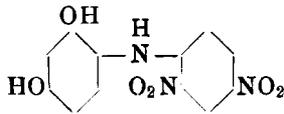


2. Dioxydinitrodiphenylamin,



bildet sich unter gleichen Umständen aus Dinitrochlorbenzol und Amido-Resorcin. Es bildet braune Nadeln mit bläulichem Flächenschimmer, welche bei 183° schmelzen.

	Berechnet	Gefunden	
	für $C_{12}H_9N_2O_6$	I.	II.
C	49.48	49.5	— pCt.
H	3.08	4.2	— »
N	14.40	—	14.2 »

Beide Substanzen liessen sich leicht reduciren und die Reductionsproducte gaben mit Oxydationsmitteln Farbenreactionen, welche auf eine Azinbildung schliessen liessen. Die Ausbeute von den betreffenden Farbstoffen war jedoch so gering, dass wir von einer weiteren Untersuchung derselben Abstand nehmen mussten.

581. W. Koenigs: Ueber trockene Destillation von Silbersalzen organischer Säuren.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. d. kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 12. November.)

In der Juli-Nummer der Wiener Monatshefte für Chemie XII, 338 ist ein Aufsatz von J. Kachler über dasselbe Thema erschienen, welchen Hr. A. Lieben aus dem Nachlasse des leider so vorzeitig der Wissenschaft entrissenen Forschers mittheilt. Kachler fand, dass beim Erhitzen der trockenen Silbersalze verschiedener flüchtiger organischer Säuren diese letzteren der Hauptmenge nach unzersetzt abdestilliren unter Zurücklassung von metallischem Silber. Der zur Regenerirung der Säuren aus ihren Salzen nöthige Wasserstoff scheint durch tiefergehende Zersetzung eines Theils der Salze geliefert zu werden, indem sich gleichzeitig etwas Kohle, Kohlensäure u. s. w. bilden.

Von den früheren Beobachtungen anderer Forscher über denselben Gegenstand finden sich in der Abhandlung von Kachler lediglich solche citirt, welche den seinigen ähnliche Resultate ergeben haben.

Ich möchte mir daher erlauben daran zu erinnern, dass in manchen Fällen die Zersetzung der Silbersalze organischer Säuren durch

Erhitzen in ganz anderem Sinne verläuft und zwar derart, dass unter Abspaltung von Kohlensäure die den betreffenden Säuren zu Grunde liegenden Substanzen in reichlicher Menge gebildet werden.

Durch trockene Destillation der Silbersalze von α -Oxycinchoninsäure, α -Aethoxycinchoninsäure und α -Oxychinolinsäure konnten G. Koerner¹⁾, R. Geigy²⁾ und ich in glatter Weise unter Abspaltung von Kohlensäure Carbostyryl, Aethylcarbostyryl und α -Oxypyridin (resp. α -Pyridon) gewinnen. Dieselbe Methode ermöglichte es später von Pechmann³⁾ und Cornelius, die von ihnen synthetisch dargestellte Dioxyphenylessigsäure, $C_6H_3 \left\langle \begin{array}{l} (OH)_2 \\ CH_2 - CO_2H \end{array} \right\rangle$, in Orcin, $C_6H_3 \left\langle \begin{array}{l} (OH)_2 \\ (CH_3) \end{array} \right\rangle$, überzuführen.

Durch Destillation von *n*-phenylosotriazolcarbonsaurem Silber erhielt von Pechmann⁴⁾ das der Säure zu Grunde liegende *n*-Phenylosotriazol. Es verdient dabei hervorgehoben zu werden, dass in den meisten dieser Fälle die sonst üblichen Methoden, welche zum Ersatz von Carboxyl-Gruppen durch Wasserstoff dienen z. B. Erhitzen der Säuren für sich oder mit Wasser oder Halogenwasserstoffsäuren, ferner die Destillation mit Kalk, Natronkalk, Baryt u. s. w. vollständig versagten.

In neuester Zeit hat E. Buchner⁵⁾ bei Destillation der Silbersalze der Pyrazolintricarbonsäure und der Phenylpyrazolindicarbonsäure in guten Ausbeuten Pyrazol, resp. Phenylpyrazol erhalten.

Da somit die Destillation von Silbersalzen organischer Säuren sich schon in manchen Fällen als das einzige Verfahren erwiesen hat, welches den Ersatz von Carboxylen durch Wasserstoff gestattet, so scheint mir der Hinweis auf diese, wie es scheint, wenig bekannte Methode nicht überflüssig zu sein.

In solchen Fällen, in welchen sich die Verwendung der Silbersalze wegen gar zu grosser Zersetzlichkeit verbietet, kann man sich vielleicht nach von Pechmann's Vorgang an ihrer Statt der Quecksilbersalze zu dem gleichen Zweck bedienen. So konnte von Pechmann⁶⁾ aus der empfindlichen Cumalinsäure durch trockene Destillation ihres Quecksilberoxydulsalzes reichliche Mengen des gesuchten Cumalins gewinnen.

1) Koenigs und Koerner, diese Berichte XVI, 2152.

2) Koenigs und Geigy, diese Berichte XVII, 590.

3) Cornelius und von Pechmann, diese Berichte XIX, 1451.

4) von Pechmann, Ann. Chem. Pharm. 262, 290.

5) E. Buchner, Habilitationsschrift S. 52 und 75.

6) von Pechmann, Ann. Chem. Pharm. 264, 304.