

berger und de Gruyter an Stelle der von Senf eingeführten vorgeschlagen haben.

Die neue Auffassungsweise der Cyanphenylhydrazine ruht also auf mehrfacher experimenteller Grundlage.

561. C. Haeussermann und Ed. Martz: Zur Kenntniss der Dinitroterephthalsäuren.

(Eingeg. am 7. December; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Während zwei isomere Dinitro-*o*-phtalsäuren genau bekannt sind und von einer dritten wenigstens die Bildungsweise angegeben ist, liegen über entsprechende Derivate der Terephtalsäure bislang keine Mittheilungen vor. Um diese Lücke auszufüllen, haben wir die drei theoretisch möglichen Dinitroterephthalsäuren dargestellt und beschreiben im Nachstehenden die zu ihrer Gewinnung benutzten Verfahren sowie die bei dieser Gelegenheit gemachten Beobachtungen in gedrängter Kürze. ¹⁾

Alle drei Säuren konnten sowohl durch 10stündiges Erhitzen der entsprechenden Dinitro-*p*-Xylol, als auch der Dinitro-*p*-Toluylsäuren mit der 20fachen Menge Salpetersäure ($d = 1.5$) im geschlossenen Rohr auf 170° resp. 140° erhalten werden; die *m*-Dinitrosäure gewannen wir ausserdem durch Behandeln der bereits von Burckhardt ²⁾ beschriebenen Mononitroterephthalsäure mit einem Gemenge von Salpetersäure und Schwefelsäure bei höherer Temperatur.

o-Dinitroterephthalsäure, $\text{COOH}:\text{NO}_2:\text{NO}_2:\text{COOH} = 1:2:3:4$.

Diese Säure wurde in der angegebenen Weise sowohl aus dem von Noelting und Geissmann ³⁾, Jannasch und Stünkel ⁴⁾ und Lellmann ⁵⁾ beschriebenen Dinitro-*p*-Xylol vom Schmp. 93° , als auch aus der von Claus und Joachim ⁶⁾ zuerst erhaltenen *o*-Dinitro-*p*-toluylsäure vom Schmp. 248° gewonnen, wobei sich in beiden Fällen eine Digestionstemperatur von 170° erforderlich erwies, während sich die Isomeren schon bei 140° oxydiren.

In Folge ihrer Schwerlöslichkeit in Salpetersäure lässt sich die Säure leicht isoliren und stellt nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser, in welchem sie sich farblos löst, schön ausgebildete glasglänzende Krystalle dar.

¹⁾ Auszug aus der Inaug.-Dissertation von Eduard Martz, Tübingen 1893.

²⁾ Diese Berichte 10, 145.

³⁾ Diese Berichte 19, 144.

⁴⁾ Diese Berichte 14, 1146.

⁵⁾ Ann. d. Chem. 228 250.

⁶⁾ Ann. d. Chem. 266, 209.

Dieselben schmelzen über 290° unter Zersetzung und verpuffen beim raschen Erhitzen auf dem Platinblech lebhaft.

Analyse: Ber. Procente: C 37.50, H 1.57, N 10.96.
 Gef. » » 37.68, » 1.99, » 10.63.

m-Dinitroterephtalsäure, $(\text{COOH}:\text{NO}_2:\text{COOH}:\text{NO}_2 = 1:3:4:5)$.

Ausser durch Behandeln des bei 124° schmelzenden Dinitro-*p*-Xylols und der von Brückner¹⁾ zuerst erhaltenen und von Claus und Joachim²⁾ eingehend studirten Dinitro-*p*-toluylsäure vom Schmp. 158° mit Salpetersäure stellten wir diese Säure dar, indem wir 1 Th. Mononitroterephtalsäure in ein Gemenge von 10 Th. Salpetersäure ($d = 1.5$) mit 20 Th. rauchender Schwefelsäure (von 40 pCt. SO_3) eintrugen, das Ganze 4—5 Stunden lang auf 180 — 190° erhitzen und das hierauf beim Eingiessen in Eis-Wasser ausfallende Product abfiltrirten.

Nach dem Umkrystallisiren aus Wasser bildet die Säure glasglänzende, schwach gelbliche, verwachsene Krystalle, welche sich mit gelber Farbe leicht in heissem, schwer in kaltem Wasser lösen und bei 255° unter Zersetzung schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: C 37.50, H 1.57, N 11.35.
 Gef. » C 37.61, H 1.63, N 11.96.

Baryumsalz: Behufs Gewinnung des Baryumsalzes wurde eine auf ca. 50° erwärmte, wässrige Lösung der Säure mit Baryumcarbonat übersättigt und das Filtrat direct mit Alkohol versetzt, wodurch ein hellgelber flockiger Niederschlag ausfiel, welcher sich nach dem Trocknen bei 100° als das wasserfreie Salz erwies (Gefunden: 34.93 und 35.00 pCt., berechnet 35.04 pCt. Ba). Dasselbe löst sich leicht in Wasser, zersetzt sich aber theilweise beim Kochen der wässrigen Lösung unter Abscheidung von Baryumcarbonat. Eine vollkommene Spaltung in Baryumcarbonat resp. Kohlensäure und 1, 3, 5-Dinitrobenzoësäure erhielten wir, indem wir das Salz mit Wasser oder mit verdünnter Salzsäure einige Stunden lang auf 200 — 250° erhitzen; das Auftreten von *m*-Dinitrobenzol konnten wir hierbei nicht beobachten.

Diäthylester. Dieser Ester wurde durch mehrstündiges Einleiten eines mässig starken Salzsäuregasstroms in eine Lösung von 5 g Säure in 200 ccm absoluten Alkohols auf dem Wasserbade und Eingiessen des Reactionsproducts in Wasser erhalten. Er bildet weisse verfilzte Nadelchen, welche bei 197° schmelzen, sich sehr leicht in Alkohol, Aether und Benzol, schwer dagegen in heissem Wasser lösen und sich bei höherer Temperatur unter Zersetzung verflüchtigen.

Analyse: Ber. Procente: C 46.10, H 3.84.
 Gef. » C 45.84, H 3.86.

¹⁾ Diese Berichte 8, 1678.

²⁾ Ann. d. Chem. 266, 211.

p-Dinitroterephthalsäure, (COOH:NO₂:COOH:NO₂ = 1:2:4:5).

Zur Gewinnung dieser Säure gingen wir zunächst von dem bei 147—148° schmelzenden Dinitro-*p*-Xylol aus, dessen Beschaffung in grösserer Menge sich jedoch mit so erheblichen Schwierigkeiten verbunden erwies, dass wir auf die Benutzung dieses Ausgangsmaterials verzichteten, nachdem wir seine Ueberführbarkeit in die Dinitrosäure constatirt hatten. Grössere Mengen der letzteren verschafften wir uns durch Oxydation der bei 194° schmelzenden *p*-Dinitro-*p*-toluylsäure.

Die *p*-Säure scheidet sich aus Wasser in Form kleiner, prismatischer, glasglänzender Krystalle ab, welche sich in heissem Wasser ziemlich leicht und beinahe farblos auflösen. Sie schmilzt über 280° unter lebhafter Gasentwicklung und verpufft beim Erhitzen auf dem Platinblech.

Baryumsalz. Das Baryumsalz wurde in derselben Weise wie das der *m*-Säure gewonnen. Es stellt ein fleischfarbenes, in Wasser leicht lösliches Pulver dar, welches bei 100° getrocknet 34.96 pCt. Baryum enthält (berechnet 35.04 pCt.).

Diäthylester. Auch der Diäthylester liess sich auf demselben Weg wie derjenige der *m*-Säure erhalten; er scheidet sich jedoch in Folge seiner Schwerlöslichkeit grösstentheils beim Erkalten des Esterificirungsgemisches in Form schöner, glänzender Nadeln ab, während der Rest beim Eingiessen des Filtrats in Wasser ausfällt.

Die Verbindung schmilzt bei 144° und ist in Alkohol, Aether und Benzol etwas schwerer löslich, als die aus der *m*-Säure erhaltene.

Analyse: Ber. Procente: C 46.10, H 3.84.
Gef. » C 46.00, H 3.66.

p-Diamidoterephthalsäureester. Das Verhalten des *p*-Dinitrosäureesters gegen reducirende Agentien schien uns aus dem Grund von besonderem Interesse, weil der *p*-Diamidoterephthalsäureester schon früher von v. Baeyer auf ganz anderem Weg, durch Oxydation des Diimids des Succinylornsteinsäureesters erhalten worden ist ¹⁾.

Wir verfahren in der Art, dass wir die alkoholische Lösung des Esters mehrere Stunden lang mit Zinn und Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmten und dann die Flüssigkeit stark abkühlten, wodurch sich weisse, glänzende Schüppchen (vermuthlich des Chlorhydrats) ausschieden. Die daraus durch Behandeln mit Ammoniak entstandenen orangegelben Flocken, wurden in kochendem Alkohol, in welchem sie sich mit gelbbrauner Farbe und goldgelber Fluorescenz lösten, aufgenommen und lieferten beim Erkalten der Flüssigkeit zwei Arten von Krystallen von zwar gleichem Habitus, aber von verschiedener — gelber und orangerother — Färbung, welche ohne

¹⁾ Diese Berichte 19, 430.

Zweifel nur verschiedene Modificationen einer und derselben Verbindung darstellen. In der That gingen denn auch die gelben Krystalle nach abermaligem Umkrystallisiren aus Alkohol in die rothe Modification über. Auf Grund ihrer charakteristischen, dem Kaliumdichromat ähnlichen Färbung und ihres bei 168° liegenden Schmelzpunktes glauben wir die neue Verbindung als identisch mit dem v. Baeyer erhaltenen *p*-Diamidoterephtalsäureester erklären zu dürfen.

Geringe Mengen desselben Körpers erhielten wir auch neben einer andern, wegen ihrer Unlöslichkeit in den gewöhnlichen Vehikeln nicht im analysenreinen Zustand zu erhaltenden Verbindung beim Behandeln einer alkoholischen Lösung der freien Dinitrosäure mit Zinn und Salzsäure, indem ein Theil der ersteren unter der Einwirkung der Salzsäure esterificirt wird.

Stuttgart, November 1893.

562. A. Andreocci: Ueber das Santonin.

(Eingegangen am 9. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

J. Klein verzichtet in seinem letzten Aufsätze gleichen Titels¹⁾ auf eine Discussion meiner Arbeiten über verschiedene Abkömmlinge des Santonins²⁾ einzugehen, da er nur den Leser zu bitten hat, den Aufsatz von S. Cannizzaro & P. Gucci: »Ueber einige Derivate der Photosantoninsäure«³⁾ nachzuschlagen zu wollen, um sich zu überzeugen, dass ich mir nicht einmal die Mühe gegeben habe, die Formel des Santonins nach Cannizzaro richtig abzuschreiben, da ich die Art des in ihr angenommenen Anschlusses des Lactonringes an den Kern verändert habe.

Wenn Herr Klein die verschiedenen aus dem hiesigen Institute mitgetheilten Arbeiten aufmerksam gelesen hätte, so würde es ihm nicht unbekannt sein, dass die Versuche von Cannizzaro und Carnellutti, sowie die von Gucci und Grassi und von Cannizzaro und Gucci und zuletzt die meinigen bloss die Constitution der verschiedenen santonigen Säuren und der zwei Desmotroposantonine nachweisen. Nun aber beweisen sie indirect die relative Stellung des Ketoncarbonyls und des Propionsäurerestes im Santonin, woher sich die santonigen Säuren und die Desmotroposantonine ableiten, und führen ausserdem zu der Annahme, dass der Anschluss des Lacton-

¹⁾ Diese Berichte 26, 2506.

²⁾ Rend. Acc. d. Lincei 1893, I. Sem. 492, II. Sem. 175, diese Berichte 26, 1373.

³⁾ Rend. Acc. Lincei 1892, II. Semester 149.