen Erfahrungen führt nur die letztere Methode zu einem Produkt, dessen Eigenschaften es als Naphtyldiphenylmethan erscheinen lassen.

10 Theile reines Benzhydrol werden mit 15 Theilen Naphtalin und 15 Theilen Phosphorsäureanhydrid im Oelbade 4—5 Stunden lang auf 140—145° erhitzt. Die braungefärbte Reactionsmasse erstarrt nach kurzer Zeit; sie wird wiederholt mit Wasser ausgekocht und in Aether gelöst. Man trocknet mit Chlorcalcium, destillirt den Aether ab und fractionirt über freiem Feuer. Ueber der Thermometergrenze geht ein hellgelbes Oel über, welches zum Theil sofort erstarrt und sich durch Behandeln mit Ligroin oder Eisessig in eine weisse Krystallmasse umwandelt. Die Substanz wurde zweimal aus Aether umkrystallisirt, und einige Stunden bei 120° getrocknet; die Analyse ergab:

	Berechnet für $C_{23}H_{18}$	Gefunden	
C	93.87	93.80	93.61
H	6.13	6.18	6.15.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 194, 242.

²⁾ Diese Berichte VII, 1203.