

533. R. Hirsch: Nitrosulfosalicylsäure.

[Vorgetragen in der Sitzung vom 23. Juli von Hrn. R. Hirsch.]

(Eingegangen am 25. November.)

Durch Nitriren der Salicylsäure wurden zwei Nitrosalicylsäuren erhalten¹⁾, deren Constitution feststeht, da sie sowohl aus *o*- und *p*-Nitrophenol dargestellt, als auch durch Erhitzen in diese übergeführt werden können. Beim Sulfiren der Salicylsäure entstehen angeblich ebenfalls zwei Isomere, deren Constitution aber nicht festgestellt ist. Wenn es gelang, durch Sulfiren der Nitrosalicylsäure dieselben Verbindungen zu erhalten, wie durch Nitriren der Sulfosäuren, so war die Constitution der Letzteren dadurch nachgewiesen.

Eine Nitrosulfosalicylsäure ist von M. Mandt²⁾ durch Erhitzen der von dem *p*-Nitrophenol sich ableitenden α -Nitrosalicylsäure mit rauchender Schwefelsäure erhalten worden. Diese Säure giebt ein in haarfeinen, gelben Nadeln krystallisirendes basisches Calcium- und Baryum-Salz mit 12 Molekülen Krystallwasser; sie wurde in eine Amidosulfosalicylsäure übergeführt, die von einer durch Sulfiren der α -Amidosalicylsäure erhaltenen verschieden war.

Ueber Nitrirung der Sulfosalicylsäure liegt nur eine Notiz des Entdeckers³⁾ der Letzteren vor, nach welcher sie weder mit verdünnter, noch mit concentrirter Salpetersäure beim Erhitzen eine Zersetzung erleidet.

Diese Angabe war immerhin als unwahrscheinlich zu bezeichnen, und eine Nachprüfung ergab deren Unrichtigkeit. Im Folgenden theile ich die Beobachtungen mit, welche bei der Darstellung der Sulf- und Nitro-Salicylsäuren gemacht wurden und von den bisherigen abweichen: .

Sulfosalicylsäure.

10 Theile Salicylsäure wurden mit 50 Theilen concentrirter Schwefelsäure verrieben und im siedenden Wasserbade erhitzt. Nach wenigen Minuten ist Alles gelöst, und nach etwa $\frac{1}{2}$ Stunde erstarrt die Schmelze zu einem dicken Brei, wobei die Temperatur auf 108–109^o steigt. Durch Abpressen oder Absaugen lässt sich der grösste Theil der überschüssigen Schwefelsäure entfernen: Sulfosäure ist darin nicht in nennenswerthen Mengen erhalten.

Wird der Rückstand oder auch die ganze Schmelze in eine fast gesättigte Kochsalzlösung eingetragen — im ersteren Falle auf 10 Theile Salicylsäure ca. 200, im letzteren ca. 400 Theile Salzlösung —, so scheidet sich die gebildete Sulfosäure fast vollständig ab. Sie kann aus

¹⁾ Hübner, Ann. d. Chem. 195, 6. ²⁾ Diese Berichte 10, 1701.

³⁾ Mendius, Ann. d. Chem. 103, 45.

concentrirter Kochsalzlösung umkrystallisirt werden; sie lässt sich auch aus sehr wenig Wasser krystallisiren, was Mendius nicht gelungen ist.

Von den Salzen der Sulfosalicylsäure krystallisirt besonders schön und leicht mit 2 Molekülen Krystallwasser in derben Nadeln oder Säulen das Kaliumsalz, das sich in Wasser sehr leicht, in Alkohol fast garnicht löst. Es ist daher am besten aus verdünntem Alkohol zu krystallisiren. Durch successiven Zusatz von Alkohol zu der gesättigten wässrigen Lösung lässt sich eine Reihe von Krystallisationen des Salzes ausscheiden, deren Habitus sich ändert. Werden die verschiedenen Fractionen aber für sich umkrystallisirt, so wird immer wieder dasselbe Salz erhalten.

Aus diesem Grunde ist es mir sehr wahrscheinlich, dass auch die Beobachtung des von Ira Remsen¹⁾ beschriebenen Kaliumsalzes, welches in den letzten Mutterlaugen gefunden wurde, und sich durch den Krystallwassergehalt von dem gewöhnlichen Kaliumsalz unterscheidet (es enthält $1\frac{1}{2}$ Moleküle Wasser), auf nichts Anderem beruht, als auf einer etwas abweichenden Krystallform. Denn es ist mir nicht gelungen, auch wenn ich dem etwas umständlichen Verfahren Remsen's folgte, ein anderes Salz zu erhalten; Aenderungen in der Sulfirung ergaben auch kein anderes Resultat. Ich glaube daher, dass bei der von mir angegebenen Weise der Sulfirung nur eine Sulfosalicylsäure gebildet wird, und dass die zweite Säure so lange aus der Literatur zu streichen ist, bis ein sicheres Darstellungsverfahren dafür angegeben wird.

Nitrosalicylsäuren.

Die von Hübner angegebenen Verfahren der Darstellung von Nitrosalicylsäuren (Nitrirung in Eisessig oder Einwirkung der Dämpfe von Stickstoffdioxyd auf eine Lösung von Salicylsäure in Eisessig) sind ebenso wenig zweckmässig, wie die von ihm angegebenen Trennungsvorgänge; eine fast quantitative Ausbeute und glatte Trennung giebt das folgende Verfahren:

100 g Salicylsäure werden in der Kälte in 300 g conc. Schwefelsäure eingetragen, dann wird auf 0° abgekühlt und ein Gemisch von 90 g Salpetersäure (44°) und 270 g Schwefelsäure in Portionen von 5 ccm dazugegeben.

Die Temperatur steigt jedesmal um circa 7° und soll während der Nitrirung 10° nicht überschreiten; die suspendirte Salicylsäure geht allmählich in Lösung, und gegen Ende der Operation (das man auch daran erkennt, dass ein Zusatz der Nitrirungssäure keine erhebliche Temperatursteigerung mehr zur Folge hat) scheidet sich die gebildete Nitrosalicylsäure fast vollständig ab, sodass ein dicker Brei

¹⁾ Ann. d. Chem. 179, 107.

erhalten wird, der zur Beendigung der Reaction noch eine Stunde sich selbst überlassen wird. Die überschüssige Schwefelsäure wird durch Absaugen und Abpressen soweit als möglich entfernt, der Rückstand mit 2 L Wasser ausgekocht, siedend heiss filtrirt und das Auskochen noch einmal wiederholt.

Der Rückstand ist fast reine *a*-(*m*)-Nitrosalicylsäure; er wird in dem zehnfachen Gewicht Eisessig in der Wärme gelöst und beim Erkalten in derben, wohlausgebildeten, flächenreichen und glänzenden Krystallen erhalten. Noch vor dem vollständigen Erkalten wird die Mutterlauge von den Krystallen abgegossen, und in ihr werden die aus der wässrigen Lösung beim Erkalten ausgeschiedenen Nadeln aufgelöst. In die noch warme Lösung bringt man einige Krystalle der *a*-Nitrosäure und trennt wieder die Mutterlauge, sobald neben den derben Krystallen dieser Säure feine Nadeln in grösserer Menge sich ausscheiden. Das dann noch sich Abscheidende ist eine Doppelverbindung der *o*-(*m*)-Nitrosalicylsäure mit Essigsäure, welche schon beim Liegen an der Luft die Essigsäure rasch verliert. Die Krystallisation aus ca. 5 Theilen Eisessig kann zur Erzielung grosserer Reinheit noch einmal wiederholt werden.

Den Schmelzpunkt der *a*-Nitrosalicylsäure fand ich bei 230°. 10 g Säure, mit 20 g Schwefelsäure und 40 g Alkohol drei Stunden gekocht, liefern glatt den in schönen langen Nadeln krystallisirenden Ester der Säure vom Schmp. 93°.

Der Schmelzpunkt der *o*-Nitrosalicylsäure liegt, wenn sie durch längeres Erwärmen ganz von der Essigsäure befreit ist, scharf bei 144°; die Verbindung mit Essigsäure schmilzt unscharf schon bei 118–120°; der Ester vom Schmp. 118° wird leicht, wie bei der isomeren Säure, erhalten.

Nitrosulfosalicylsäure.

100 g Salicylsäure werden mit 500 g Schwefelsäure eine halbe Stunde im Wasserbade erhitzt und nach dem Erkalten bei einer Temperatur von circa 30° mit einem Gemisch von 90 g Salpetersäure und 270 g Schwefelsäure in Portionen von 10 ccm versetzt; die Temperatur ist zwischen 30 und 40° zu halten. Allmählich geht die Sulfosäure in Lösung, gegen Ende der Operation scheidet sich die Nitrosulfosäure theilweise nach dem Erkalten gänzlich aus. Die überschüssige Schwefelsäure wird abgesaugt, der Rückstand in circa 2 L Wasser aufgelöst und in der Wärme mit einer heissen Lösung von Barythydrat neutralisirt. An einem sehr markanten Farbumschlag erkennt man den Punkt, wo die Bildung basischen Salzes beginnt. Es wird heiss filtrirt und beim Erkalten das neutrale Baryumsalz der Nitrosulfosäure in schönen, wohlausgebildeten, gelbrothen Nadeln gewonnen, die in kaltem Wasser fast unlöslich,

in warmem nur schwer löslich sind. Das bei 120° getrocknete Salz gab 58.4 pCt. Baryumsulfat, während sich für das Salz $C_6H_2(OH)(NO_2) \left\langle \begin{smallmatrix} COO \\ S O_3 \end{smallmatrix} \right\rangle Ba$ 58.5 pCt. berechnen. Da das Salz beim

Calciniren schwach verpuffte, sodass ein kleiner Verlust entstand, musste die Fällung des Baryums in wässriger Lösung vorgenommen werden.

Wie erwähnt, hat Mendius angegeben, dass Sulfosalicylsäure durch kalte und warme Salpetersäure nicht angegriffen wird. Diese Angabe ist unrichtig; schon bei mehrstündigem Stehen einer Lösung von Sulfosalicylsäure in 5 Theilen Salpetersäure ist ein Gemenge verschiedener Nitrophenole und Nitrosalicylsäuren gebildet, das zu untersuchen wohl kein Interesse bietet. Offenbar wird die Sulfo-Gruppe bei dieser Nitrirung zunächst entfernt, während bei dem von mir angegebenen Verfahren die reichlich vorhandene, überschüssige Schwefelsäure einen Schutz ausübt.

Ebensowenig konnte ich die Angaben von Mandt¹⁾ über Bildung von Nitrosulfosalicylsäure durch Sulfiren von Nitrosalicylsäure bestätigen. Ich habe beide Nitrosalicylsäuren in die mehrfache Menge rauchender Schwefelsäure eingetragen, oder mit concentrirter und selbst mit schwach rauchender Schwefelsäure erhitzt, ohne im ersten Falle eine Einwirkung wahrzunehmen, während im letzten Falle eine radicale Zerstörung unter Entwicklung schwefliger Säure eintritt.

Hierüber behalte ich mir weitere Untersuchungen vor.

534. Julius Schmidt: Umwandlung der Maleïnsäure in Fumarsäure.

[Mittheilung aus dem chem.-technol. Labor. d. kgl. Techn. Hochschule in Stuttgart.]

(Eingeg. am 3. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. R. Pschorr.)

Maleïnsäure geht glatt in Fumarsäure über, wenn man sie für sich auf 140°, oder in 10—30-procentiger, wässriger Lösung auf 200—220°, oder in Benzollösung auf 130° erhitzt²⁾.

Ein langsamer Uebergang der Maleïnsäure in Fumarsäure lässt sich nachweisen, wenn man dieselbe mit Natronlauge auf etwa 106° erhitzt³⁾.

¹⁾ Diese Berichte 10, 1701.

²⁾ S. Tanatar, diese Berichte 23, Ref. 433; 27, 1365.

³⁾ A. Delisle, diese Berichte 24, 3620.