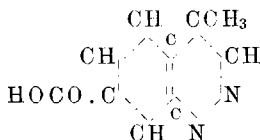


184. Oskar Widman: Ueber die Einwirkung von salpetriger Säure auf die Amidooxypropyl- und die Amidopropenylbenzoësäure.

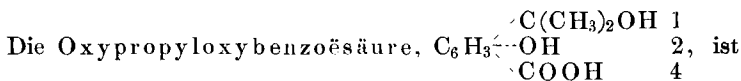
(Eingegangen am 28. März.)

In vorhergehenden Mittheilungen¹⁾ habe ich die Nitro-(resp. Amido-, Acetamido- u. s. w.) Derivate von den Oxypropyl- und Propenylbenzoësäuren, die die Nitrogruppe in Metastellung zu der Carboxylgruppe d. h. in Orthostellung zu der Oxypropyl- resp. Propenylgruppe enthalten, beschrieben. Jetzt habe ich auch die correspondirenden Oxyderivate in die Untersuchung gezogen und in solcher Absicht die beiden Amidoderivate mit salpetriger Säure in Wasserlösung behandelt. Es hat sich gezeigt, dass nur die Amidooxypropylbenzoësäure sich dabei normal verhält, dass aber die Amidopropenylbenzoësäure sich grösstentheils in eine Methylcinnolincarbonsäure



umsetzt.

Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Amidooxypropylbenzoësäure. Die Amidooxypropylbenzoësäure wurde in stark verdünnter Kalilauge gelöst und die Lösung mit der äquivalenten Menge ($\frac{1}{2}$ Theil) Kaliumnitrit versetzt. Wenn die Mischung dann mit Essigsäure oder Salzsäure sauer gemacht wird, beginnt schon bei gewöhnlicher Temperatur Gasentwicklung und wird lebhaft bei Erwärmung auf 100°C . Nach beendeter Reaktion krystallisirt bei eintretender Abkühlung der gelbbraunen Lösung die gebildete Oxyssäure in gelben Blättchen oder platten Nadeln. Zur Reinigung wird sie in kochendem Wasser gelöst und die Wasserlösung mit Thierkohle gekocht.



in Aether ziemlich leicht, in Alkohol sehr leicht, in kaltem Wasser sehr schwer, in kochendem viel leichter löslich und krystallisirt aus diesem Lösungsmittel in stark glänzenden, farblosen, platten Nadeln oder Blättern, die bei 173°C . schmelzen. Ihre wässrige Lösung wird von Eisenchlorid dunkelbraun gefärbt.

¹⁾ Diese Berichte XV, 2547 und XVI, 2567.

	Berechnet	Gefunden
C ₁₀	61.22	61.68 pCt.
H ₁₂	6.12	6.54 »
O ₄	32.66	— »
	<hr/> 100.00	

Beim Kochen mit Salzsäure scheint die Oxypropyloxybenzoësäure keine Veränderung zu erleiden, da nach längerem Kochen der Körper den unveränderten Schmelzpunkt zeigte. In concentrirter Schwefelsäure wird er leicht gelöst ohne Erwärmung und ohne Färbung. Beim Zusatze von Wasser fällt eine Substanz aus in weissen, schleimigen Flocken, die in Folge ihrer Eigenschaften nicht zu weiterer Bearbeitung einlud. Die Säure scheint somit nicht in Propenyloxybenzoësäure übergeführt werden zu können, was um so bemerkenswerther ist, da die entsprechende Oxypropylbenzoësäure selbst nebst ihren Amido- und Nitroderivaten mehr oder weniger leicht in entsprechende Propenyl-derivate übergeht.

In der That tritt das verschiedene Vermögen verschiedener Gruppen, eine in der Orthostellung befindliche Oxypropylgruppe zu schützen, hier deutlich hervor. Diese Umwandlung in Propenyl-derivat tritt ein: bei der Oxypropylbenzoësäure schon beim Zusatze von verdünnter Salzsäure zu einer warmen, verdünnten Lösung der Säure und ebenso bei dem Erhitzen des Silbersalzes mit Jodäthyl; bei der Nitrooxypropylbenzoësäure aber nur bei dem Kochen der Säure mit Salzsäure, indem sie sowohl Erhitzen mit Essigsäureanhydrid als Aetherisirung durch Kochen von einer mit Salzsäuregas gesättigten Alkohollösung erträgt, ohne dass die Oxypropylgruppe zersetzt wird. Die Oxypropyloxybenzoësäure wird schliesslich nicht einmal beim Kochen mit Salzsäure verändert. Sowohl Nitro- als Oxygruppen wirken somit auf eine in der Orthostellung stehende Propylgruppe schützend ein, und zwar die Oxygruppe in weit höherem Grade als die Nitrogruppe.

Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Amidopropenylbenzoësäure. 2 g Amidopropenylbenzoësäurehydrochlorat wurde in kaltem Wasser gelöst und mit einer Lösung von 0.9 g Kaliumnitrit versetzt. Hierbei fiel sofort ein gelber Niederschlag, aus kleinen Nadeln bestehend, aus. Eine nicht heftige Gasentwicklung trat schon bei gewöhnlicher Temperatur ein. Das Gemenge wurde erwärmt, um die Gasentwicklung zu beendigen; ehe aber die Temperatur auf 70° C. gestiegen war, hatte sie ganz aufgehört, ohne dass das, was anfangs ausgefallen war, gelöst oder auf andere sichtbare Weise verändert worden war. Der ausgefallte Körper, der in Wasser sehr schwer löslich war, wurde dreimal mit viel Wasser ausgekocht, um etwa anwesende, in Wasser lösliche Nebenprodukte zu entfernen

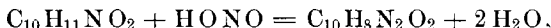
(siehe unten). Dann wurde er aus kochendem Alkohol krystallisirt, woraus er bei der Abkühlung sofort in gelbbraunen, äusserst kleinen Nadeln ausfiel. Die Mutterlange war rothbraun. Bei erneuter Krystallisation aus Alkohol wurden nicht Nadeln, sondern kleine, gelbe, rhomboëderähnliche Krystalle erhalten. Die Mutterlange war nun gelb.

Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{10}H_8N_2O_2$:

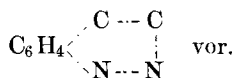
	Berechnet	Gefunden
C	63.82	63.97 pCt.
H	4.26	4.97 »
N	14.89	14.89 »

Die Methyleinnolincarbonsäure krystallisirt bei freiwilligem Verdunsten einer Alkohollösung in wohl ausgebildeten, kleinen Tafeln mit schief abgeschnittenen Kanten oder in dicken, rhomboëdergleichen Krystallen, die bei etwa $230^{\circ}C$. unter theilweiser Zersetzung zu einer dunkel rothvioletten Flüssigkeit schmelzen. Sie ist in kaltem Wasser unlöslich, in warmem sehr schwer löslich und scheidet sich daraus beim Erkalten in feinen Nadeln wieder ab. Auch in kochendem Alkohol löst sie sich schwer, in Eisessig aber und sogar in 50 procentiger Essigsäure beim Kochen ziemlich leicht. Sie ist sowohl in Säuren als in Basen löslich. In verdünnter Schwefelsäure und gewöhnlicher Salzsäure löst sie sich sehr leicht. Die Salze sind leicht löslich, das Sulfat scheint nicht zu krystallisiren. Die Lösungen sind gewöhnlich rothviolett gefärbt, was doch vielleicht von irgend einer in geringer Menge anwesenden Verunreinigung abhängt, von welcher auch die gelbe Farbe möglicherweise herrührt. Der Theil, welcher bei der Reinigung des Körpers durch Auskochen mit Wasser in die wässrige Lösung gegangen war, und welcher beim Erkalten sich abschied, war nämlich in Säuren ohne violette Färbung löslich.

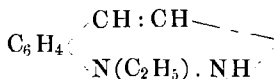
Die Verbindung ist aus der Amidopropenylbenzoësäure nach folgender Gleichung gebildet:



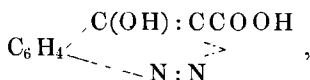
oder besser: aus der im ersten Augenblicke gebildeter Diazopropenylbenzoësäure ist sie durch Verlust von 1 Molekül Wasser entstanden. Dass die abnorme Reaction von der Gegenwart einer ungesättigten Seitenkette in Orthostellung und der schon mehrmals erkannten Neigung zur Bildung von sechsgliedrigen Ringen abhängt, leidet wohl keinen Zweifel. Hier liegt somit ein drittes Beispiel von Ringen mit 4 Kohlenstoff- und 2 Stickstoffatomen in Orthostellung, d. h. dem Kerne



E. Fischer und H. Kuzel¹⁾ erhielten nämlich aus der Nitroso-äthylorthoamidozimmtsäure eine Verbindung, die sie »Chinazol« benannten, dessen Constitution zwar nicht völlig aufgeklärt worden ist, die aber mit der Formel

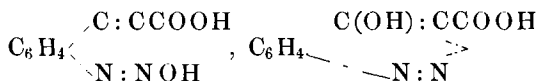


vorläufig bezeichnet werden kann, und weiter hat V. von Richter²⁾ aus der Orthoamidophenylpropionssäure durch Einwirkung von salpetriger Säure eine Oxy-cinnolincarbonsäure,

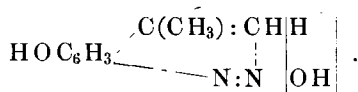


resp. Oxy-cinnolin erhalten.

Die letzte Bildungsweise ist mit derjenigen der eben beschriebenen Verbindung gleichartig. Einen wesentlichen Unterschied giebt es jedoch. Im ersten Falle enthält die Seitenkette eine dreifache Bindung, die nur eine molekulare Umlagerung, eine Wanderung von dem Hydroxyl der Diazogruppe für die Bildung des Cinnolinderivates erforderlich macht:



In dem anderen Falle dagegen, wo die Seitenkette nur eine doppelte Bindung enthält, muss eine wirkliche Anhydridbildung stattgefunden haben, die am einfachsten sich auf diese Weise formuliren lässt:



In der That sind die Voraussetzungen für einen abnormen Verlauf der Diazoreaktion bei der Amidophenylpropionssäure viel grösser, als bei der Amidopropenylbenzoesäure. Eine Bildung von einem Cinnolinderivate im letzteren Falle ist um so auffallender, weil, wie E. Fischer³⁾ gezeigt hat, die analog constituirte Orthodiazozimmtsäure,



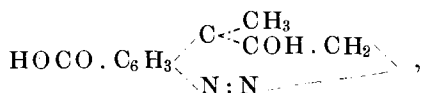
sich völlig normal verhält und beim Kochen mit Wasser in die entsprechende Orthocumarsäure übergeht.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 652.

²⁾ Diese Berichte XVI, 677.

³⁾ Diese Berichte XIV, 478.

Indessen könnte man sich denken, dass die Cinnolinbildung aus der Diazopropenylbenzoësäure auf die Weise verlaufe, dass zuerst die Doppelbindung aufgehoben wird und die Hydroxylgruppe sich zu dem einen Kohlenstoffatom addirt, während der andere mit Stickstoff zu einer Verbindung,



zusammenträte, und dass dann diese Verbindung, wie zu erwarten, äusserst leicht Wasser verliert, so dass die Doppelverbindung wieder hergestellt und die stabile Gleichgewichtslage mit drei doppelten Bindungen bewirkt wird.

Eine Stütze für diese Annahme könnte man darin finden, dass, wie oben erwähnt, das Reaktionsprodukt zuerst in kleinen Nadeln aus kochendem Alkohol, bei erneuter Krystallisation aber aus demselben Lösungsmittel in rhomboëdergleichen Krystallen sich abschied. Um wo möglich diese Frage experimentell zu beantworten, habe ich folgenden Versuch angestellt, um die hypothetisch intermediäre Verbindung zu isoliren.

Das Hydrochlorat der Amidopropenylbenzoësäure wurde in Wasser gelöst und wie vorher mit einer äquivalenten Menge Kaliumnitrit versetzt, wobei das Cinnolinderivat sofort ausfiel. Die Mischung wurde schwach, nicht einmal auf 50° C. erwärmt, der Niederschlag unmittelbar abfiltrirt und mit kaltem Wasser gewaschen, bis das Waschwasser keine Reaktion mehr für Silbersalz gab. Dann wurde die Substanz im Vacuum über concentrirter Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid bis zum constantem Gewichte getrocknet. Sie ist äusserst hygroskopisch. Eine Probe von 0.2 g nahm in einer nicht gut anschliessenden Exsiccatorglocke über Phosphorsäureanhydrid in Kurzem 0.007 g Wasser auf. Der so erhaltene Körper wurde analysirt und scheint Methylcinnolincarbonsäure zu sein.

	Berechnet für		Gefunden
	$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3$	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$	
C	58.25	63.82	64.12 pCt.
H	4.86	4.26	4.87 »

Da der Körper $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3$ nicht spontan Wasser im Exsiccator verliert, muss man annehmen, dass die Methylcinnolincarbonsäure unmittelbar auf die zuerst angegebene Weise durch directe Anhydridbildung gebildet wird.

Bei der Darstellung der Körper wird immer etwas Stickstoff entwickelt. Dieses muss von einer gleichzeitigen Bildung von Propenylxybenzoësäure in geringer Menge abhängen. In der That

erhielt ich auch aus der Mutterlauge bei einer Bereitung einen Körper, der sehr leicht löslich in Alkohol war und daraus beim Verdünnen mit Wasser und freiwilligem Verdunsten in schönen, wohl ausgebildeten, farblosen, rhombischen Blättern krystallisirte und bei 157 bis 158^o C. schmolz. Der Körper war ziemlich leicht löslich in Wasser, besonders beim Erhitzen. Ich habe jedoch noch nicht ein für nähere Untersuchung hinlängliches Material unter den Händen gehabt.

Upsala, Universitätslaboratorium, März 1884.

185. Otto Freiherr v. d. Pfordten: Untersuchungen über das Titan.

(Vorläufige Mittheilung.)

[Aus dem chem. Laborat. d. kgl. Akad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 28. März.)

Beständige und gut charakterisirte Verbindungen des Titans, welche dessen niederster Oxydationsstufe, dem Monoxyd, entsprechen, sind bisher nicht mit Sicherheit erhalten worden. Friedel und Guérin¹⁾ haben das Chlorid von der Formel $TiCl_2$ dargestellt; doch beschreiben sie es als einen äusserst schwierig rein zu erhaltenden und durch Luft und Feuchtigkeit sehr veränderlichen Körper. Wöhler²⁾ glaubte durch Auflösen des Titans in Salzsäure und Fällung mit Ammoniak das entsprechende Hydroxyd bekommen zu haben; dagegen gaben später Weber,³⁾ Rammelsberg⁴⁾ und Glatzel⁵⁾ an, dass beim Auflösen des Titans keine Monoxyd-, sondern Sesquioxidverbindungen entstehen. Es ist mir nun gelungen, eine Verbindung des zweiwerthigen Titans darzustellen, welche rein erhalten werden kann und einen hohen Grad von Beständigkeit zeigt.

Titanmonosulfid: TiS .

Man erhält dieses neue Sulfid aus dem schon bekannten der Titansäure entsprechenden Sulfid TiS_2 . Ebelmen⁶⁾ stellte letzteres durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Titanchloriddampf bei höherer Temperatur dar. Man kann es auf diesem Wege durch Ver-

1) Ann. chim. phys. [5] 8, 24.

2) Ann. Chem. Pharm. 73, 49.

3) Poggend. Annal. 120, 290.

4) Jahresbericht für 1874, 280.

5) Diese Berichte IX, 1829.

6) Ann. chim. phys. [3] 20, 394.