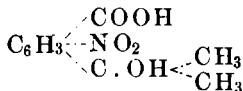
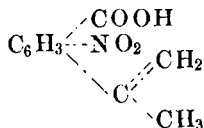


auf die Nitrocuminsäure anzuwenden, würde man eine Nitrooxypropylbenzoësäure,



erhalten, die durch Wasseraustritt in eine Nitropropenylbenzoësäure,



leicht übergehen sollte, von welcher man durch geeignete Reaktionen Derivate aus der Indigoreihe zu erhalten hoffen konnte.

Die Versuche haben soweit sie bereits ausgeführt sind, dieses in Allem bestätigt. Ich habe diese zwei betreffenden Säuren bekommen und bei der trockenen Destillation der Nitropropylbenzoësäure mit Kalk wird sogar das Indol gebildet.

Ich will diesen Gegenstand weiter verfolgen und übrigens auch die Reduktionsprodukte der erwähnten Säuren und daraus hergeleiteten Verbindungen in diese Untersuchung hineinziehen, theile aber schon die bisher gewonnenen Resultate mit.

Nitrocuminsäure.

Diese Säure ist schon vorher von Cahours u. A. durch Kochen der Cuminsäure mit rauchender Salpetersäure dargestellt worden. Da indessen die Cuminsäure durchaus nicht in grösseren Mengen aus Cuminol leicht darstellbar ist, habe ich das Cuminol nitriert und dann das erhaltene Nitrocuminol zu entsprechender Säure oxydirt, welches Verfahren sowohl leicht auszuführen ist, als auch ein sehr reines Produkt in guter Ausbeute giebt. Beim Nitriren des Cuminols nach den Vorschriften, die ich schon gegeben habe¹⁾, erhielt ich von 100 g 112 g reines, umkrystallisirtes Nitrocuminol, somit 86 pCt. von der theoretischen Ausbeute²⁾. Das Nitrocuminol wird am besten mit der berechneten Menge Chromsäure in Eisessig gelöst oxydirt. Nach Kochen bis zur Grünfärbung wird mit Wasser gefällt und die Säure durch Filtriren, Auflösen in Kalilauge, erneute Ausfällung und Krystallisation aus Alkohol gereinigt. Die so bereitete Säure zeigt dieselben Eigenschaften als das durch Nitriren der Cuminsäure dargestellte Präparat. Der Schmelzpunkt liegt bei 157—158° C.

¹⁾ Diese Berichte XV, 166.

²⁾ Es ist von grossem Gewichte, dass das aus der Nitirungsflüssigkeit ausgefallte Nitroprodukt schleunig von der Mutterlauge befreit wird, sonst tritt Oxydation ein und die Ausbeute wird bei weitem nicht so gut wie die hier angegebene.

Nitrooxypropylbenzoësäure

wurde auf dieselbe Weise bereitet, wie R. Meyer¹⁾ die Oxypropylbenzoësäure aus der Cuminsäure darstellte. 1 Theil Nitrocuminsäure wurde in 20 Theilen Natronlauge (1.25 spec. Gewicht) gelöst, die Lösung auf dem Wasserbade unter Zusatz von einer concentrirten Lösung Kaliumpermanganat erwärmt, bis die rothe Färbung nicht mehr in's Grüne übergang. Als die Lösung während einer Stunde ohne neuen Zusatz von Chamäleonlösung violett blieb, wurde mit einigen Tropfen Alkohol entfärbt und von ausgeschiedenem Mangansuperoxyd filtrirt. Die Lösung wurde dann mit Salzsäure in der Kälte unter Vermeiden von Erwärmung und grösserem Ueberschuss der Säure gefällt. Der Chlorwasserstoff zersetzt nämlich die Oxysäure in der Wärme unter Bildung von Nitropropenylbenzoësäure. Die ausgefällte Säure, die gewöhnlich hübsch krystallinisch ist, wurde abfiltrirt und aus kochendem Wasser umkrystallisirt. Sollte die Säure zu niedrig schmelzen, so muss sie einer erneuten Oxydation unterworfen werden. Weil sie auch in kaltem Wasser beträchtlich löslich ist, wurden alle Mutterlaugen einige Male mit Aether ausgeschüttelt. Der Rückstand von der Aetherlösung enthält gewöhnlich eine sehr reine Säure. Am vortheilhaftesten führt man die Oxydation in kleineren Portionen von circa 5 g aus.

Bemerkungswerth ist, dass immer eine viel grössere Menge Kaliumpermanganat als die berechnete zu der Oxydation verbraucht wird (auf 1 Theil Nitrocuminsäure circa 3.5 Theile Kaliumpermanganat). Die Nitrosäure scheint übrigens schwieriger oxydirbar als die nicht nitrirte Säure zu sein, da sie nicht die Mangansäure zu Mangansuperoxyd zu reduciren vermag, was bei der Cuminsäure der Fall ist.

Angestellte Versuche haben übrigens gezeigt, dass die vorhergehende Oxydation mit der Chromsäure zu Nitrocuminsäure überhaupt unnöthig ist. Die Ausbeute von Oxysäure wird in der That völlig ebenso gut, ja sogar besser, wenn man das Nitrocuminol direkt mit Chamäleon, wie eben beschrieben, oxydirt. Auf diese Weise habe ich von 100 g Nitrocuminol 36 g Nitrooxypropylbenzoësäure erhalten.

Die Nitrooxypropylbenzoësäure krystallisirt aus heissem Wasser in zolllangen, spröden, durchsichtigen, farblosen Nadeln, die in reinem Zustande bei 190—191° C. schmelzen. Sie ist in heissem Wasser verhältnissmässig leicht, in kaltem schwer, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich. Eine alkalische Lösung der Säure ist gelb. Wird die Säure der Einwirkung des Sonnenlichtes ausgesetzt, so wird sie dunkelgelb bis braun gefärbt — ein Verhalten, das auch Nitrocuminol, Nitrocuminsäure und Nitropropenylbenzoësäure zeigen.

¹⁾ Diese Berichte XI, 1283.

	Berechnet	Gefunden	
C ₁₀	53.33	53.36	53.25 pCt.
H ₁₁	4.89	—	5.04 »
N	6.22	—	6.73 »
O ₅	35.56	—	— »
	100.00.		

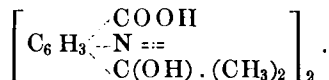
Das Ammoniumsalsz krystallisirt aus einer sich abkühlenden Lösung in weissen, concentrisch gruppirten Nadeln, die äusserst leicht löslich in siedend heissem Wasser sind.

Das ⁵Silbersalsz krystallisirt bei Wasserbadwärme in Nadeln. Setzt sich aber das Salz bei niedriger Temperatur ab, so krystallisirt es in wohl ausgebildeten Prismen oder rhombischen Tafeln, die in kaltem Wasser schwer, in warmem leichter löslich sind. Es ist gegen die Einwirkung des Lichtes sehr unempfindlich.

Der Aethyläther, C₆H₅.C₃H₇O.N.O₂.COOC₂H₅, wird am besten durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in eine alkoholische Lösung der Nitrooxypropylbenzoësäure gewonnen. Die Lösung wird zur Trockne im Wasserbade verdampft, der Rückstand mit verdünnter Kalilauge ausgezogen, um noch vorhandene Säure zu entfernen und das Produkt aus kochendem Ligroïn umkrystallisirt. Die Verbindung krystallisirt in farblosen, glänzenden, schön ausgebildeten, rhombischen Tafeln, die bei 96° C. schmelzen. Sie ist in Alkohol, Aether, Benzol und den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln ausser Ligroïn äusserst leicht löslich. Bei der Behandlung des Reaktionsprodukts mit Kalilauge wird unveränderte Nitrooxypropylbenzoësäure gelöst, welches desto unerwarteter ist, als die Säure bei der Behandlung mit warmer Salzsäure leicht in Nitropropenylbenzoësäure übergeht und R. Meyer durch die Behandlung der alkoholischen Lösung der Oxypropylbenzoësäure mit Chlorwasserstoff nicht den Aether dieser Säure, sondern den Propenylbenzoësäureäthyläther erhielt.

	Berechnet	Gefunden
C	56.92	56.73 pCt.
H	5.93	6.15 »

Azooxypropylbenzoësäure,



Das Natriumsalsz, (C₁₀H₁₀NO₃Na)₂ + 10H₂O, wird erhalten, wenn die Nitrooxypropylbenzoësäure mit Wasser und Natriumamalgam behandelt wird, bis die Lösung eine tiefrothe Farbe angenommen hat. Nach Erwärmen und Filtriren der Lösung krystallisirt das Salz aus der im Wasserbade concentrirten Lösung beim Erkalten in grossen,

dünnen, rektangulären Tafeln von einer brillanten, rothen Farbe und starkem Glanz heraus. Nach einigen Umkrystallisationen aus Wasser ist es schon völlig rein. Beim Liegen im Exsiccator verwittert es schnell unter starkem Decrepitiren, indem die Farbe von roth bis hellgelb übergeht. Es verliert alles Krystallwasser bei 110° C.

	Berechnet	Gefunden
10 H ₂ O	29.51	29.61 pCt.
	H ₂ O-freies Salz	
C	55.81	56.05 »
H	4.65	5.07 »
N	6.51	— »
Na	10.70	10.91 »
O	22.33	— »
	<hr/>	
	100.00.	

Die freie Säure kann aus dem Natriumsalze durch Zusatz von Salzsäure dargestellt werden. Wenn die Krystalle mit Salzsäure gekocht werden, geht die rothe Farbe ins Goldgelbe über, ohne dass die Krystalle gelöst oder übrigens verändert werden. Die so erhaltenen, gelben Blätter sind in den meisten gewöhnlichen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Aether, Benzol, fast unlöslich, in kochendem Eisessig lösen sie sich am besten, aber doch äusserst schwer. Die Säure schmilzt nur unter Verkohlung bei sehr hoher Temperatur. Auffallend ist, dass sie Kochen auch mit starker Salzsäure verträgt, unter welchen Verhältnissen die entsprechende Nitrooxypropylbenzoësäure sehr leicht unter Verlust von Wasser umgewandelt wird. Zufolge ihrer Schwerlöslichkeit ist sie schwierig zu reinigen. Eine Analyse, mit aus Eisessig krystallisirtem, doch noch nicht ganz reinem Präparat ausgeführt, ergab folgende Zahlen, die freilich nicht gut stimmen, aber doch für die Zusammensetzung ganz entscheidend sind:

	Berechnet	Gefunden
C	62.17	61.32 pCt.
H	5.70	6.22 »

Nitropropenylbenzoësäure.

Wenn die Nitrooxypropylbenzoësäure mit Salzsäure (specifisches Gewicht 1.10) längere Zeit gekocht wird, geht sie in eine in kochendem Wasser sehr schwer lösliche Säure über. Nach vollständiger Umwandlung wird die Lösung abgekühlt und die abgeschiedene Säure durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt. Dieselbe Reaction geht auch vor sich, wenn die Nitrooxypropylbenzoësäure bei gewöhnlicher Temperatur in concentrirter Schwefelsäure gelöst wird, in welcher sie ziemlich leicht löslich ist. Sobald Wasser zugesetzt wird, fällt die

neue Säure als eine rein weisse Fällung aus und wird durch Auflösen in Kalilauge, Ausfällen mit Salzsäure und nachherige Umkrystallisation aus Alkohol gereinigt.

Die Nitropropenylbenzoësäure krystallisirt aus Alkohol in spröden, kurzen, farblosen Nadeln, die bei 154—155° C. schmelzen. Sie ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in siedendem sehr schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich. Sie wird auch leicht von concentrirter Schwefelsäure gelöst und die Lösung kann sehr hoch erhitzt werden, ohne Umwandlung zu leiden. Chlor und Brom werden direkt addirt in Schwefelkohlenstoff- oder Chloroformlösung.

	Berechnet für $C_{10}H_9NO_4$	I.	II.
C	57.97	57.92	57.43 pCt.
H	4.53	5.08	4.41 »

Analyse I ist mit Säure, dargestellt mit Salzsäure, II mit Schwefelsäure ausgeführt.

Das Ammoniumsalz krystallisirt aus wässriger Lösung in äusserst feinen Nadeln und ist in Wasser leicht löslich.

Das Silbersalz krystallisirt aus siedend heissem Wasser in feinen, weissen Nadeln.

Die Methyl- und Aethyläther sind beide Oele, die bisher nicht zur Krystallisation gebracht werden konnten.

Trockne Destillation der Nitropropenylbenzoësäure mit Kalk.

1 Theil Nitropropenylbenzoësäure wurde mit circa 7 Theilen Kalk zusammengerieben und die Mischung in ein Glasrohr eingeführt, welches dann zu starkem Rothglühen erhitzt wurde. Das Destillat, das aus einem stark nach Indol riechenden Theer bestand, wurde mit verdünnter Salzsäure versetzt und der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen. Die übertriebene Mischung von Wasser und einem schwach gelbgefärbten Oele wurde dann mit Ligroïn ausgeschüttelt und die Ligroïnlösung mit einer Benzollösung von Pikrinsäure gemengt, die einen schönen, rothen Niederschlag bewirkte von demselben Aussehen und Eigenschaften, wie das von Baeyer beschriebene Pikrinsäureindol. Der Niederschlag wurde dann mit Ligroïn und kaltem Benzol ausgewaschen und aus warmem Benzol umkrystallisirt, woraus die Verbindung in schönen, braunrothen Nadeln sich ausschied. Aus der Pikrinsäureverbindung wurde durch Erwärmen mit ammonhaltigem Wasser ein Oel freigemacht, das beim Erkalten in glänzenden Blättern erstarrt und einen starken Indolgeruch besitzt. Wird die Flüssigkeit mit Ligroïn ausgeschüttelt, so löst sich der Körper darin und krystallisirt beim Verdampfen des Ligroïns in weissen, glänzenden Blät-

tern, die bei 52° C. schmelzen und alle Eigenschaften des Indols zeigen: sie verflüssigen sich beim Berühren mit Aetherdämpfen, färben einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan roth und geben mit salpetriger Säure einen gelbrothen Niederschlag. Unter solchen Verhältnissen ist wohl nicht daran zu zweifeln, dass hier in der That Indol vorliegt. Ich habe es darum nicht für nöthig gehalten, eine grössere Portion werthvollen Materials aufzuopfern, um für die Analyse hinlängliches Material zu erhalten, besonders da die Ausbeute sehr gering ist. Die Reaktion verläuft wohl nach folgender Gleichung:



Upsala, Universitätslaboratorium, Oktober 1882.

470. Leo Liebermann: Nachweis der schwefligen Säure im Wein.

(Eingegangen am 18. August.)

Von einer längeren Reise zurückgekehrt, bin ich erst heute in der Lage, auf eine Notiz zu reflektiren, die während meiner Abwesenheit erschienen ist und Hr. Dr. Vincens Wartha, Professor am Polytechnicum in Budapest, zum Verfasser hat¹⁾. Ich würde mich mit derselben weiter schwerlich befasst haben, wenn sie mir nicht willkommene Gelegenheit böte, auf den Gegenstand selbst, Nachweis der schwefligen Säure, nochmals zurückzukommen und Einiges etwas ausführlicher zu besprechen, als es bisher geschehen ist.

Ich constatire zunächst, dass Hr. Dr. V. Wartha dem Kern der Angelegenheit, dass es nämlich Weine giebt, deren Destillate, wiewohl absolut frei von schwefliger Säure, mit Silbernitrat weisse Niederschläge geben, behutsam aus dem Wege geht. — Er ignorirt auch vollkommen die Arbeit von B. Haas²⁾, die das doch schlagend beweist. Haas hat, um vollkommen sicher zu gehen, d. h. um ganz gewiss zu sein, dass seinem Weine keine schweflige Säure zugesetzt wurde, zur Destillation unter anderen einen Wein verwendet, der aus Rieslingtrauben in der Anstalt selbst bereitet wurde, und folgert aus den Ergebnissen seiner Untersuchung, dass auch ein deutlicher Niederschlag nicht zu dem Schlusse berechtigt, dass der Wein schweflige Säure enthalte. Auch ich habe in meiner Notiz über den Nachweis schwefliger Säure hervorgehoben, dass es häufig unmöglich ist, selbst mit den empfindlichsten Reagentien auf schweflige Säure, (z. B. die

¹⁾ Diese Berichte XV, 1398.

²⁾ Diese Berichte XV, 154.