

und G. Pfeiffer<sup>1)</sup> aus Toluol und Isobutylbromid erhalten haben und ist demnach nicht die Iso- sondern die tertiäre *p*-Butylbenzoësäure =  $C_6H_4 \cdot C(CH_3)_3 \cdot CO_2H$ .

Die Ausbeute an der Säure ist eine sehr gute, und ausser der minimalen Menge der oben erwähnten krystallinischen Substanz von angenehmem Geruch, habe ich keine anderen Nebenproducte erhalten. Die *p*-Butylbenzoësäure habe ich dann durch Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure — (auf 1 Th. Säure vom 1.3 spec. Gew. 2 Th. Wasser) — auf 180° im zugeschmolzenen Rohr, während 3 Stunden zu Terephtalsäure oxydirt. Die im Rohr befindlichen Krystalle wurden abfiltrirt, mit Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen, und die auf dem Filter zurückgebliebene Säure in ihr Ammoniaksalz verwandelt, aus welchem durch Salzsäurezusatz die freie Säure abgeschieden wurde. Eine Kohlenwasserstoffbestimmung in dem über Schwefelsäure getrockneten Präparate, ergab mir 58 pCt. C und 4 pCt. H. Die Formel  $C_6H_4(CO_2H)_2$  verlangt 57.83 pCt. C, 3.61 pCt. H. Im Capillarröhrchen erhitzt, schmelzen die Krystalle nicht. Ihre Identität mit der Terephtalsäure habe ich ausserdem durch die Darstellung des schwer löslichen Baryumsalzes und des Methylesters nachgewiesen. Zur Gewinnung dieses Esters wurde zunächst aus dem Ammoniaksalze das Silbersalz bereitet, welches mit überschüssigem Jodmethyl 4 Stunden lang am Rückflusskühler, auf dem Wasserbade erwärmt wurde. Der erhaltene Ester, aus Alkohol umkrystallisirt und getrocknet, schmolz im Capillarrohr bei 140° und ergab bei der Verbrennung 62.20 pCt. C und 5.21 pCt. H. Die Formel  $C_6H_4(CO_2CH_3)_2$ , verlangt 61.85 pCt. C und 5.15 pCt. H.

### 315. M. Bialobrzkeski und M. Nencki: Ueber die Acet-salicylsäure.

(Eingegangen am 12. Juli.)

Zur Darstellung dieser Säure werden 80 g Salicylsäure mit 100 g Acetylchlorid übergossen, und in die Flüssigkeit in kleinen Portionen 100 g Eisenchlorid eingetragen. Bei Zusatz von Eisenchlorid findet sofort eine lebhafte Reaction statt, und es entsteht zunächst der Acetylmester der Salicylsäure. Bei weiterem Zusatz von Eisenchlorid wird die Masse wieder flüssig und färbt sich dunkel. Tritt nach weiterem Zusatz von Eisenchlorid keine lebhaftere Salzsäureentwicklung ein, so wird der Kolbeninhalt über freier Flamme unter Umschwenken erwärmt, wobei die Temperatur der Schmelze bis auf 110° steigt. Höher, als wie auf 115° zu erwärmen, ist nicht rathsam. Nach etwa einer Viertel-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 18, 1725.

stunde, nachdem alles Eisenchlorid eingetragen, lässt man erkalten, übergiesst die Schmelze mit kaltem Wasser, giesst die wässrige, tiefroth gefärbte Lösung ab und wäscht noch 1–2 mal mit kaltem Wasser nach. Die zurückbleibende gelbe Masse wird jetzt mit siedendem Wasser ausgezogen, worin sie sich allmählich ganz auflöst. Die heiss filtrirte, tiefrothe Lösung wird mit Salzsäure bis zur Entfärbung versetzt, worauf sich beim Erkalten die Acetsalicylsäure in gelben Nadeln abscheidet. Der nach 24-stündigem Stehen entstandene krystallinische Niederschlag wird abfiltrirt, mit kaltem Wasser nachgewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Die gelblich gefärbte Säure kann durch Kochen mit etwas Kaliumpermanganat entfärbt werden. Die Elementaranalyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab uns 59.92 pCt. C und 4.40 pCt. H. Die Formel  $C_6H_3(OH)(COCH_3)(CO_2H)$  verlangt 60.0 pCt. C und 4.44 pCt. H. Die Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult ergab die Zahl 186, ber. 180. Im Capillarröhrchen schmilzt die Säure bei  $210^\circ$ . In Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform ist die Säure leicht löslich; sehr wenig in Wasser. (1 Theil der Säure in 945 Theilen Wasser.) Die Lösung der Säure wird durch Eisenchlorid roth gefärbt. Aus 100 g Salicylsäure werden 30 g Acetsalicylsäure erhalten.

Um das Oxim der Säure zu erhalten, haben wir 3 g der Substanz mit 2 g salzsaurem Hydroxylamin und 3 g Kalihydrat in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler drei Stunden lang erwärmt. Hierauf wurde der Alkohol verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst und mit Salzsäure angesäuert. Das Oxim fällt dabei aus in Form weisser Krystallnadeln, die abfiltrirt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet, bei  $175^\circ$  schmelzen. Durch Eisenchlorid wird die Lösung des Oxims violett gefärbt. Bei der Verbrennung des Oxims erhielten wir 55.0 pCt. C, 4.70 pCt. H und 7.16 pCt. N. Die Formel  $C_6H_3(OH)(C(:NOH).CH_3)(CO_2H)$  verlangt C 55.38 pCt, H 4.61 pCt. und N 7.17.

Zur Darstellung des Hydrazons haben wir ein Gewichtstheil der Säure mit 3 Gewichtstheilen Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung vier Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Hierauf wurde die Lösung bis auf ein Drittel verdunstet und abgekühlt, wobei die Flüssigkeit krystallinisch erstarrte. Die Krystalle wurden auf dem Filter mit 10-proc. Salzsäure, bis das Filtrat farblos ablief, und hierauf mit Wasser bis zur Entfernung der Salzsäure ausgewaschen. Das so erhaltene Hydrazon bildet gelbe Nadeln, die bei  $212^\circ$  unter Zersetzung schmelzen. Ihre Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. Bei dem Versuch, die Krystalle umzukrystallisiren, fand eine theilweise Zersetzung statt. Die Elementaranalyse des Hydrazons ergab: 66.44 pCt. C, 4.98 pCt. H und 10.54 pCt. N. Die Formel

$C_6H_3(OH)(C[:N.NH.C_3H_5].CH_3)(CO_2H)$  verlangt: 66.66 pCt. C, 5.18 pCt. H und 10.37 pCt. N.

Von den Salzen der Acetsalicylsäure haben wir das Natrium-, Kalium-, Ammonium- und Baryum-Salz genauer untersucht. Sie sind in Wasser leicht löslich und die Lösungen werden, ähnlich wie die der freien Säure, durch Eisenchlorid kirschroth gefärbt. Das Natriumsalz, durch genaue Neutralisation der Säure mit Natronlauge und Verdunsten der wässrigen Lösung erhalten, krystallisirt in weissen Tafeln, die 3 Moleküle Krystallwasser enthalten und in Alkohol nur wenig löslich sind. Bei  $110^{\circ}$  getrocknet verlor das lufttrockene Salz 21.09 pCt. an Gewicht. Die Formel  $C_9H_7O_4.Na + 3H_2O$  verlangt 21.49 pCt. Gefunden in dem getrockneten Salze 11.70 pCt. Na, berechnet 11.38 pCt. Na. Das auf gleiche Weise dargestellte Kaliumsalz krystallisirte in gelblichen, mikroskopischen Nadeln, die in Alkohol ebenfalls schwer löslich sind. Das lufttrockene Salz verlor bei  $110^{\circ}$  4.1 pCt. an Gewicht und enthielt dann 18.0 pCt. K. Berechnet für  $C_9H_7O_4.K + \frac{1}{2}H_2O$  ein Gewichtsverlust von 3.96 pCt. und für das trockene Salz 17.88 pCt. K. Das Ammoniumsalz, durch Auflösen der Säure in wässrigem Ammoniak und Verdunsten der Lösung erhalten, ist nach der Formel  $C_9H_7O_4.NH_4 + H_2O$  zusammengesetzt und bildet lange Nadeln, die in Alkohol viel leichter löslich sind, als die vorigen Salze. Das Krystallwasser entweicht bei  $110^{\circ}$  vollständig. Wird die Acetsalicylsäure in Wasser suspendirt und mit kohlensaurem Baryum gekocht, so färbt sich die Flüssigkeit stark roth. Aus der heiss filtrirten und auf ein kleineres Volumen eingedampften Lösung, schied sich ein mikroskopisch krystallinischer, roth gefärbter Niederschlag ab, der aus heissem Wasser, unter Zusatz von Thierkohle, umkrystallisirt wurde. Die erhaltenen, röthlich gefärbten Krystalle sind in kaltem Wasser nur wenig löslich; viel leichter in heissem. In Alkohol unlöslich. Das Salz ist nach der Formel  $(C_9H_7O_4)_2.Ba + 2H_2O$  zusammengesetzt. Das Krystallwasser entweicht erst vollständig bei  $150^{\circ}$ . Gef. 7.0 pCt. Ber. für die obige Formel 6.78 pCt. Gewichtsverlust. Gef. im trockenen Salze 27.9 pCt. Ba. Ber. 27.67 pCt. Ba.

In welcher Stellung in der Acetsalicylsäure das Acetyl relativ zum Hydroxyl sich befindet, haben wir bis jetzt durch directe Versuche nicht ermittelt. Mit Kaliumpermanganat wurde die Säure entweder ganz oxydirt oder blieb unverändert. Bei der Oxydation, selbst mit verdünnter Salpetersäure, entsteht ein schwer zu entfernendes Nitroproduct. Auch das Schmelzen mit Kali führte uns nicht zum Ziele. Aller Wahrscheinlichkeit nach befindet sich auch hier das Acetyl zum Hydroxyl in der *p*-Stellung.

Durch die Einführung des Acetyls in den Benzolkern wurde die antiseptische Wirkung der Salicylsäure wesentlich abgeschwächt. In wässrigen, bei der Bruttemperatur gesättigten Lösungen der Säure

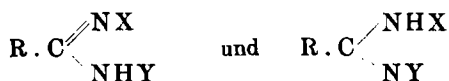
wird Zucker durch die Hefe vergärrt. Ebenso hindert eine gesättigte Bouillonlösung der Säure das Wachstum von Typhusbacillen und Erysipelkokken nicht. Für den Thierkörper ist die Säure, selbst in grösseren Dosen, ungiftig und wird, innerlich einverleibt, von den Pflanzenfressern unverändert ausgeschieden. Ein Kaninchen, 1.6 kg schwer, erhielt mittels der Schlundsonde 2 g des Natriumsalzes in den Magen injicirt und am nächsten Tage die gleiche Dosis ohne jede Intoxicationserscheinung. Der mittels Katheter entnommene Harn wurde auf dem Wasserbade verdunstet, nach dem Erkalten mit Salzsäure angesäuert und mit Aether extrahirt. Der ätherische Auszug hinterliess nach dem Abdestilliren des Aethers gelblich gefärbte Krystalle, deren wässrige Lösung mit Eisenchlorid sich kirschroth färbte. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser, unter Zusatz von Thierkohle, war die Substanz rein. Die Krystalle nach dem Trocknen waren stickstofffrei, schmolzen bei 210° und gaben bei der Verbrennung mit der Formel der Acetsalicylsäure übereinstimmende Zahlen. Gef. 60.3 pCt. C und 4.57 pCt. H.

### 316. H. v. Pechmann: Ueber gemischte Amidine.

[Aus dem chem. Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 12. Juli.)

In früheren Mittheilungen ist ausgeführt worden, dass die bekannten Methoden zur Darstellung der beiden stellungsisomeren Amidine



immer zu einem einzigen Product führen, obwohl Bildungsweisen und Formeln je zwei verschiedene Verbindungen erwarten lassen. Es wurde dies nachgewiesen für:

I.	II.
X = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , Y = C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> .CH <sub>3</sub> <sup>1)</sup>	X = H, Y = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>3)</sup>
X = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , Y = C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> <sup>2)</sup>	X = CH <sub>3</sub> , Y = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>4)</sup>
X = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , Y = C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> .NO <sub>2</sub> <sup>2)</sup>	X = CH <sub>3</sub> , Y = C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> <sup>4)</sup>
	X = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , Y = NH.C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>4)</sup>
	X = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , Y = CH <sub>2</sub> .C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>2)</sup>

Diese Körper zeigen gegen Jodalkyl ein verschiedenes Verhalten. Die unter I angeführten Verbindungen, in welchen X und Y aroma-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 869.

<sup>2)</sup> Vergl. die nächste Mittheilung.

<sup>3)</sup> Vergl. weiter unten.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 28, 2362.