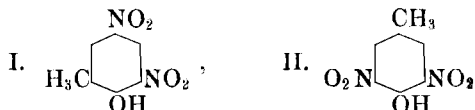


279. W. Borsche und E. Böcker:
 Ueber die Constitution der aromatischen Purpursäuren. V¹⁾.
 Die Purpuratreaction bei den 2,4-Dinitrophenolen.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 22. April 1904.)

Wie der Eine von uns in Gemeinschaft mit U. Locatelli²⁾ vor einiger Zeit gezeigt hat, reagirt sowohl Dinitro-*o*-kresol (I) wie auch Dinitro-*p*-kresol (II) mit Cyankalium unter Purpuratbildung.



Es hatte sich jedoch ergeben, dass die Reaction in beiden Fällen nicht in der gleichen Weise verläuft: im Purpurat aus Dinitro-*o*-kresol ist wie im Purpurat aus 2,4-Dinitrophenol nur ein Kernwasserstoffatom durch Cyan ersetzt, im Dinitro-*p*-kresolpurpurat dagegen noch ein zweites. Ausserdem schien der Reductionsprocess, der zugleich mit dem Eintritt der Cyangruppen vor sich geht, in einem Fall zu einer Nitrosoverbindung (resp. einem Chinonoxim), im anderen zu einem Hydroxylamin geführt zu haben. Zur Aufklärung dieser Verhältnisse haben wir das bisher vorliegende experimentelle Material einer nochmaligen genauen Prüfung unterzogen und die dabei gewonnenen Resultate durch Untersuchung einiger neu dargestellter Purpurate controllirt und sichergestellt.

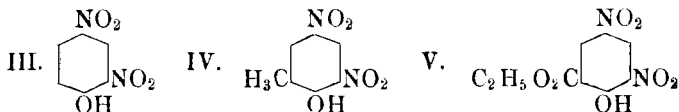
Zunächst überzeugten wir uns noch einmal davon, dass die drei Mononitrophenole überhaupt nicht, und von den Dinitrophenolen nur die 2,4- und die 2,6-Verbindung mit Cyankalium in der gewünschten Weise reagiren. Purpuratbildung tritt also nur ein, wenn mindestens zwei Nitrogruppen im Phenolmolekül vorhanden sind. Diese müssen sich in *m*-Stellung zu einander befinden, und wenigstens eine von ihnen muss dem Phenolhydroxyl benachbart sein. Der Anzahl der Nitrogruppen, die zum Hydroxyl *o*-ständig sind, entspricht die Anzahl der Cyangruppen, die bei der Reaction aufgenommen werden, freie Plätze für ihren Eintritt vorausgesetzt.

Die Purpurate zerfallen also in zwei scharf getrennte Klassen, je nachdem sie sich von 2,4- oder 2,6-Dinitrophenolen ableiten. Da im letzteren Falle der Verlauf der Reaction,

¹⁾ IV. Mittheilung: diese Berichte 36, 4357 [1903].

²⁾ Diese Berichte 35, 569 [1902].

der sie ihre Entstehung verdanken, durch secundäre Vorgänge complicirt wird, möchten wir Näheres darüber einer späteren Publication vorbehalten und heute nur über die neuen Beobachtungen berichten, die wir an den Purpuraten aus 2,4-Dinitrophenol (III), 3,5-Dinitro-*o*-kresol (IV) und 3,5-Dinitrosalicylsäureäthylester (V) gemacht haben.



Die bisherigen Versuche, Genaueres über Bildung und Constitution der Purpurate zu ermitteln, sind bekanntlich vor allem daran gescheitert, dass man die ihnen zu Grunde liegenden Säuren überhaupt nicht zu isoliren vermochte und auch bei der Reinigung der Salze selbst wegen ihrer Veränderlichkeit mit experimentellen Schwierigkeiten zu kämpfen hatte. Ueberdies enthalten die Purpurate zum Theil Krystallwasser, dessen Bestimmung wegen ihrer Zersetzlichkeit bei höherer Temperatur schwierig ist und unsichere Resultate giebt.

Wir haben nun gefunden, dass die Schnelligkeit, mit der die freien Purpursäuren zerfallen, vor allem von der Art der Säure abhängig ist, mit deren Hülfe sie aus ihren Salzen in Freiheit gesetzt werden. Durch Salzsäure oder Salpetersäure werden sie momentan verharzt, verdünnte Schwefelsäure zerstört sie schon merklich langsamer, und verdünnter Phosphorsäure gegenüber erweisen sie sich so beständig, dass sie mit ihrer Hülfe unverändert isolirt und zur Analyse gebracht werden können.

Es hat sich weiter herausgestellt, dass die Purpursäuren in ätherischer Lösung sehr viel widerstandsfähiger sind als in festem Zustande. Man kann solche Lösungen mehrere Tage aufbewahren und längere Zeit auf die Siedetemperatur des Aethers erhitzen, ohne dass sie eine nachweisbare Veränderung erleiden. Es lässt sich ihnen daher durch geeignete Trockenmittel unschwer alle Feuchtigkeit entziehen. Wenn man dann diese absolut wasserfreien Purpursäurelösungen mit einer Lösung von Ammoniakgas in trockenem Aether vermischt, so fallen die Ammoniumpurpurate aus, die ihrer Darstellung nach krystallwasserfrei sein müssen und daher in bequemster Weise eine Controlle der durch die Analyse der freien Purpursäuren ermittelten Formeln gestatten.

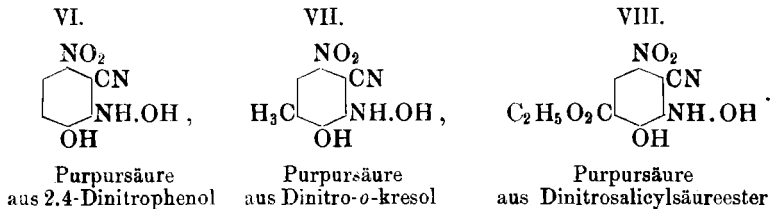
Aus den Analysen der Ammoniumsalze und der Purpursäuren selbst geht nun hervor, dass

die Purpursäure aus 2,4-Dinitrophenol, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_5\text{N}_2$, entsprechend der Formel $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_4\text{N}_3$,

die Purpursäure aus 3.5-Dinitrokresol-2, $C_7H_6O_5N_2$, entsprechend der Formel $C_8H_7O_4N_3$,

die Purpursäure aus 3.5-Dinitrosalicylsäureester, $C_9H_8O_7N_2$, entsprechend der Formel $C_{11}H_9O_6N_3$

zusammengesetzt ist. Ein Vergleich dieser Formeln mit den Bruttoformeln der Ausgangsmaterialien lehrt, dass in allen Fällen ein Sauerstoffatom ausgetreten und ein Molekül Cyanwasserstoff aufgenommen ist. Es ist also, da die Cyangruppe nachweisbar am Benzolkern steht, bei der Reaction ein Kernwasserstoffatom durch das Radical der Blausäure ersetzt und gleichzeitig eine Nitrogruppe zum Hydroxylaminrest reducirt worden; dass die Cyangruppe das zwischen den beiden Nitrogruppen befindliche Wasserstoffatom substituirt hat, haben wir in der IV. Mittheilung über die Constitution der aromatischen Purpursäuren nachgewiesen. Und wenn man, wie aus verschiedenen, zum Theil schon bei früherer Gelegenheit angeführten Gründen wahrscheinlich ist, annimmt, dass die Nitrogruppe in *o*-Stellung zum Phenolhydroxyl reducirt ist, ergeben sich für die drei untersuchten Purpursäuren folgende Constitutionsformeln:



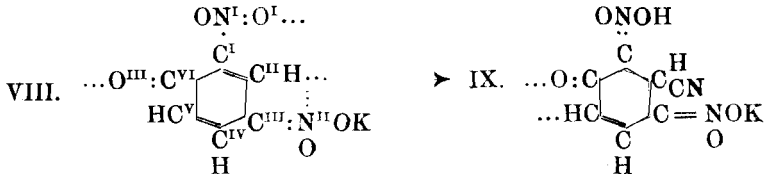
In den früheren Mittheilungen hat der Eine von uns die Purpursäuren aus Dinitrophenol und Dinitro-*o*-kresol als Substitutionsproducte des *o*-Benzochinonoxims betrachtet, und zwar vor allem wegen ihrer Unfähigkeit, mit salpetriger Säure unter Bildung von Nitrosoverbindungen zu reagiren. Wir können aber das negative Ergebniss dieser Versuche jetzt nicht mehr als ausschlaggebend ansehen, da nach den Werthen, die wir neuerdings für die Zusammensetzung der Purpursäuren ermittelt haben, sicher mehr Wasserstoff in ihnen enthalten ist, als dieser Annahme entsprechen würde. Auch harmoniren ihre chemischen Eigenschaften in mancher Hinsicht besser mit der Hydroxylamin- als mit der Chinoxim-Formel.

Aus dem bisher vorliegenden Beobachtungsmaterial scheint uns hervorzugehen, dass Purpurate aus aromatischen Polynitroverbindungen und Cyankalium nur bei Gegenwart und unter activer Betheiligung einer Hydroxylgruppe entstehen. Die Hydroxylgruppe beeinflusst aber die Reaction zwischen beiden in dieser Weise nur, wenn sie sich in *o*- und *p*-Stellung zu einer Nitrogruppe befindet, d. h. wenn sie so

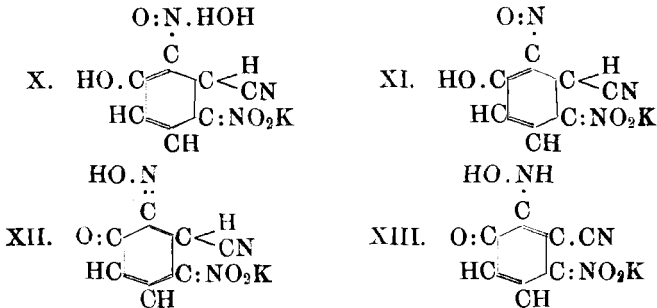
steht, dass sie die Umlagerung des Nitrophenols in die desmotrop-isomere, chinoïde Form ermöglicht. Diese haben wir deswegen dem folgenden Versuch, eine Erklärung für die Purpuratbildung zu geben, zu Grunde gelegt.

Wenn man auf das chinoïde Kaliumsalz des 2,4-Dinitrophenols (VIII) die Thiele'sche Theorie der ungesättigten Verbindungen anwendet, findet man, dass in ihm zwei Systeme conjugirter Doppelbindungen vorhanden sind, $O^I N^I C^I C^{II}$ und $N^{III} C^{III} C^{IV} C^{VI} O^{III}$. Additionen werden also vor allem in O^I und C^{II} oder in N^{III} und O^{III} stattfinden.

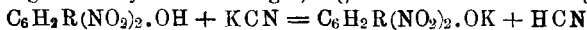
Bei der Anlagerung von Blausäure¹⁾ wird aus leicht ersichtlichen Gründen ersteres System bevorzugt; es entsteht zunächst eine (hypothetische) Substanz der Formel IX:



Diese wird durch das im Ueberschuss vorhandene Cyankalium reducirt, indem sich Wasserstoff an die Enden des neugebildeten Doppelbindungssystems $N^I C^I C^{VI} O^{III}$ addirt. Aber der resultirende Körper X ist ebenfalls nicht beständig. Er spaltet H_2O ab (XI) und geht durch Wasserstoffwanderung über in das Endproduct der Reaction, das Kaliummetapurpurat (XII resp. XIII):

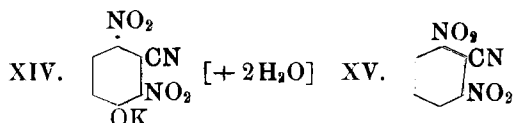


¹⁾ Dass sich in der ersten Phase der Purpuratbildung HCN und nicht KCN an das Nitrophenolsalz addirt, geht u. a. aus dem Verhalten des Dinitro-*p*-oxybenzoësäureäthylesters, $C_9H_5O_7N_2$, gegen Cyankalium hervor; es entsteht hier zuerst ein ziemlich beständiges Anlagerungsproduct von der Zusammensetzung $C_9H_7O_7N_2K \cdot 2HCN$. Ferner entweicht bei der Purpuratbildung fast gar kein Cyanwasserstoffgas, obgleich nach der Reaktionsgleichung:

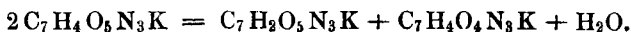


erhebliche Mengen davon auftreten müssten; es wird also augenscheinlich so gleich in anderer Weise gebunden.

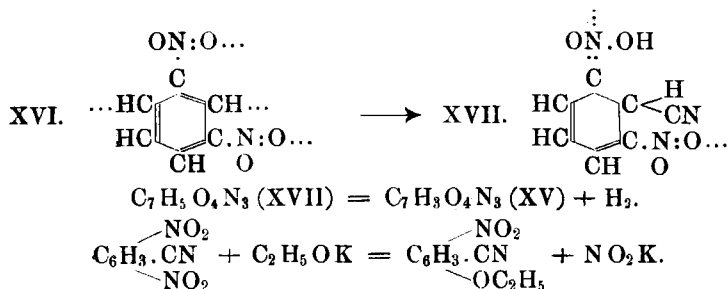
Arbeitet man in wässriger Lösung, so verläuft die Umsetzung zwischen 2,4-Dinitrophenol und Cyankalium, so weit sich dies bisher feststellen liess, ganz einheitlich in vorstehendem Sinne. Lässt man die Reagentien dagegen in alkoholischer Lösung auf einander einwirken, so sind dem normalen Reactionsproduct, dem Purpurat, nicht unerhebliche Quantitäten von Dinitrooxybenzonitrilkalium



(XIV) beigemischt. Augenscheinlich bildet in diesem Falle nicht das überschüssige Cyankalium das Reduktionsmittel, sondern das primäre Anlagerungsproduct IX, indem es zum Theil zur Dinitroverbindung oxydirt wird:



In analoger Weise dürfte sich übrigens auch die von Lobry de Bruyn studirte Reaction zwischen *m*-Dinitrobenzol, Cyankalium und Alkohol abspielen, nur wird in diesem Falle die Dinitroverbindung (XV) durch das nebenbei gebildete alkoholische Alkali gleich in Nitroäthoxybenzonitril und Kaliumnitrit gespalten¹⁾:



Experimentelles.

A. 2,4-Dinitrophenol und Cyankalium.

3-Cyan-2-hydroxylamino-4-nitrophenolkalium (Kalium-metapurpurat), $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_3\text{K} + 2\text{H}_2\text{O}$.

Als Ausgangsmaterial für unsere Versuche diente uns das Kalium-metapurpurat. Wir gewannen es nach den früheren Angaben des Einen von uns²⁾ durch Reduction von Dinitrophenol mit Cyankalium

¹⁾ cf. dazu auch Lobry de Bruyn, Rec. trav. chim. 23, 26 ff. [1904].

²⁾ Diese Berichte 33, 2720 [1900].

in wässriger Lösung und krystallisirten es zur Reinigung einige Male aus einer möglichst geringen Quantität verdünnter Cyankaliumlösung um.

Als wir die Reduction gelegentlich nach der Vorschrift von Borsche und Locatelli¹⁾ in alkoholischer Lösung vornahmen, konnten wir aus dem Rohproduct neben dem Purpurat eine schwerer lösliche Substanz isoliren. Sie krystallisirte aus heissem Wasser in gelben Nadeln und erwies sich als Dinitro-oxy-benzonitrilkalium.

Ammonium-metapurpurat, $C_7H_4O_4N_3.NH_4$.

3 g reines Kaliummetapurpurat werden in 50 ccm Wasser gelöst und portionsweise zu 50 ccm verdünnter Phosphorsäure gegeben, die sich in einem Scheidetrichter befinden und mit 1500 ccm Aether überschichtet sind; unmittelbar nach dem jedesmaligen Zusatz wird kräftig durchgeschüttelt, um die freigewordene Metapurpursäure sogleich in den Aether zu bringen. Wenn alles Purpurat zerlegt ist, wird die dunkelrothe ätherische Schicht von der wässrigen Flüssigkeit getrennt, mehrere Male mit destillirtem Wasser gewaschen und einige Tage über geschmolzenem Glaubersalz getrocknet. Dann wird sie filtrirt und mit einer Lösung von Ammoniakgas in wasserfreiem Aether vermischt. Sofort scheidet sich ein rother, voluminöser Niederschlag von Ammoniummetapurpurat ab, der sich beim Umschütteln rasch zusammenballt. Man sammelt ihn auf einem glatten Filter, lässt den Aether verdunsten und trocknet zur Analyse einen Tag lang im Exsiccator, den man zuvor mit Ammoniakgas gefüllt hat. Diese Vorsichtsmaassregel ist nothwendig, weil anderenfalls das Purpurat theilweise in freie Säure und gasförmiges Ammoniak zerfällt.

0.1179 g Sbst.: 0.1714 g CO_2 , 0.0417 g H_2O . — 0.1135 g Sbst.: 26.2 ccm N (18° , 758 mm).

$C_7H_8O_4N_4$. Ber. C 39.58, H 3.80, N 26.46.
Gef. » 39.93, » 3.96, » 26.50.

Die Stickstoffbestimmung wurde mit Bleichromat ausgeführt. Die Kohlensäure dazu wurde einem Kipp'schen Apparat entnommen: bei Anwendung von Magnesit entweicht, wie sich mit Nessler's Reagens leicht nachweisen lässt, in Folge der unvermeidlichen Erwärmung des Rohres ein Theil des an die Metapurpursäure gebundenen Ammoniaks schon vor dem Beginn der Verbrennung.

Die zur Darstellung des Ammoniumsalses erforderliche Lösung von Metapurpursäure in Aether lässt sich auch noch auf andere Weise bereiten, nämlich, indem man das Kaliummetapurpurat durch Kohlensäure zerlegt. Man bringt zu diesem Zweck eine Lösung von 3 g

¹⁾ Diese Berichte 35, 572 [1902].

Purpurat in 50 ccm Wasser zusammen mit $1\frac{1}{2}$ Litern Aether in einen geräumigen Rundkolben und leitet dann durch ein bis auf den Boden des Gefäßes reichendes Rohr einen kräftigen Strom von Kohlendioxyd in die Flüssigkeit. Nach Vollendung der Reaction wird die ätherische Schicht abgehoben, durch einen Strom trockner, kohlenstofffreier Luft oder mehrstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade von gelöstem Kohlendioxyd befreit und, wie oben angegeben, weiter verarbeitet. Ein auf diesem Wege dargestelltes Präparat von Ammoniummetapurpurat gab bei der Analyse folgende Werthe:

0.1213 g Sbst.: 0.1776 g CO_2 , 0.0483 g H_2O . — 0.1243 g Sbst.: 28.5 ccm N (15° , 756 mm).

$\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_4\text{N}_4$. Ber. C 39.58, H 3.80, N 26.46.
Gef. » 39.64, » 3.92, » 26.77.

Lässt man das ausgefällte amorphe Ammoniummetapurpurat einige Tage mit der ätherischen Mutterlauge stehen, so geht es allmählich in rothe Kryställchen über. Es ist in Farbe, Löslichkeit und sonstigen Eigenschaften dem Kaliummetapurpurat ausserordentlich ähnlich.

Baryum-metapurpurat, $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_3 \cdot \text{BaOH} + \text{H}_2\text{O}$ (?)

Zu einer auf 70° erwärmten Lösung von 3 g Ammoniummetapurpurat in 50 ccm Wasser wurde die berechnete Menge Chlorbaryum, in warmem Wasser gelöst, hinzugefügt. Beim Erkalten der Flüssigkeit krystallisirte das gebildete Baryummetapurpurat in dunkelrothen, metallglänzenden Nadelchen aus, die sich beim Kochen mit Wasser zersetzten und daher ohne weitere Reinigung analysirt werden mussten; nach den dabei erhaltenen Resultaten scheint ein basisches Salz, $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_3 \cdot \text{BaOH} + \text{H}_2\text{O}$ vorzuliegen.

0.1200 g Sbst.: 0.1032 g CO_2 , 0.0351 g H_2O . — 0.1108 g Sbst.: 9.7 ccm N (15° , 751 mm). — 0.1350 g Sbst.: 11.4 ccm N (15° , 759 mm). — 0.3010 g Sbst.: 0.1935 g SO_4Ba .

$\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_6\text{N}_3\text{Ba}$. Ber. C 22.92, H 1.93, N 11.49, Ba 37.48.
Gef. » 23.45, » 3.25, » 10.13, 9.93, » 37.84.

3-Cyan-2-hydroxylamino-4-nitrophenol (Metapurpursäure).

5 g Ammoniummetapurpurat werden in einem Erlenmeyer-Kolben in 200 ccm Wasser gelöst, auf 0° abgekühlt und mit der berechneten Menge eiskalter verdünnter Phosphorsäure versetzt. Die Metapurpursäure scheidet sich als rother voluminöser Niederschlag ab; sie wird sofort abfiltrirt, gut mit Eiswasser ausgewaschen und auf Thon möglichst schnell getrocknet.

Die freie Metapurpursäure bildet ein dunkelrothes Pulver, das sich bei 92° unter Stickoxydentwicklung zersetzt. Krystallisirt konnten wir sie bisher nicht erhalten. Sie lässt sich, wenn sie absolut trocken ist, unverändert aufbewahren, bleibt auch, in viel reinem Wasser suspendirt, tagelang unverändert. Dagegen erweist sie sich bei Gegenwart geringer Feuchtigkeitsmengen als ausserordentlich unbeständig, vermuthlich, weil in diesem Fall die Stickoxyde, die bei ihrem freiwilligen Zerfall sich bilden, rasch eine hohe Concentration erreichen und dann den Fortgang der Zersetzung rapide beschleunigen.

0.1620 g Sbst.: 0.2570 g CO₂, 0.0333 g H₂O. — 0.1485 g Sbst.: 0,2330 g CO₂, 0.0301 g H₂O. — 0.1377 g Sbst.: 24.9 ccm N (7°, 758 mm). — 0.1426 g Sbst.: 26.1 ccm N (10°, 752 mm). — 0.2031 g Sbst.: 0.0002 g Asche.

C₇H₅O₄N₃. Ber. C 43.04, H 2.58, N 21.58.

Gef. » 43.26, 42.81 » 2.28, 2.25, » 21.78, 21.68.

B. Dinitro-*o*-kresol und Cyankalium:

4-Cyan-hydroxylamino-5-nitro-2-oxy-1-methyl-benzol-Kalium (Kalium-*o*-kresolpurpurat), C₈H₆O₄N₃K.

Kalium-*o*-kresolpurpurat wird am besten in derselben Weise wie das Kaliummetapurpurat dargestellt und gereinigt. Lässt man Dinitro-*o*-kresol und Cyankalium in alkoholischer Lösung miteinander reagieren, so bildet sich nebenbei Dinitro-oxy-tolunitralkalium, und zwar um so mehr, je energischer die Reaction verläuft. Es ist in Cyankaliumlösung erheblich schwerer löslich als das Purpurat und deswegen durch wiederholtes Umkrystallisiren leicht davon zu trennen. Das gereinigte Salz wurde mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt und das Nitril durch seinen Schmelzpunkt (148°), den Schmelzpunkt seiner Anilinverbindung (158°) und mit dem analytisch auf anderem Wege dargestellten Präparat¹⁾ identificirt.

0.1154 g Sbst.: 0.1809 g CO₂, 0.0255 g H₂O. — 0.1454 g Sbst.: 24.4 ccm N (17°, 741 mm).

C₈H₅O₅N₃. Ber. C 43.01, H 2.26, N 18.88.

Gef. » 42.78, » 2.45, » 18.83.

Ammonium-*o*-kresolpurpurat, C₈H₆O₄N₃.NH₄.

Darstellung und Analyse dieser Verbindung wurden in derselben Weise vorgenommen, wie oben für das Ammoniummetapurpurat angegeben. Präparat I war mit Hülfe der Phosphorsäuremethode, II vermittelst Kohlensäure gewonnen.

I. 0.1720 g Sbst.: 0.2676 g CO₂, 0.0729 g H₂O. — 0.1093 g Sbst.: 22.4 ccm N (7°, 764 mm).

¹⁾ Diese Berichte 35, 573 [1902], 36, 4357 [1903].

H. 0.1690 g Sbst.: 0.2649 g CO₂, 0.0689 g H₂O. — 0.1100 g Sbst.: 0.1722 g CO₂, 0.0492 g H₂O. — 0.1159 g Sbst.: 25.4 ccm N (15°, 740 mm).

C ₈ H ₁₀ O ₄ N ₄ .	Ber. C 42.43,	H 4.46,	N 24.82.
	Gef. I » 42.44,	» 4.71,	» 25.00.
	» II » 42.74, 42.70,	» 4.52, 4.95,	» 24.98.

In seinen äusseren Eigenschaften zeigt das Ammonium-*o*-kresolpurpurat weitgehende Aehnlichkeit mit dem Metapurpursäuresalz.

4-Cyan-3-hydroxylamino-5-nitro-2-oxy-1-methyl-benzol (*o*-Kresolpurpursäure).

Die freie *o*-Kresolpurpursäure wird leicht erhalten, wenn man reines Ammoniumsalz mit verdünnter Phosphorsäure zerlegt und bei ihrer Isolirung die früher beschriebenen Vorsichtsmaassregeln beobachtet. Sie bildet ein in absolut trockenem Zustande ganz beständiges Pulver von dunkelrothvioletter Farbe, löst sich nicht in Wasser, ziemlich leicht in den meisten organischen Lösungsmitteln und zersetzt sich um 180° unter Stickoxydentwicklung,

0.2134 g Sbst.: 0.3570 g CO₂, 0.0688 g H₂O. — 0.1142 g Sbst.: 0.1928 g CO₂, 0.0378 g H₂O. — 0.1032 g Sbst.: 18 ccm N (10°, 752 mm). — Aschenbestimmung: 0.2100 g Sbst. hinterliessen keinen wägbaren Rückstand.

C ₈ H ₇ O ₄ N ₃ .	Ber. C 45.89,	H 3.37,	N 20.14.
	Gef. » 45.56, 46.04,	» 3.58, 3.67,	» 20.66.

C. 3,5-Dinitro-salicylsäureester und Cyankalium.

Kaliumsalz des 4-Cyan-3-hydroxylamino-5-nitro-2-oxy-benzoëssäureäthylesters, C₁₀H₈O₆N₃K.

10 g Dinitrosalicylsäureäthylester (aus Dinitrosalicylsäure durch Veresterung mit alkoholischer Salzsäure dargestellt) werden in 25 ccm warmem Alkohol gelöst und langsam mit einer gleichfalls warmen Lösung von 10 g Cyankalium in 35 ccm Wasser vermischt. Es tritt eine mässige Reaction ein, die man im Gang erhält, indem man das Reactionsgefäss öfter in Wasser von 90° eintaucht und gut durchrührt. Nach etwa 20 Minuten ist die Reduction beendet. Man lässt dann erkalten, saugt scharf ab und wäscht das auf dem Filter bleibende Purpurat erst mit kaltem Wasser, dann mit Alkohol und Aether. Es wird so fast analysenrein in einer Ausbeute von etwa 90 pCt. der Theorie erhalten.

Kaliumsalicylsäureesterpurpurat krystallisirt aus Wasser, von dem es auch in der Wärme ziemlich schwer gelöst wird, in feinen, ziegelrothen Nadeln, die, auf einem Platinblech erhitzt, unter starker Rauchentwicklung verpuffen.

0.1463 g Sbst.: 0.2099 g CO₂, 0.0404 g H₂O. — 0.1667 g Sbst.: 0.2399 g CO₂, 0.0443 g H₂O. — 0.1245 g Sbst.: 15 ccm N (15.5°, 750 mm). — 0.1494 g Sbst.: 18.1 ccm N (15°, 751 mm). — 0.2023 g Sbst.: 0.0591 g SO₄K₂. — 0.2060 g Sbst.: 0.0582 g SO₄K₂.

C₁₀H₈O₆N₃K. Ber. C 39.30, H 2.64, N 13.79, K 12.82.
 Gef. » 39.12, » 3.06, » 13.92, » 13.12.
 » » 39.24, » 2.95, » 14.01, » 12.69.

Ammonium-salicylsäureesterpurpurat, C₁₀H₈O₆N₃.NH₄.

Durch den Eintritt der Carboxäthylgruppe in das Molekül ist der saure Charakter der Metapurpursäure so sehr gesteigert, dass die Salze des Cyanhydroxylaminonitrooxybenzoësäureesters durch Kohlensäure nicht mehr zerlegt werden. Zur Darstellung seiner Ammoniumverbindung, die im übrigen in der wiederholt beschriebenen Weise ausgeführt wird, kann man daher nur verdünnte Phosphorsäure verwenden.

0.1105 g Sbst.: 0.1709 g CO₂, 0.0449 g H₂O. — 0.1101 g Sbst.: 18.8 ccm N (17°, 746 mm).

C₁₀H₁₃O₆N₄. Ber. C 42.22, H 4.26, N 19.75.
 Gef. » 42.18, » 4.51, » 19.44.

In seinen äusseren Eigenschaften gleicht das Ammoniumsalicylsäureesterpurpurat völlig dem Kaliumsalz dieser Säure.

4-Cyan-3-hydroxylamino- 5-nitro-2-oxy-benzoësäureäthylester.

5 g Kaliumsalz werden mit etwa 30 ccm ziemlich concentrirter, wässriger Phosphorsäure versetzt und unter gutem Umrühren vorsichtig auf 50–60° erwärmt. Sobald die Suspension eine gleichmässig hellrothe Farbe angenommen hat und alles Kaliumsalz, das leicht an seiner dunkleren Färbung erkannt werden kann, verschwunden ist, lässt man absitzen, wäscht zunächst einige Male durch Decantiren mit lauwarmem Wasser und dann auf dem Filter, bis alle anorganischen Verunreinigungen entfernt sind. Dann wird die Säure auf Thonteller und schliesslich im Vacuumexsiccator getrocknet. Sie wird so als amorphes, orangegelbes Pulver erhalten, das sich in Wasser nicht, ziemlich leicht in Alkohol und Eisessig, schwieriger in Aether löst.

0.1409 g Sbst.: 0.2308 g CO₂, 0.0459 g H₂O. — 0.1237 g Sbst.: 0.2025 g CO₂, 0.0398 g H₂O. — 0.1312 g Sbst.: 17.7 ccm N (11°, 738 mm). — 0.1080 g Sbst.: 15.4 ccm N (21°, 742 mm).

C₁₀H₉O₆N₃. Ber. C 44.91, H 3.40, N 15.76.
 Gef. » 44.68, 44.64, » 3.61, 3.57, » 15.61, 15.83.

Aus Eisessig lässt sich der Ester, wenn man immer nur kleine Portionen davon verwendet und nicht über 80–85° erwärmt, unverändert umkrystallisiren. Er scheidet sich daraus in blutrothen Nadeln oder Schuppen ab, die bei 186° schmelzen und sich gleich darauf zersetzen.

0.1180 g Sbst.: 0.1926 g CO₂, 0.0402 g H₂O. — 0.1317 g Sbst.: 18.4 ccm N (23°, 754 mm).

C₁₀H₉O₆N₃. Ber. C 44.91, H 3.40, N 15.76.

Gef. » 44.51, » 3.78, » 15.61.

280. Richard Willstätter und Walter Kahn: Ueber δ-Trimethyl-valerobetain.

[III. Mittheilung¹⁾ über Betaïne.]

[Aus dem chemischen Laboratorium der königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 25. April 1904.)

Charakteristische Unterschiede zwischen den Aminosäuren der Fettreihe mit verschiedener Stellung der basischen Gruppe zum Carboxyl treten beim Erhitzen ihrer quaternären Alkylverbindungen, der Betaïne, auf die Schmelztemperatur zu Tage. In einer früheren Mittheilung ist gezeigt worden, dass die α-Betaïne sich in isomere Ester der tertiären Aminosäuren umlagern, während β-Propiobetain und γ-Butyrobetain Trimethylamin abspalten, indem Ersteres Acrylsäure (bezw. ihr Trimethylaminsalz), Letzteres Butyrolacton bildet. Diesen Vergleich haben wir nun durch die Untersuchung des einfachsten δ-Betaïns, der Trimethylaminovaleriansäure, vervollständigt.

Es liegt am nächsten, dieses Betaïn durch Alkylieren der δ-Amino-valeriansäure darzustellen, die man nach C. Schotten²⁾ durch Oxydation des Benzoylpiperidins, nach S. Gabriel³⁾ mittels der Phtalimidmethode aus Natriummalonester und Brompropylphtalimid und nach O. Wallach⁴⁾ in Form ihres Lactams bei der Beckmann'schen Umlagerung des Cyclopentanoxims gewinnt. Allein die δ-Aminosäure ist auf diesen verschiedenen Wegen schwer in grösserer Menge zugänglich. Wir zogen es deshalb vor, ihr Trimethylderivat direct

¹⁾ Frühere Mittheilungen: Diese Berichte 35, 584 [1902]; 37, 401 [1904].

²⁾ Diese Berichte 17, 2546 [1884]; 21, 2240 [1888].

³⁾ Diese Berichte 23, 1769 [1890]; S. Gabriel und W. Aschan, diese Berichte 24, 1365 [1891].

⁴⁾ Ann. d. Chem. 312, 179 [1900].