

10 g concentrirter Salzsäure (spec. Gewicht 1.17) versetzt war, gelöst und mit 7 g Natriumnitrit in 40 g Wasser diazotirt; die Diazoverbindung lieferte, in der beschriebenen Weise in das Nitril und die Säure übergeführt, 9.8 g noch etwas gelb gefärbte Brombenzoësäure, die durch einmalige Sublimation in weissen, glänzenden, breiten Nadeln vom Schmelzpunkt 153^o erhalten wurde. Die nicht sublimirte Säure wurde nitrit und die Nitrosäuren mit möglichst wenig Zinn und Salzsäure in die beiden Bromamidobenzoësäuren übergeführt. Um das Brom zu eliminiren, benutzte Hübner Natriumamalgam; statt dessen wandte ich mit gutem Erfolg Zinkstaub an. Zu diesem Zwecke wurde die bei der Reduction erhaltene saure Lösung mit überschüssiger Natronlauge versetzt, Zinkstaub hinzugefügt und kurze Zeit gekocht. In erster Linie wurde das Zink metallisch ausgefällt, nachher das Brom durch Wasserstoff ersetzt. Indem ich nun mit Wasser verdünnte, filtrirte und mit Essigsäure ansäuerte, erhielt ich direct ein in Wasser fast unlösliches Zinksalz der Anthranilsäure als weissen Niederschlag, der gut ausgewaschen, mit Wasser aufgeschlämmt in der Wärme der Einwirkung von Schwefelwasserstoff ausgesetzt wurde. Beim Eindampfen der vom Schwefelzink abfiltrirten Lösung hinterblieb reine Anthranilsäure, die durch Beobachtung ihrer charakteristischen Eigenschaften identificirt wurde.

Göttingen, Mai 1885.

305. Traugott Sandmeyer: Ueberführung der drei Amido- benzoësäuren in die Phtalsäuren.

(Eingegangen am 28. Mai.)

Nach Reduction der synthetisch erhaltenen Para- und Metanitrobenzoësäuren (s. die vorstehende Abhandlung) in den Besitz aller drei Amidobenzoësäuren gelangt, habe ich in denselben wieder in der beschriebenen Art Amid gegen Cyan ausgetauscht. Die angewandten Verhältnisse waren folgende: 1. Für das Diazobenzoësäurechlorid: 12 g salzsaure Amidobenzoësäure, 7.2 g concentrirte Salzsäure (specifisches Gewicht 1.17) 120 g Wasser, 5 g Natriumnitrit in 40 g Wasser. Bei der Diazotirung findet keine Abscheidung statt. 2. Für die Kupferlösung: 12 g Kupfersulfat, 20 g Cyankalium, 100 g Wasser. Beim Eingiessen der ersten in die heisse zweite Lösung fand lebhafte Stickstoffentwicklung, aber anfänglich keine Abscheidung des Nitrils statt, weil dasselbe, da es zugleich Säure ist, an Kali gebunden blieb; erst

gegen das Ende der Reaction fällt ein Theil der Säure mit viel Kupfercyanür aus. Nach dem Erkalten wurde mit Salzsäure versetzt, der Niederschlag abfiltrirt und mit siedendem Alkohol das Nitril ausgezogen.

Terephtalsäure aus Paraamidobenzoësäure.

Der braun gefärbte alkoholische Auszug wurde mit Wasser verdünnt, mit kalkfreier Thierkohle zum Sieden erhitzt und nach dem Filtriren zur Krystallisation eingedampft. Die in mikroskopischen Nadelchen sich abscheidende, bei 214° schmelzende Säure, noch zweimal umkrystallisirt, ergab bei der Stickstoffbestimmung folgende Zahlen:

Gewicht der Substanz 0.2632 g, Volum. des erhaltenen feuchten Stickstoffs 21.4 ccm, Bar.-St. 721 mm, Temp. 16° .

Ber. für C_6H_4	$\left\{ \begin{array}{l} CN \\ COOH \end{array} \right.$	Gefunden
N	9.55	8.98 pCt.

Der für Cyanbenzoësäure zu geringe Stickstoffgehalt liess sich durch drei Annahmen erklären. Entweder enthielt die Substanz Krystallwasser, oder sie war durch Oxybenzoësäure verunreinigt, oder endlich konnte sie durch Wasseraufnahme theilweise in Aminsäure übergegangen sein. Das erstere voraussetzend unterwarf ich die Säure der Sublimation. Aber obgleich ich jene dadurch in glänzenden breiten Blättern erhielt, erwies sich diese Reinigungsart als ganz ungeeignet, indem eine zweite Analyse drei Procent Stickstoff zuviel ergab. Bei näherer Untersuchung zeigte sich denn auch im Sublimationsrückstand eine ziemliche Menge Terephtalsäure. Es musste also eine Verseifung auf Kosten der Substanz stattgefunden haben, wobei das entstandene Ammoniak wahrscheinlich mit dem Carboxyl eines Theils der Säure Amidbildung einging, denn im Sublimat liess sich kein Ammoniak nachweisen; ferner löste sich ersteres nicht mehr vollständig in verdünnten Alkalien. Einen anderen Weg einschlagend, führte ich nun das Nitril durch Kochen mit Baryumcarbonat und Wasser in ein, in kaltem Wasser etwas schwer lösliches Baryumsalz über, das nach zweimaligem Umkrystallisiren, durch Salzsäure zerlegt wurde. Durch diese Operation hatte ich eine allfällige Beimischung von Paraoxybenzoësäure, da ihr Baryumsalz sehr leicht löslich ist, beseitigt. Trotzdem ergaben zwei erneute Stickstoffbestimmungen der bei 110 und 170° getrockneten Säure statt eines grösseren einen noch geringeren Stickstoffgehalt.

I. Gewicht der Substanz 0.2360 g, Bar.-St. 744 mm, Temp. 15° , Volum des erhaltenen feuchten Stickstoffs 18 ccm gleich 8.74 pCt.

II. Gewicht der Substanz 0.2310 g, Bar.-St. 745 mm, Temp. 16°, Volum des erhaltenen Stickstoffs 17.7 ccm gleich 8.75 pCt.

Ber. für C_6H_4	$\left\{ \begin{array}{l} CN \\ COOH \end{array} \right.$	Gefunden
N	9.55	—
Ber. für C_6H_4	$\left\{ \begin{array}{l} CONH_2 \\ COOH \end{array} \right.$	
N	8.51	$\left. \begin{array}{l} \{ 8.74 \text{ pCt.} \\ \{ 8.75 \text{ } \end{array} \right.$

Es blieb also nur die eine Erklärung übrig, dass die Nitrilsäure theilweise schon bei ihrer Bildung, ferner beim Umkrystallisiren ein Molekül Wasser aufgenommen und in eine Terephtalaminsäure übergegangen war. Diese letztere ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem leicht löslich und krystallisirt daraus in mikroskopischen undeutlichen Blättchen. Sie löst sich ferner leicht in Alkohol, Aether und warmer Essigsäure und schmilzt bei 214°. Mit Natronlauge gekocht findet starke Ammoniakentwicklung statt und fällt nach derselben, auf Zusatz einer Säure, Terephtalsäure aus, erkenntlich an ihrer Unlöslichkeit in Wasser, Alkohol, Aether, Sublimation ohne Schmelzung und dem Schmelzpunkt ihres Methylesters, der aus dem Silbersalz und Jodmethyl dargestellt, bei 140° gefunden wurde.

Isophtalsäure aus Metamidobenzoësäure.

Das bloß durch Umkrystallisiren gereinigte Nitril ergab bei der Stickstoffbestimmung: Gewicht der Substanz 0.25 g, Volum des erhaltenen feuchten Stickstoffs 20.8 ccm, Temperatur 12°, Barometerstand 722 mm.

Ber. für C_6H_4	$\left\{ \begin{array}{l} CN \\ COOH \end{array} \right.$	Gefunden
	9.55	9.37 pCt.

Um auch hier zu entscheiden, ob etwa eine geringe Zersetzung eingetreten war, wurde das Nitril ebenfalls in das Bariumsalz übergeführt, das aus mässig concentrirter Lösung in dünnen, mikroskopischen Tafeln auskrystallisirt und sich dadurch leicht frei von in Wasser sehr leicht löslichem metaoxybenzoësäurem Baryum erhalten lässt. Eine Analyse des durch Salzsäure abgeschiedenen, aus Wasser umkrystallisirten und bei 110° getrockneten Nitrils ergab nun: Gewicht der Substanz 0.2522 g, Volum des erhaltenen feuchten Stickstoffs 21.4 ccm, Temperatur 17°, Barometerstand 742 mm.

Ber. für C_6H_4	$\left\{ \begin{array}{l} COOH \\ CN \end{array} \right.$	Gefunden
	9.55	9.61 pCt.

Hier hatte also keine Verseifung stattgefunden und die vorliegende Substanz war reine Metacyanbenzoësäure. Dieselbe löst sich

leicht in Aether, Alkohol und heissem Wasser und krystallisirt aus letzterem in baumförmigen Aggregaten mikroskopischer Nadeln, die trocken ein völlig glanzloses, weisses Pulver darstellen. Sie schmilzt bei 217° und lässt sich nicht ohne theilweise Zersetzung sublimiren. Nur die erst erhaltenen Krystalle des Sublimats zeigen noch den richtigen Schmelzpunkt, bei den späteren steigt er mehr und mehr. Durch Kochen mit Natronlauge wird sie leicht in Isophtalsäure übergeführt, die durch ihren hohen Schmelzpunkt [bei 330° schmolz sie noch nicht, sondern erst beim raschen Erhitzen in einer Flamme] und ihren Methylester, der den Schmelzpunkt 65° zeigte, als solche erkannt wurde. Für ihre Reinheit sprach die Leichtigkeit, mit der man sie durch Umkrystallisiren aus Wasser in langen, haarfeinen Nadeln erhielt, eine Eigenschaft, die bekanntlich nicht jede synthetisch erhaltene Isophtalsäure zeigt.

Phtalsäure aus Anthranilsäure.

Einen etwas andern Verlauf, wie die vorhergehenden Synthesen, zeigte die Ueberführung der Anthranilsäure in Phtalsäure. Das Gemisch von Kupfercyanür und rohem Nitril musste anhaltend mit kochendem Alkohol extrahirt werden, nach dessen Abdestilliren ein dunkel gefärbtes, zähflüssiges Oel zurückblieb. Durch Lösen in Chloroform und Abdestilliren desselben konnte das erhaltene Product von einer dasselbe verunreinigenden, in Wasser und Alkohol löslichen, grünen, kupferhaltigen Salzmasse getrennt werden. Noch einmal in Alkohol gelöst und mit reiner Thierkohle gekocht, stellte es sich, nach dem Verjagen des Alkohols als ein dickflüssiges, bei Gegenwart von Wasser aber leicht bewegliches und im Ueberschuss desselben lösliches Oel von saurem Charakter dar. Einige Zeit mit etwas Wasser aufbewahrt, zeigte es sich von einer Masse Krystallnadeln durchsetzt, weshalb des Gemisch, zur Trennung seiner Bestandtheile mit Wasser und Baryumcarbonat gekocht und siedend filtrirt wurde. Aus dem Filtrat schieden sich lange, feine, baryumfreie Nadeln vom Schmelzpunkt 226° , während ein, in Wasser sehr leicht lösliches, beim Eindampfen gummiartig eintrocknendes Baryumsalz in der Mutterlauge zurückblieb, aus dem durch Ansäuern und Ausschütteln mit Chloroform wieder dieser ölartige Körper erhalten wurde. Grösseres Interesse als das Oel beanspruchten diese hoch schmelzenden Nadeln, da ich den ganz gleichen Körper auf einem viel kürzeren Weg, in Form grosser, glänzender Blätter schon erhalten hatte, einfach durch Sublimation des rohen, noch mit Kupfercyanür vermischten und längere Zeit aufbewahrten Nitrils. Das Sublimat, aus siedendem Wasser umkrystallisirt, gab 2—3 cm lange, dünne Nadeln vom Schmelzpunkt 227° .

Eine Stickstoffbestimmung derselben lieferte folgende Werthe:

Gewicht der Substanz 0.2454 g, Volumen des erhaltenen feuchten Stickstoffs 21.2 ccm, Temperatur 15°, Barometerstand 748 mm.

Ber. für $C_6H_4 \begin{cases} CN \\ COOH \end{cases}$	Gefunden
9.55	9.95 pCt.

Mit Natronlauge erwärmt entwickelte dieser Körper ebenfalls Ammoniak und beim Erhitzen der mit Salzsäure zur Trockene eingedampften alkalischen Lösung erhielt ich die charakteristischen Krystalle von Phtalsäureanhydrid mit dem Schmelzpunkt 128°, die mit Resorcin in ausgezeichneter Weise die Fluoresceinreactionen gaben. Obwohl man also, nach Analyse und Reactionen die erhaltene Substanz für Orthocyanbenzoësäure ansehen konnte, sprach der hohe Schmelzpunkt dagegen. Den gleichen Schmelzpunkt hat nun aber auch das mit Cyanbenzoësäure isomere Phtalimid. Der angestellte Vergleich stellte auch die vollständige Identität beider dar. Beide sublimiren in glänzenden Blättern, krystallisiren aus Wasser in langen Nadeln, sind fast unlöslich in kaltem Wasser und in Ammoniak, löslich aber in verdünnter Natronlauge, daraus durch Säuren unverändert abscheidbar. In welchem Zusammenhang das aus diesem ölförmigen Körper gebildete Phtalimid mit jenem steht, habe ich noch nicht untersucht; vermuthlich ist das Oel rohe Orthocyanbenzoësäure,

$C_6H_4 \begin{cases} CN \\ COOH \end{cases}$, die durch successive Aufnahme und Abgabe von Wasser Phtalaminsäure, $C_6H_4 \begin{cases} CONH_2 \\ COOH \end{cases}$, und dann sogleich Phtalimid,

$C_6H_4 \begin{cases} \diagup C = NH \\ \diagdown C = O \end{cases}$, bildet.

Die in vorstehenden zwei Abhandlungen mitgetheilten Untersuchungen wurden im Laboratorium des Polytechnikums in Zürich begonnen und im Universitätslaboratorium in Göttingen zu Ende geführt.

Göttingen, im Mai 1885.