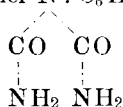


493. Peter Griess: Ueber die Einwirkung von cyansaurem Kalium auf Meta-Nitroamidobenzoësäure.

(Eingegangen am 16. August; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Von den fünf isomeren Uramidonitrobenzoësäuren, welche ich bis jetzt kennen gelehrt habe, enthalten drei die Gruppen (NO₂) und (NH.CO.NH₂) gegenseitig in der Ortho-Stellung, wogegen sie sich in den beiden anderen in der Para-Stellung zu einander befinden. Es lag mir daran auch eine Uramidonitrobenzoësäure darzustellen, in welcher die genannten Gruppen die Meta-Stellung zu einander einnahmen, und es stand zu erwarten, dass sich eine solche durch Einwirkung von cyansaurem Kalium auf die, wie es scheint, von Grube ¹⁾ entdeckte und neuerdings von Hübner ²⁾ genauer beschriebene Meta-Nitroamidobenzoësäure C₆H₃(NO₂)⁵(NH₂)³(COOH)¹ bilden würde. Bezügliche Versuche, welche ich angestellt, haben ergeben, dass dieses in der That der Fall ist, jedoch entsteht bei dieser Reaktion gleichzeitig auch noch eine zweite Säure, welche ich nach der rationellen Formel N.C₆H₃(NO₂)(COOH) constituirt betrachte und für welche

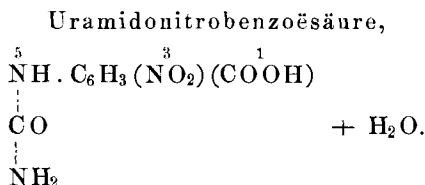


ich demgemäss die Bezeichnung Diuramidonitrobenzoësäure in Vorschlag bringen möchte. Von beiden Säuren erlaube ich mir hier eine ganz kurze Beschreibung zu geben. Ihre Darstellung geschieht in folgender Weise: In eine kalte wässerige Lösung von rohem cyansaurem Kalium wird nach und nach soviel Meta-Nitroamidobenzoësäure eingetragen, bis sie etwa bis zur Hälfte mit dieser Säure gesättigt ist. Man erhitzt nun die Mischung einige Stunden auf 50—60°, übersättigt sie darauf mit Essigsäure, in Folge dessen sie in der Regel gallerartig erstarrt, lässt wiederum mehrere Stunden lang ruhig stehen und fügt endlich verdünnte Salzsäure in einem grossen Ueberschuss hinzu, durch welche die beiden neuen Säuren, namentlich beim Erkalten, so gut wie vollständig abgeschieden werden. Man filtrirt nun, wäscht die auf dem Filter verbleibenden Säuren mehrmals mit kaltem Wasser und presst sie darauf zwischen Fliespapier. Die Trennung derselben kann entweder auf die Weise bewerkstelligt werden, dass man das Gemisch mehreremals mit Wasser auskocht, durch welches die Uramidonitrobenzoësäure ziemlich leicht, die Diuramidonitrobenzoësäure aber fast gar nicht aufgenommen wird, oder indem man dieses Ge-

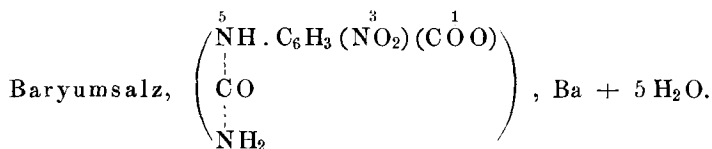
¹⁾ Diese Berichte X, 1703.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 222, 81.

misch durch Kochen mit in viel Wasser aufgeschlämmtem kohlen-saurem Baryum in die Baryumsalze überführt und letztere dann durch Umkrystallisiren von einander trennt, wobei darauf Rücksicht zu nehmen, dass das Baryumsalz der Uramidonitrobenzoësäure in kaltem Wasser ziemlich leicht, das der Diuramidonitrobenzoësäure aber fast ganz unlöslich ist. Durch Zusatz von verdünnter Salzsäure zu den so geschiedenen Baryumsalzen werden die Säuren in Freiheit gesetzt und dann durch Umkrystallisiren aus Alkohol vollständig gereinigt.

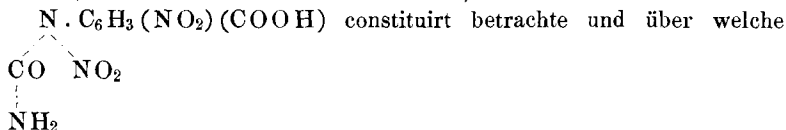


Dieselbe ist ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser und krystallisirt daraus beim Erkalten in hellgelben Nadeln fast vollständig wieder aus. Aus heissem Alkohol, in welchem sie viel leichter löslich ist, als in Wasser, schießt sie, beim langsamen Krystallisiren, mitunter auch in zarten vierseitigen Blättchen an. Von Aether wird sie nur sehr mässig aufgenommen. Ihr Geschmack ist stark bitter. Beim Erhitzen in einer Probirrhöhre verpufft sie unter Bildung eines gelben Rauches und mit Hinterlassung von viel Kohle.



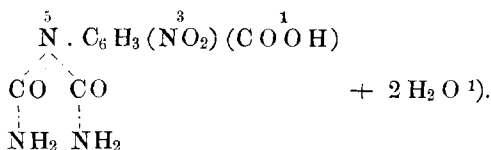
Es bildet gelbe in heissem Wasser leicht und in kaltem ziemlich leicht lösliche Warzen.

Löst man die Uramidonitrobenzoësäure in kalter rauchender Salpetersäure von 1.5 spec. Gewicht auf, so verwandelt sie sich, in derselben Weise wie die fünf bereits bekannten Uramidonitrobenzoësäuren, in eine Uramidodinitrobenzoësäure, welche ich nach der Formel

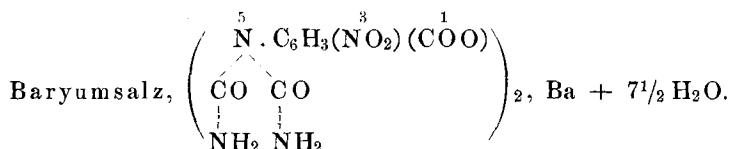


ich erst später in meiner ausführlichen Abhandlung über die Abkömmlinge der Uramidobenzoësäuren näher berichten werde.

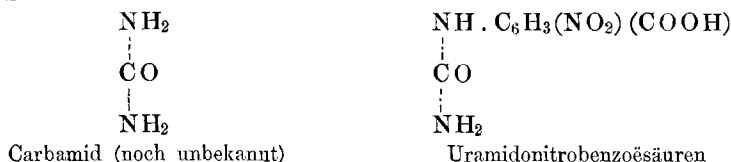
Diuramidonitrobenzoësäure,



Diese Säure krystallisirt in nahezu ganz weissen mikroskopisch kleinen Nadelchen oder Blättchen, die fast immer zu Klümpchen oder Würzchen vereinigt sind. Selbst in kochendem Wasser ist sie nur sehr wenig löslich und auch nur schwer löslich in heissem Alkohol, aus welchem sie jedoch zweckmässiger Weise umkrystallisirt werden kann. Aether nimmt sie ebenfalls nur schwer auf. Sie schmeckt, wie die zuvor beschriebene Säure, stark bitter und verhält sich wie diese, auch wenn man sie in einer Probirrhöhre für sich erhitzt. Durch Zinn und Salzsäure wird sie in eine, aus kochendem Wasser in weissen haarfeinen Nadeln krystallisirende, neue Amidosäure verwandelt.



Dieses Salz ist selbst in kochendem Wasser nur sehr schwer löslich und scheidet sich daraus beim raschen Erkalten in kleinen hellgelben, mikroskopischen Kügelchen aus, wogegen es beim langsamen Auskrystallisiren in Nadelchen erhalten wird. Von Alkohol wird es gar nicht aufgenommen. Nähere Angaben über die Diuramidonitrobenzoësäure, sowie über mehrere Abkömmlinge derselben muss ich mir ebenfalls für eine spätere Gelegenheit aufsparen. Soviel wie mir bekannt, sind ihr ähnlich constituirte Säuren bis jetzt noch nicht bekannt geworden. Bemerken möchte ich noch, dass sie sich auf den Typus des Biurets beziehen lässt, wogegen die Uramidonitrobenzoësäuren sämmtlich als Substitutionsprodukte des, meiner Ansicht nach noch hypothetischen Carbamids betrachtet werden können, wie durch folgende Formel versinnlicht wird:



¹⁾ Nur die aus Alkohol krystallisirte Säure enthält Krystallwasser, nicht aber die aus ihrer wässrigen alkalischen Lösung durch Salzsäure gefällte.

