

ANNALEN

DER

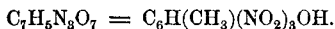
CHEMIE UND PHARMACIE.

CLXIII. Band.

Ueber die Chrysanissäure; von Dr. *H. Salkowski*.

(Eingelaufen den 15. März 1872.)

Die Chrysanissäure wurde von Cahours *) im Jahre 1849 entdeckt und nach ihrer schön goldgelben Farbe so benannt. Er erhielt sie durch Behandlung der Nitroanissäure mit rauchender Salpetersäure und trennte sie von dem gleichzeitig hierbei in reichlicher Menge entstehenden Di- und Trinitroanisol durch Ammoniak. Cahours folgerte für die Chrysanissäure aus seinen Analysen der freien Säure, des Ammoniak- und Silbersalzes, sowie ihres Aethyläthers die Formel $C_{14}H_5N_3O_{14}$, oder mit Benutzung der heute gebräuchlichen Atomgewichte $C_7H_5N_3O_7$, und betrachtete sie, da sie das Verhalten einer einbasischen Säure zeigte, als methy- lirt e Pikrinsäure :



Wenn diese Formel der Chrysanissäure für die Erklärung ihrer Entstehung aus Nitroanissäure auch Schwierigkeiten bot, so genügte sie doch vollständig zur Erklärung ihres Verhaltens als Säure; der Charakter des Phenolwasserstoffs erschien hier

*) Ann. chim. phys. [3] 27, 454; diese Annalen 24, 308.

durch den Eintritt dreier Nitrogruppen in gleicher Weise verändert, wie in der Pikrinsäure.

Als dann später von Fairlie *) durch Behandlung von Cressol aus Steinkohlentheer mit Salpetersäure ein *Trinitrocressol* erhalten wurde, welches L. Duclos **) genauer untersuchte, sprach Kolbe ***) die Vermuthung aus, dafs dasselbe mit der bereits länger bekannten Chrysanissäure, deren gleiche Zusammensetzung jenen Chemikern entgangen zu sein scheint, identisch sei.

Beilstein und Kellner †) wiesen in einer späteren Abhandlung darauf hin, dafs der angenommenen Identität beider Substanzen die thatsächliche Grundlage noch fehle; aber ihre zu dem Zweck, diese Grundlage zu schaffen, unternommene Arbeit hatte das Resultat, dafs hier weder eine Identität, noch auch überhaupt eine Isomerie vorliege. Sie fanden vielmehr die Zusammensetzung der Chrysanissäure der Formel $C_7H_5N_3O_6$ entsprechend, welche sich von der Cahours' durch einen Mindergehalt von einem Atom O unterscheidet. Beilstein und Kellner stellten verschiedene Derivate der Chrysanissäure dar, auf welche ich weiter unten zurückkomme, und wiesen ihre Verschiedenheit von dem gleich zusammengesetzten *Trinitrotoluol* nach, welches Wilbrand ††) zu diesem Zwecke darstellte. Für die Erklärung der Constitution der Chrysanissäure ergaben sich indessen aus ihren Versuchen keine genügenden Anhaltspunkte, und die von Beilstein und Kellner aufgestellte Formel $C_7H_5(NO_2)_3$, welche die Chrysanissäure als isomer mit Trinitrotoluol erscheinen liefs, war wenig geeignet, das Verhalten derselben zu erklären.

*) Diese Annalen **92**, 319.

) Daselbst **109, 141.

***) Lehrbuch der organischen Chemie **2**, 145.

†) Diese Annalen **128**, 164.

††) Daselbst **128**, 178.

Darauf veröffentlichte Erlenmeyer *) im Anschluss an ein Referat über die erwähnte Arbeit von Beilstein und Kellner seine Ansicht über die Constitution der Chrysanissäure, dahin gehend, dafs dieselbe dem Nitroform von Schischkoff, welches sich auch wie eine Säure verhält, an die Seite zu stellen und als diesem analog constituirt zu betrachten sei; jedoch gab Erlenmeyer einer anderen Formel des Nitroforms, als sie von Schischkoff gebraucht war, den Vorzug, indem er in demselben nicht drei, sondern nur zwei Nitrogruppen annahm und es als Abkömmling der Salpetersäure betrachtete. Folgende Formeln drücken diefs aus :

Salpetersäure NO_2, OH

Nitroform $\text{NO}[\text{C}(\text{NO}_2)_2]''$, OH.

Die Chrysanissäure erhielt dann die analoge Formel :

$\text{NO}[\text{C}_7\text{H}_4(\text{NO}_2)_2]''$, OH,

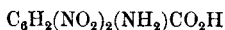
welche in der That im Stande war, die sauren Eigenschaften derselben befriedigend zu erklären. Allein abgesehen davon, dafs auch diese Formel von der Bildungsweise der Chrysanissäure keine Rechenschaft zu geben vermochte, mußte sie schon deshalb unwahrscheinlich erscheinen, weil die ihr zu Grunde liegende Anschauung von der Constitution des Nitroforms mit den Thatsachen nicht wohl in Einklang zu bringen war. Vielmehr war es, falls die Chrysanissäure sich überhaupt dem Nitroform an die Seite stellen liefs, wahrscheinlicher, dafs auch sie drei Nitrogruppen enthalte, von denen wenigstens eine ein Wasserstoffatom der Methylseitenkette ersetze und dadurch einem anderen Wasserstoffatom derselben einen metallähnlichen Charakter ertheilte.

Von diesen Gesichtspunkten aus unternahm ich auf Veranlassung des Herrn Prof. Kekulé eine erneute Untersuchung

*) Zeitschrift für Chemie 1863, 665.

der Chrysanissäure, welche wesentlich den Zweck hatte, die Constitution derselben aufzuhellen.

Das Resultat dieser Untersuchung, welche im chemischen Institut zu Bonn angefangen und in dem hiesigen Universitätslaboratorium beendigt wurde, hat zu der unerwarteten Folgerung geführt, dafs die Chrysanissäure einfach als *Dinitroamidobenzoësäure* von der Formel :



zu betrachten ist, und zwar als diejenige Modification, welche bezüglich der gegenseitigen Stellung der Amido- und Carboxylgruppe in die *Parareihe* gehört. Dafs der Chrysanissäure diese Formel zukommt, wird durch folgende Reactionen bewiesen :

1) Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure geht sie in eine um O_4 ärmere und um H_4 reichere Substanz über, sie enthält also zwei Nitrogruppen.

Die so erhaltene Substanz von der Formel einer *Triamidobenzoësäure* $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NH}_2)_3\text{CO}_2\text{H}$ bildet mit Säuren wohl charakterisirte Salze, aber sie zeigt auch noch das Verhalten einer Säure. Sie zersetzt sich beim Erhitzen in Kohlensäure und einen basischen Körper von der Zusammensetzung des Triamidobenzols.

2) Durch Einwirkung von starker Chlorwasserstoffsäure bei höherer Temperatur geht die Chrysanissäure in *Trichlorbenzoësäure*, $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3\cdot\text{CO}_2\text{H}$ über. Da die Carboxylgruppe bei dieser Reaction nicht entstehen kann, so mufs sie schon in der Chrysanissäure vorhanden sein, wofür auch die Eigenschaften des vorigen Productes sprechen.

Die Reaction ist das erste Beispiel einer Ersetzung von Nitro- und Amidogruppen durch Chlor; ich bin damit beschäftigt, analoge Fälle zu sammeln.

3) Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf eine heifse wässerige Lösung der Chrysanissäure wird die Amido-

gruppe in die Hydroxylgruppe übergeführt; es entsteht eine *Dinitrooxybenzoesäure*, $C_6H_2(NO_2)_2OH \cdot CO_2H$.

4) Dieselbe Umwandlung erleidet die Chrysanissäure bei Einwirkung ätzender Alkalien. Es entwickelt sich hierbei Ammoniak. Der Diäthyläther der so entstehenden Oxysäure, $C_6H_2(NO_2)_2OC_2H_5 \cdot CO_2C_2H_5$, giebt bei der Behandlung mit Ammoniak wieder Chrysanissäure.

Diese Reactionen sind für die oben aufgestellte Formel beweisend.

Erinnert man sich der Bildungsweise der Chrysanissäure, so wird das Ergebniss, dafs sie eine Amidosubstanz ist, nur verständlich durch die weitere und auch erst nach Ermittlung ihrer Constitution aufgefundene Thatsache, dafs die Chrysanissäure *nicht direct* bei der Einwirkung der rauchenden Salpetersäure auf Nitroanissäure entsteht, sondern *erst bei der Behandlung* des bei dieser Reaction erhaltenen Productes *mit Ammoniak*; dieses Product enthält nämlich *Dinitroanissäure*, welche nach der Gleichung

$$C_6H_2(NO_2)_2OCH_3 \cdot CO_2H + NH_3 = C_6H_2(NO_2)_2(NH_2)CO_2H + HOCH_3$$

in Chrysanissäure übergeht; eine Reaction, die, wie ich gefunden habe, bei mehrfach nitrirten Derivaten des Benzols eine sehr allgemeine ist. Aus derselben geht zugleich hervor, dafs die Amido- und Carboxylgruppe in der Chrysanissäure dieselbe gegenseitige Stellung einnehmen, wie die Seitenketten der Anissäure, d. h. die Parastellung.

Ich wende mich nun zur Beschreibung meiner Versuche *).

*) Die Temperaturangaben im Folgenden sind, wo es nicht besonders bemerkt ist, nicht corrigirt, und beziehen sich, sofern sie unter 250° liegen, auf ein Thermometer, welches bei fast normalem Druck (760,5 MM.) im schmelzenden Schnee bei $+ 0,3^\circ$; ganz im Wasserdampf bei $100,3^\circ$; bis 150° im Naphtalindampf (übri ger Faden 35°) bei $215,7^\circ$ und bis 80° im Naphtalindampf

I. Darstellung der Chrysanissäure.

Bei der Darstellung der Chrysanissäure verfuhr ich genau nach der von Cahours angegebenen und auch von Beilstein und Kellner eingehaltenen Methode.

Für die Darstellung der erforderlichen Nitroanissäure *) habe ich eine etwas stärkere Salpetersäure (von 1,4 spec. Gewicht) vorgezogen, da bei Anwendung der Säure von 1,3 spec. Gewicht die Nitroanissäure mitunter noch etwas Anissäure enthält, was man durch Kochen derselben mit Zinn und Salzsäure erkennt, wobei sich nach dem Erkalten die unveränderte Anissäure ausscheidet, während die Nitroanissäure zu Amidoanissäure reducirt wird und in Lösung bleibt. Die in einer tubulirten, mit Rückfluskühler verbundenen Retorte befindliche Säure, wird dann jedoch nicht bis zum Kochen, sondern nur so weit erwärmt, bis das Anisöl, welches man aus einem im Tubulus befindlichen Tropftrichter tropfenweise in die Säure fließen läßt, sich unter Zischen löst. Sobald die Tropfen des Anisöls sich träge zu lösen anfangen, unterstützt man die Reaction durch Wärme und hört mit dem Eintropfen auf, wenn das Oel längere Zeit ungelöst in der Säure schwimmt.

(übriger Faden 27°) bei 213,9° stand. Aus den beiden letzten Beobachtungen berechnet sich nach der Correctionsformel von Kopp der Siedepunkt des Naphtalins 1) zu 217,5°, 2) zu 217,75°

*) Diese und nicht Anissäure dient zur Darstellung der Chrysanissäure. Cahours nennt freilich in der Einleitung des Abschnitts „Chrysanissäure“ beide Substanzen als Ausgangsmaterialien, spricht jedoch bei der genaueren Beschreibung der Darstellung in der Originalabhandlung nur von *Nitroanissäure*. In der Uebersetzung in diesen Annalen steht an dieser Stelle irrthümlich *Anissäure*, und diese Angabe ist, wie schon Beilstein und Kellner bemerken, in Gmelin's Handbuch übergegangen. Ich habe bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf *Anissäure* bei mehreren Versuchen stets nur *Nitroanissäure* erhalten. Leider ist jene irrthümliche Angabe auch bereits in ein neueres Lehrbuch übergegangen (Roscoe-Schorlemmer).

Es gelingt auf je 1000 Grm. Säure höchstens 90 bis 100 Grm. Anisöl einzutragen. Die weitere Behandlung ist die gewöhnliche. Man erwärmt noch kurze Zeit bis zum gelinden Sieden, verdünnt dann mit dem 2- bis 3 fachen Wasser, wascht die abgeschiedene Säure aus, löst in Ammoniak (wobei ein Oel zurückbleibt) und fällt wieder durch eine Säure. Man erhält so 60 bis 70 pC. vom Gewicht des Anisöls an Nitroanissäure.

Die weitere Behandlung der Nitroanissäure mit rauchender Salpetersäure ist genau die von den mehrfach genannten Autoren angegebene, und ich habe ihrem Verfahren und den von ihnen beobachteten Erscheinungen nichts hinzuzufügen. Zum besseren Verständnifs des später über die Bildungsweise der Chrysanissäure Anzuführenden sei es mir jedoch gestattet, hier das Verfahren nochmals kurz zu beschreiben.

Die gut getrocknete Nitroanissäure wird mit dem $2\frac{1}{2}$ - bis 3 fachen Gewicht rother rauchender Salpetersäure etwa $\frac{3}{4}$ Stunden gelinde gekocht, dann in das etwa 20 fache Volum Wasser gegossen. Das sich hierbei ausscheidende Oel erstarrt bald zu einem festen Kuchen, während sich die über ihm stehende Flüssigkeit mit einer flockigen Fällung erfüllt. Der Kuchen wird gepulvert und mit verdünntem kaltem Ammoniak ausgezogen, welches das in ihm enthaltene Di- und Trinitroanisöl ungelöst läßt. Die flockige Ausscheidung wird nach dem Auswaschen ebenfalls mit Ammoniak extrahirt. Die ammoniakalischen Lösungen liefern, entsprechend concentrirt, eine Krystallisation von chrysanissaurem Ammoniak, welches mehrmals umkrystallisirt und dann durch eine Säure zersetzt wird. Die niedergeschlagene schön gelbe Säure wird dann aus heifsem Alkohol umkrystallisirt.

Die Angaben von Beilstein und Kellner bezüglich der Unterschiede derjenigen Säure, welche aus der flockigen Fällung gewonnen wird und welche sie deshalb als β -Chrysanissäure bezeichnen, kann ich zum Theil bestätigen; eine genauere

Vergleichung der aus derselben und aus der eigentlichen (α -)Chrysanissäure erhaltenen Derivate, auf welche ich am Schlusse dieses Aufsatzes zurückkomme, hat mich jedoch von der bereits von Erlenmeyer vermutheten Identität beider überzeugt.

Was die Menge der so erhaltenen Chrysanissäure betrifft, so schwankte die Ausbeute an krystallisirter Säure bei verschiedenen Darstellungen zwischen 14 und 20 pC. der angewendeten Nitroanissäure, war also verhältnißmäfsig nicht bedeutend. Der grösste Theil der Nitroanissäure wird in nitrirte Anisole vom Schmelzpunkt 86 bis 87°, also hauptsächlich Dinitroanisole, verwandelt (es wurden davon 46 bis 57 pC. erhalten), ein anderer Theil bleibt unverändert. Die unveränderte Nitroanissäure findet sich in den Mutterlaugen des chrysanissauren Ammoniaks und kann aus denselben durch Ausfällen mit Chlorcalcium, Umkrystallisiren des Kalksalzes aus viel heifsem Wasser und Zersetzung der heifsen Lösung durch Salzsäure, worauf sie beim Erkalten in feinen gekrümmten Nadeln auskrystallisirt, wieder gewonnen werden. Eine so erhaltene Säure schmolz nach dem Umkrystallisiren aus heifsem Wasser bei 186 bis 187° (Schmelzpunkt der Nitroanissäure) und gab bei der Verbrennung 48,30 pC. Kohlenstoff und 3,79 pC. Wasserstoff (berechnet 48,73 und 3,55). Dieselben Mutterlaugen enthalten aber auch noch eine beträchtliche Menge Chrysanissäure (oder vielleicht Dinitroanissäure), welche daraus durch Ansäuern, Kochen mit einer zur Lösung des Niederschlags unzureichenden Menge Wasser und Filtriren durch ein Wasserbadfilter gewonnen werden kann. Die hierbei ungelöst bleibende Säure giebt, in heifsem Ammoniak gelöst und einigemal umkrystallisirt, noch grofse Mengen von chrysanissaurem Ammoniak.

II. Eigenschaften und Verbindungen der Chrysanissäure.

Zu den in den citirten Abhandlungen enthaltenen Beschreibungen der Chrysanissäure habe ich wenig hinzuzusetzen. Sie krystallisirt aus Alkohol in glänzenden rhombischen Blättchen, deren Contouren jedoch in der Regel schwach gekrümmt sind, aus heissem Wasser in haarfeinen, meist gekrümmten, büschelförmig vereinigten Nadeln. Auch in kaltem Wasser ist sie nicht absolut unlöslich, unlöslich dagegen in verdünnten Säuren; aus der gelben wässerigen Lösung wird sie durch Zusatz von Säuren in krystallinischen Flocken gefällt.

Ueber den Schmelzpunkt der Chrysanissäure existirt keine Angabe. Cahours giebt nur an, dafs sie „bei gelindem Erwärmen“ schmilzt, Beilstein und Kellner erwähnen den Schmelzpunkt nicht. Ich war daher Anfangs im Zweifel, Cahours' Chrysanissäure in Händen zu haben, als ich den Schmelzpunkt meiner Säure bei 259° fand. Da aber alle übrigen Eigenschaften derselben, sowie die Analysen, vollständig mit den vorhandenen Angaben übereinstimmten, so blieb nichts übrig, als 259° als den Schmelzpunkt der Chrysanissäure anzusehen, der dann auch durch zahlreiche spätere Bestimmungen an Säure der verschiedensten Darstellung bestätigt worden ist. Der Schmelzpunkt der sogenannten β -Chrysanissäure ist genau derselbe.

Von Salzen der Chrysanissäure habe ich keine neuen dargestellt, da die bekannten sie hinreichend als einbasische Säure charakterisiren und somit von neuen Salzen kein Aufschluß über die Constitution der Säure zu erwarten stand. Diejenigen, deren Analyse unten mitgetheilt ist, wurden wesentlich zu dem Zweck dargestellt und analysirt, die Identität meiner Säure mit der von Beilstein und Kellner beschriebenen festzustellen.

Chrysanissäure aus Alkohol krystallisirt, bei 100° getrocknet.

1. 0,5271 Grm. gaben 0,7098 Kohlensäure und 0,1088 Wasser.
2. 0,5150 Grm. sogenannte β -Säure gaben 0,6856 Kohlensäure und 0,1065 Wasser.
3. 0,1968 Grm. gaben 33,75 CC. Stickstoff bei 24° und 762 MM. Barometerstand.

	Berechnet		Gefunden		
	nach Cahours	nach Beilstein u. Kellner	1.	2.	3.
C ₇	34,57	C ₇ 37,00	36,73	36,31	—
H ₅	2,06	H ₅ 2,20	2,29	2,31	—
N ₃	17,28	N ₃ 18,50	—	—	19,18
O ₇	46,09	O ₈ 42,30	—	—	—
	100,00	100,00.			

Chrysanissaures Ammoniak. — Ueber Schwefelsäure getrocknet.

1. 0,2373 Grm. (schön glänzende gelbbraune Nadeln) gaben 0,2995 Kohlensäure und 0,0745 Wasser.
2. 0,2519 Grm. sogenanntes β -Salz (glänzende schön gelbe Nadeln) gaben 0,3195 Kohlensäure und 0,0780 Wasser.

	Berechnet		Gefunden	
	nach Cahours	nach Beilstein u. Kellner	1.	2.
C ₇	32,32	34,43	34,42	34,59
H ₃	3,08	3,28	3,53	3,44.

Chrysanissaures Silber. — Durch Fällen des Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silber erhalten und aus kochendem Wasser umkrystallisirt (woraus es in büschelförmig vereinigten Nadeln anschießt). Bei 100° getrocknet.

1. 0,3905 Grm. gaben 0,1251 Silber.
2. 0,3204 Grm. des nochmals aus siedendem Wasser umkrystallisirten Salzes gaben 0,1027 Silber.

	Berechnet		Gefunden	
	nach Cahours	nach Beilstein u. Kellner	1.	2.
Ag	30,86	32,33	32,04	32,06.

Chrysanissäure-Aethyläther. — Dargestellt durch Sättigen einer alkoholischen Lösung der Säure mit Salzsäuregas, mehrstündiges Digeriren in der Wärme, Fällen durch Wasser,

Auswaschen mit ammoniakhaltigem Wasser und Umkrystallisieren aus Alkohol. Selbst bei längerer Digestion mit Ammoniak gelingt es nicht, die beigemischte unveränderte Chrysanissäure vollständig zu entfernen, wie folgende Analysen zeigen, von denen sich 1., 2., 4. und 5. auf aus sogenannter β -Säure dargestellten Aether beziehen. Der Schmelzpunkt liegt bei 114° .

1. 0,4023 Grm. gaben 0,6056 Kohlensäure und 0,1286 Wasser.
2. 0,4070 Grm. gaben 0,6100 Kohlensäure und 0,1250 Wasser.
3. 0,3925 Grm. gaben 0,5975 Kohlensäure und 0,1200 Wasser.
4. 0,2315 Grm. gaben 0,3483 Kohlensäure und 0,0747 Wasser.
5. 0,2520 Grm. gaben 0,3791 Kohlensäure und 0,0815 Wasser.
6. 0,2334 Grm. gaben 0,3522 Kohlensäure und 0,0774 Wasser.

Hieraus berechnet sich :

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	Mittel
C	41,06	40,88	41,52	41,03	41,05	41,15	41,11
H	3,55	3,41	3,40	3,59	3,59	3,68	3,54.
	Berechnet			Gefunden			
	Cahours	Beilstein u. Kellner		Cahours	Beilstein u. Kellner	Obiges Mittel	
C ₉	39,85	42,35		39,70	39,59	41,74	41,11
H ₉	3,32	3,53		3,27	3,39	3,95	3,54.

Wie man sieht, fehlen auch bei der Analyse von Beilstein und Kellner am Kohlenstoff 0,6 pC.

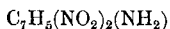
Chrysanissäure-Methyläther. — Dargestellt durch Erwärmen von chrysanissaurem Silber mit Jodmethyl und Alkohol am aufsteigenden Kühler. Die Reaction tritt erst nach etwa 10 Minuten andauerndem Kochen ein und ist dann bald vollendet. Der aus dem Filtrat krystallisirende Aether wird mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt, bis der Schmelzpunkt constant bleibt. Derselbe liegt bei 144° .

Der Chrysanissäure-Methyläther bildet wie der Aethyläther metallisch-goldglänzende schmale Blättchen. Er wurde nicht analysirt.

III. Zersetzungen der Chrysanissäure.

Bei der zweifelhaften Rolle, welche wenigstens zum Theil die Stickstoff- und Sauerstoffatome in der Chrysanissäure spielten, war es zunächst wichtig, über die Anzahl der Nitrogruppen in derselben Aufschluss zu erhalten.

Beilstein und Kellner haben bereits ein Reductionsproduct der Chrysanissäure dargestellt, indem sie Ammoniak und Schwefelwasserstoff auf eine alkoholische Lösung derselben einwirken ließen. Sie erhielten so eine Amidosäure, der sie die Formel



beilegte. Da jedoch Schwefelammonium erfahrungsmäßig nur einen Theil der Nitrogruppen zu reduciren pflegt, so schien die Anwendung eines weitergehenden Reductionsmittels geboten.

1) *Einwirkung von Zinn und Salzsäure. Triamidobenzoösäure. Triamidobenzol.*

Erwärmt man Chrysanissäure mit Zinn und Salzsäure, so tritt sehr bald (bei Anwendung einer alkoholischen Lösung selbst ohne Erwärmen) eine lebhafte Reaction ein. Die Flüssigkeit färbt sich vorübergehend dunkelroth und wird zuletzt fast farblos. Concentrirt man dieselbe nach Entfernung des ungelösten Zinns hinreichend, so erhält man ein Zinndoppelsalz, mitunter in schönen Krystallen, welches weiter unten beschrieben ist.

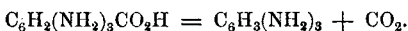
Durch Ausfällen der verdünnten Lösung mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen des Filtrats im Schwefelwasserstoffstrom erhält man ein in der Regel etwas grau oder röthlich gefärbtes Chlorid und aus diesem durch Zusatz von überschüssigem essigsäurem Natron zu seiner wässerigen Lösung die freie Amidosäure. Dieselbe scheidet sich, wenn die Lösung

nicht zu concentrirt ist, sogleich in hübschen Nadeln aus und wird durch Auswaschen und Umkrystallisiren aus heifsem Wasser gereinigt.

Triamidobenzoësäure, $C_6H_2(NH_2)_3CO_2H$. — Die aus heifser wässriger Lösung krystallisirte Säure bildet feine glänzende, im reinen Zustande fast farblose, gewöhnlich aber hell chocoladefarbene Nadeln. Sie ist leicht löslich in kochendem Wasser, wenig in kaltem, fast unlöslich in Alkohol, selbst kochendem, und in Aether. Die wässrige Lösung reagirt sauer. Ihr Schmelzpunkt läfst sich nicht genau bestimmen, da sie sich beim Erhitzen schwärzt und zersetzt.

Die Triamidobenzoësäure bildet mit Säuren gut krystallisirende Salze, welche zwei Aequivalente Säure enthalten. Andererseits zeigt dieselbe noch das Verhalten einer Säure; sie treibt aus kohlensauren Salzen die Kohlensäure aus und verbindet sich mit der Base zu Salzen, von denen jedoch nicht alle in einem für die Analyse geeigneten Zustand gewonnen werden können.

Beim Erhitzen zerfällt die Triamidobenzoësäure analog der Anthranilsäure und der Diamidobenzoësäure in Kohlensäure und *Triamidobenzol* :



Gegen Metallsalze verhält sich die wässrige Lösung der Säure folgendermassen :

Salpetersaures Silber erzeugt einen weissen amorphen Niederschlag, der sich bei einmaligem Aufkochen mit der Flüssigkeit nur wenig färbt; ein Theil des Niederschlags geht hierbei in Lösung und scheidet sich aus dem fast farblosen Filtrat wieder amorph aus. Bei etwas anhaltendem Kochen wird die Flüssigkeit dunkel und das Silber scheidet sich metallisch aus.

Schwefelsaures Kupfer erzeugt einen grünen flockigen, beim Kochen dunkler werdenden Niederschlag.

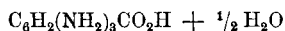
Quecksilberchlorid giebt einen weissen flockigen Niederschlag, der sich schnell gelb und beim Kochen dunkelbraun färbt. Eben so tritt Dunkelfärbung ein beim Kochen der Säure mit Quecksilberoxyd.

Essigsäures Blei giebt keinen Niederschlag, auch beim Kochen nicht. Beim Eindampfen der Mischung oder bei Anwendung einer heissen, also concentrirteren Lösung der Säure scheiden sich allmählig kleine glänzende, unter dem Mikroskop als büschelförmig vereinigte Prismen erscheinende Krystalle eines Bleisalzes aus, welches, einmal ausgeschieden, in Wasser ganz unlöslich ist. Beim Kochen der Säure mit Bleioxyd tritt keine Veränderung ein.

Eisenchlorid erzeugt einen violettbraunen Niederschlag, während sich in der Flüssigkeit Eisenchlorür nachweisen läßt. Der Niederschlag besitzt nach dem Auswaschen und Trocknen eine schwarze Farbe und stellt wahrscheinlich eine Imidoverbindung dar.

In *concentrirter Schwefelsäure* löst sich die Triamido-benzoësäure mit bräunlicher Farbe. Setzt man zu dieser Lösung eine Spur *Salpetersäure* oder eines salpetersauren Salzes, so entsteht eine schmutzig blaugrüne Färbung, die bald in eine schön dunkelblaue übergeht, aber bei längerem Stehen oder bei Zusatz von Wasser oder Alkohol verschwindet. Andere Oxydationsmittel (MnO_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) bringen die Reaction nicht hervor.

Die über Schwefelsäure getrocknete Säure enthält noch Wasser, welches bei 100° entweicht und der Formel



zu entsprechen scheint.

1. 0,2134 Grm. gaben 0,3765 Kohlensäure und 0,1180 Wasser.
2. 0,2518 Grm. verloren bei 100° im Luftstrom 0,0150 Wasser.

Obige Formel verlangt :

	Berechnet	Gefunden	
		1.	2.
C ₇	47,73	48,12	—
H ₁₀	5,68	6,14	—
½H ₂ O	5,11	—	5,96.

Bei 100° getrocknet ist die Säure wasserfrei, wie folgende Analysen zeigen :

- 0,2283 Grm. gaben 0,4225 Kohlensäure und 0,1177 Wasser.
- 0,1448 Grm. gaben 32,8 CC. Stickstoff bei 23,5° und 758,8 MM. Barometerstand.
- 0,2212 Grm. von einer anderen Bereitung gaben 0,4071 Kohlensäure und 0,1092 Wasser.

	Berechnet		Gefunden		
	1.	2.	1.	2.	3.
C ₇	84	50,30	50,47	—	50,19
H ₉	9	5,39	5,73	—	5,49
N ₃	42	25,15	—	25,28	—
O ₂	32	19,16	—	—	—
	167	100,00.			

Salze der Triamidobenzoësäure. — Die Triamidobenzoësäure bildet, wie erwähnt, sowohl mit Säuren als mit Basen Salze.

a) *Salze mit Säuren.* — Dieselben entstehen leicht durch directe Vereinigung; das salzsaure Salz wird bei der Darstellung der Triamidobenzoësäure erhalten.

Salzsaure Triamidobenzoësäure, C₆H₂(NH₂)₃CO₂H, 2HCl.
— Zersetzt man die bei der Reduction der Chrysanissäure mit Zinn und Salzsäure erhaltene Flüssigkeit nach starkem Verdünnen durch Schwefelwasserstoff, filtrirt ab und dampft das Filtrat schnell ein, so erhält man die salzsaure Triamidobenzoësäure als eine strahlig-krySTALLINISCHE Masse. Da die Lösungen derselben sich an der Luft allmählig zersetzen, so geschieht das Eindampfen am Besten in einem Schwefelwasserstoffströme; nichtsdestoweniger färbt sich die Flüssigkeit beim Concentriren bräunlich oder grünlich und das so erhaltene

Salz besitzt meistens eine hellgraue oder röthliche Farbe. Dampft man sie nicht bis zur Trockne, sondern nur zur starken Concentration ein, so bildet sich beim Erkalten eine aus feinen Nadeln bestehende Krystallisation.

So dargestellt bildet die salzsaure Triamidbenzoësäure feine hell silbergraue luftbeständige Krystallnadeln. Sie ist äußerst leicht löslich in Wasser, leicht auch in Alkohol. Aus der ganz concentrirten wässerigen Lösung wird sie durch rauchende Salzsäure in Form feiner farbloser Nadeln gefällt. Die wässerige Lösung zersetzt sich allmählig an der Luft unter Ausscheidung amorpher brauner Flocken. Eisenchlorid erzeugt in derselben eine amorphe bräunlich-violette Fällung, salpetrigsaures Kali einen ziegelrothen Niederschlag unter gleichzeitiger Gasentwicklung. Mit Platinchlorid erhält man kein Doppelsalz, sondern einen schwärzlichen Rückstand.

Das durch Salzsäure gefällte Salz ist wasserfrei.

1. 0,2943 Grm. über Kalk getrocknet verloren bei 130° nur 0,0063.
2. 0,1500 Grm. bei 130° getrocknet gaben 0,1923 Kohlensäure und 0,0657 Wasser.
3. 0,1380 Grm. bei 130° getrocknet gaben 0,1628 Chlorsilber.

Der Formel $C_6H_2(NH_2)_3CO_2H$, 2 HCl entspricht :

	Berechnet		Gefunden	
	1.	2.	2.	3.
C ₇	84	35,00	34,97	—
H ₁₁	11	4,59	4,87	—
N ₃	42	17,50	—	—
O ₂	32	13,33	—	—
Cl ₂	71	29,58	—	29,17
	240	100,00.		

Das durch Auskrystallisiren der wässerigen Lösung erhaltene Salz ist dagegen wasserhaltig, wie folgende Analysen zeigen, zu denen die Verbindung von der Mutterlauge durch Abpressen befreit und im Vacuum über Kalk getrocknet war.

1. 0,2615 Grm. gaben in schwach salpetersaurer kalter Lösung direct durch salpetersaures Silber gefällt 0,2883 Chlorsilber = 27,26 pC. Chlor.
2. 0,5540 Grm. verloren bei 100° im trockenen Wasserstoffstrom 0,0365 = 6,59 pC.

Zu den folgenden Analysen diente ein Präparat von einer anderen Bereitung, welches nach Entfernung der Mutterlauge noch einmal aus wenig Wasser umkrystallisirt und dann über Kalk und Kalihydrat getrocknet war.

3. 0,3462 Grm. verloren bei 100° im Wasserstoffstrom 0,0194 = 5,6 pC.
4. 0,3130 Grm. bei 100° getrocknet gaben direct gefällt 0,3585 Chlorsilber.
5. 0,2485 Grm. bei 100° getrocknet gaben nach der Methode von Carius 0,2825 Chlorsilber.
6. 0,8045 Grm. im trockenen Luftstrom bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet verloren in demselben bei 100° 0,0287 = 3,57 pC. Mit dem Wasser entwich eine Spur Salzsäure, welche, in Ammoniak aufgefangen, nach dem Eindampfen zur Trockne und Füllen durch Silbernitrat 0,0013 Chlorsilber gab, entsprechend 0,0003 Salzsäure.
7. 0,2184 Grm. bei 100° getrocknet gaben direct gefällt 0,2512 Chlorsilber.
8. 0,5574 Grm. bei 100° getrocknet verloren im Luftstrom bei 130 bis 140° noch 0,0238 = 4,27 pC. Auch hierbei entwich etwas Salzsäure, welche wie in 6. behandelt 0,0023 Chlorsilber gab, entsprechend 0,0006 Salzsäure. Diefs in Rechnung gebracht reducirt sich das entwichene Wasser auf 4,16 pC.
9. 0,2030 Grm. bei 130 bis 140° getrocknet gaben direct gefällt 0,2411 Chlorsilber.
10. 0,2437 Grm. bei 130 bis 140° getrocknet gaben ebenso 0,2914 Chlorsilber. Hiernach scheint der Wassergehalt des luft-trockenen Salzes kein constanter zu sein (siehe 1., 2., 3., 6.); bei 100° getrocknet enthält es noch $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser.

	Berechnet für	Gefunden			
		4.	5.	7.	8.
$C_8H_2(NH_2)_3CO_2H, 2HCl + \frac{1}{2}H_2O$		4.	5.	7.	8.
Cl	28,51	28,32	28,26	28,43	—
H ₂ O	3,61	—	—	—	4,16.

Erst bei 130 bis 140° wird es wasserfrei.

Berechnet für		Gefunden	
$C_6H_3(NH_2)_3CO_2H, 2HCl$		9.	10.
Cl	29,58	29,36	29,56.

Salzsaures Triamidobenzoësäure-Zinnchlorür. — Man erhält diese Verbindung bei genügender Concentration der bei der Behandlung von Chrysanissäure mit Zinn und Salzsäure entstehenden Flüssigkeit. Am Leichtesten erfolgt die Krystallisation beim Hineinwerfen eines Stäubchens des festen Salzes; von demselben aus erstarrt dann die ganze Flüssigkeit zu einer strahligen farblosen Krystallmasse. Bei langsamer Bildung erhält man das Doppelsalz in wohlausgebildeten, dem monoklinen System angehörenden Krystallen, die bei längerer Aufbewahrung Spuren von Verwitterung zeigen. Es ist sehr löslich in Wasser und Alkohol.

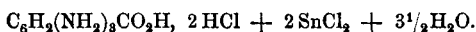
Zur Analyse wurde das Salz mehrmals aus Wasser umkrystallisirt.

- 0,5258 Grm. der lufttrockenen Krystalle gaben 0,2327 Zinnoxid.
- 0,5063 Grm. von einer anderen Darstellung, lufttrocken, verloren bei 100° im Wasserstoffstrom 0,0481 und gaben 0,2248 Zinnoxid und 0,6446 Chlorsilber.

Die Analyse geschah durch Ausfällen mit Schwefelwasserstoff, Ueberführen der Fällung in Zinnoxid, Eindampfen des mit Ammoniak gesättigten Filtrats, Lösen in Wasser, Zusatz von Salpetersäure und Fällen durch Silberlösung.

- 0,5285 Grm. über Schwefelsäure getrocknet gaben 0,2346 Zinnoxid.

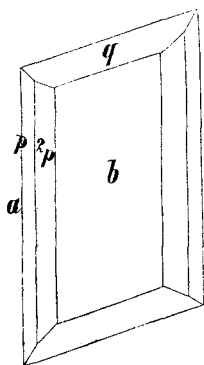
Diese Zahlen führen zu der Formel :



Berechnet		Gefunden		
		1.	2.	3.
Sn_2	34,65	34,82	34,93	34,92
Cl_3	31,28	—	31,50	—
$3\frac{1}{2}H_2O$	9,25	—	9,50	—

Krystallform. — System monoklin (2- und 1gliedrig). Die Krystalle sind Combinationen zweier Prismen p und 2p mit den Hexäidflächen a und b und den Dodekaidflächen q . Die letzteren sind stark gekrümmt, so dafs sie nur eine annähernde Messung gegen b zulassen; a ist sehr schmal und fehlt oft. Im Uebrigen zeigen die Krystalle grofse Symmetrie in den Gröfsenverhältnissen der einzelnen Flächen. Zur Berechnung des Axenverhältnisses und des Winkels σ (Winkel der a - und c -Axe) reichen die durch Messung erhaltenen Elemente nicht aus.

$$\begin{array}{ll} p = a & : b : \infty c & a = a & : \infty b : \infty c \\ {}^2p = 2a & : b : \infty c & b = \infty a : b & : \infty c \\ q = \infty a & : b : c. \end{array}$$



	Berechnet	Beobachtet
$p : p$ an a	$= 100^{\circ}10'$	
	an b	$= 79\ 50$
${}^2p : {}^2p$ an a	$= 61\ 44$	
	an b	$= 128\ 16$
$p : {}^2p$	$= \begin{cases} 160\ 43 \\ 98\ 59 \end{cases}$	$160^{\circ}40'$ $99\ 18$
$p : a$	$= 140\ 5$	
$p : b$	$= 129\ 55$	$129\ 41$
${}^2p : a$	$= 120\ 52$	
${}^2p : b$	$= \text{---}$	$*149\ 8$
$q : b$	$= \text{---}$	$130\ \text{approx.}$

Schwefelsaure Triamidobenzoësäure, $C_6H_2(NH_2)_3CO_2H$, $H_2SO_4 + H_2O$. — Löst man Triamidobenzoësäure unter Erwärmen in 1 Mol. verdünnter Schwefelsäure, so krystallisirt beim Erkalten neben einem Sulfat die freie Säure heraus. Erst bei Anwendung eines kleinen Ueberschusses an Schwefelsäure erhält man das Salz im reinen Zustande. Es bildet dünne glänzende hellbräunliche Tafeln oder bei langsamer Ausscheidung harte bräunliche Krystalle mit stark gekrümmten Flächen und daher nicht näher bestimmbarer Form. Es ist wenig löslich in siedendem Wasser, kaum in kaltem, unlöslich

in Alkohol. Das Salz ist luftbeständig und verliert auch im Exsiccator nichts an Gewicht, bei längerer Aufbewahrung wird es jedoch oberflächlich trübe.

1. 0,3065 Grm. über Schwefelsäure getrocknet verloren bei 100° 0,0205, bei 150° nichts weiter. Die nun trüben Krystalle gaben 0,2552 Grm. schwefelsauren Baryt.
2. 0,2444 Grm. über Schwefelsäure getrocknet gaben 0,2636 Kohlensäure und 0,1050 Wasser.

	Berechnet nach		Gefunden	
	$C_6H_3(NH_2)_3CO_2H, H_2SO_4 + H_2O$		1.	2.
C ₇	84	29,68	—	29,41
H ₁₃	13	4,59	—	4,77
N ₃	42	14,84	—	—
S	32	11,31	11,44	—
O ₇	112	39,58	—	—
	283	100,00		
H ₂ O	18	6,36	6,69	—

Dasselbe Salz erhält man aus dem salzsauren Salz durch Zusatz von Schwefelsäure und Alkohol. So erhalten bildet es kleine glänzende hellbräunliche Schüppchen. Es verliert sein Krystallwasser vollständig erst bei 135 bis 140°, ohne dafs der Wassergehalt des bei 100° getrockneten Salzes einer bestimmten Formel zu entsprechen scheint.

3. 0,4206 Grm. über Schwefelsäure getrocknet verloren im trockenen Luftstrom bei 100° 0,0153, dann bei 135 bis 140° noch 0,0128, also im Ganzen 0,0281 und gaben 0,3408 schwefelsauren Baryt.

	Berechnet	Gefunden
S	11,31	11,13
H ₂ O	6,36	6,68.

Salpetersaure Triamidobenzoësäure, $C_6H_2(NH_2)_3CO_2H$, $2HNO_3$. — Uebergießt man Triamidobenzoësäure mit einer 2 Mol. HNO_3 enthaltenden Menge Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht, so scheidet sich eine feste Masse aus. Aus der durch Zusatz von wenig Wasser und Erwärmen bewirkten Lösung scheiden sich beim Erkalten Aggregate kleiner rhom-

bischer und sechsseitiger Tafeln aus, die einigemal mit wenig kaltem Wasser gewaschen und zwischen Papier abgepresst glänzende braune Schüppchen darstellen.

Das Salz löst sich auch in kaltem Wasser nicht unbeträchtlich. Mit concentrirter Schwefelsäure giebt es eine Anfangs gelbbraune, dann schmutzig grüne, endlich schön dunkelblaue Lösung.

Beim Erhitzen verpufft es schwach. Das Salz ist wasserfrei.

1. 0,4394 Grm. lufttrocken verloren bei 100° nur 0,0037.
2. 0,2077 Grm. bei 100° getrocknet gaben 0,2186 Kohlensäure und 0,0810 Wasser.

	Berechnet	Gefunden (2)
C ₇	28,67	28,70
H ₁₁	3,75	4,33.

Oxalsäure Triamidobenzoësäure wird in büschelförmig vereinigten trüben Nadeln erhalten durch Mischen der heißen Lösungen gleicher Molecule beider Säuren und Erkalten. Getrocknet erscheint die Verbindung hellrothfarben. Bei höherer Temperatur (bis 180°) getrocknet verliert sie Wasser aus ihren Bestandtheilen, indem sich wahrscheinlich eine den Aniliden der Oxalsäure entsprechende Verbindung bildet.

b) *Metallsalze der Triamidobenzoësäure*. — Die Triamidobenzoësäure treibt, wie erwähnt, beim Kochen mit kohlensauren Salzen die Kohlensäure derselben aus. Von den so entstehenden Salzen der Triamidobenzoësäure bilden die der Alkalien nach dem Eintrocknen braune oder fast schwarze amorphe Rückstände, eben so zeigt die eingedampfte Lösung in Ammoniak nur bisweilen Spuren von Krystallisation. Das Magnesiasalz hinterbleibt als ein heller amorpher Firnifs. Auch die Salze der anderen alkalischen Erden sind namentlich in größserer Menge schwer zum Krystallisiren zu bringen.

Triamidobenzoësaurer Kalk, $(C_6H_2[NH_2]_3CO_2)_2Ca$. Scheidet sich nach hinreichendem Concentriren der mit kohlen-

saurem Kalk abgesättigten heißen Lösung der Säure in braunen harten krystallinischen Krusten aus.

1. 0,3548 Grm. lufttrocken verloren bei 160° 0,0103 = 2,9 pC. Wohl nur noch anhängende Feuchtigkeit.
2. 0,1240 Grm. bei 160° getrocknet gaben 0,0185 Kalk.
3. 0,2144 Grm. bei 100° getrocknet gaben 0,3313 Kohlensäure und 0,0883 Wasser. Der Rückstand im Schiffchen verlor bei heftigem Glühen noch 0,0235 Kohlensäure (also im Ganzen 0,3548) und hinterließ 0,0320 Kalk.

	Berechnet		Gefunden	
	1.	2.	2.	3.
C ₁₄	168	45,16	—	45,13
H ₁₆	16	4,30	—	4,58
Ca	40	10,75	10,66	10,66
N ₆	84	22,58	—	—
O ₄	64	17,21	—	—
	372	100,00.		

Von den sonstigen Metallsalzen sind die des Silbers und Blei's bereits bei den Reactionen der Triamidbenzoësäure erwähnt. Genauer untersucht habe ich nur noch das Zinksalz.

Triamidbenzoësäures Zink, $(C_6H_2[NH_2]_3CO_2)_2Zn + 6H_2O$. Erhalten durch Kochen der Säure mit Wasser und basisch-kohlensaurem Zink. (Wendet man hierbei zu wenig Wasser an, so scheidet sich das Salz sogleich aus und ist nicht mehr in Lösung zu bringen.) Aus der filtrirten Lösung scheiden sich harte glänzende hellbraune Krystallaggregate neben einer kleinen Menge dünner brauner Nadeln ab. Die ersteren erscheinen als Verwachsungen zahlreicher parallel gestellter sehr flacher Rhomboëder; da sich jedoch eine Fläche durch ihren Glanz besonders auszeichnet, so ist das System jedenfalls ein anderes. Ich führe hier zunächst die Analyse dieser Krystalle an :

1. 0,0778 Grm. lufttrocken verloren bei 100° 0,0160 und gaben beim Glühen 0,0125 Zinkoxyd.
2. 0,2435 Grm. lufttrocken verloren bei 100° 0,0510 und hinterließen 0,0388 Zinkoxyd.

Diese Zahlen entsprechen der oben angeführten Formel.

auf $(C_6H_3[NH_2]_3CO_2)_2Zn + 6H_2O$	Berechnet	Gefunden	
		1.	2.
Zn	12,87	12,89	12,79
6 H ₂ O	21,34	20,57	20,94.

3. 0,0760 Grm. der nadelförmigen Krystalle lufttrocken verloren bei 100° 0,0143 und gaben 0,0125 Zinkoxyd.

Dieses Salz scheint danach nur 5 Mol. H₂O zu enthalten :

	Berechnet	Gefunden
Zn	13,34	13,20
5H ₂ O	18,48	18,82.

Das bei 100° getrocknete Salz ist in beiden Formen wasserfrei :

Zn	Berechnet	Gefunden		
		1.	2.	3.
	16,37	16,13	16,26	16,18.

Triamidobenzol, $C_6H_3(NH_2)_3$. — Es wurde bereits erwähnt, daß die Triamidobenzoësäure sich beim Erhitzen in Triamidobenzol und Kohlensäure zerlegt. Eine gleiche Zersetzung erleiden die darauf hin untersuchten Salze derselben, nämlich das Kalk- und Zinksalz.

Destillirt man Triamidobenzoësäure, am besten mit ungefähr dem 8 bis 10fachen Gewicht Glaspulver gemischt, aus einer kleinen Retorte, so erhält man ein meistens mehr oder weniger dunkelrothes dickflüssiges Destillat von anilinähnlichem Geruch, welches beim Abkühlen strahlig-krySTALLINISCH erstarrt. Das so erhaltene Triamidobenzol enthält noch Wasser; man befreit es davon durch einige Zeit anhaltende Erwärmung auf 100° und reinigt es schliesslich durch Destillation. Eine verhältnismässig nur geringe Menge von Triamidobenzoësäure unterliegt bei diesem Verfahren einer tieferen Zersetzung unter Entwicklung von Wasser und Ammoniak und Hinterlassung von Kohle, und dem entsprechend ist die Ausbeute an Triamidobenzol von der theoretischen nicht allzu weit entfernt.

Folgende Versuche im Kleinen, bei denen Verluste unvermeidlich waren, geben hiervon ein Bild :

1. 0,363 Grm. Säure bei 100° getrocknet gaben mit Glaspulver destillirt 0,2116 Destillat = 71 pC. der berechneten Menge.
2. 0,8 Grm. (annähernd) bei 100° getrockneter Säure gaben mit Glaspulver destillirt 0,444 Destillat = 75 pC. der theoretischen Menge.
3. 0,8407 Grm., bei 100° getrocknet, gaben ohne Zusatz von Glaspulver 0,4269 Destillat = 68,8 pC. der berechneten Menge.

Man erhält also durchschnittlich etwas über 70 pC. der theoretischen Menge.

Das durch Destillation gereinigte *Triamidobenzol* bildet krystallinische fleischfarbene bis chokoladefarbene, im reinen Zustand wahrscheinlich farblose Stücke. Der Schmelzpunkt ist schwer zu bestimmen, da schon bei Temperaturen, die beträchtlich (etwa 10°) unter der Temperatur der vollständigen Verflüssigung liegen, Erweichung eintritt. Im Capillarröhrchen tritt vollständige Schmelzung erst bei etwa 103° ein. Das Triamidobenzol siedet unzersetzt bei 330° (corrigirt 336°), verflüchtigt sich aber schon bei seiner Schmelztemperatur merklich.

Es löst sich sehr leicht in Wasser, Alkohol und Aether und bleibt nach dem Verdampfen dieser Lösungsmittel als eine strahlig-krystallinische Masse zurück. Die concentrirte wässrige Lösung reagirt stark alkalisch; ätzende Alkalien scheiden aus derselben das Triamidobenzol in kleinen Tröpfchen ab, die sich bald in kleine schmale rhombische und sechsseitige Täfelchen verwandeln. Die wässrige Lösung giebt mit *Eisenchlorid* einen Anfangs violetten, dann braunen Niederschlag, mit *unterchlorigsaurem Natron* oder Kalk bräunliche, bald mifsfarbig werdende Niederschläge; sie reducirt neutrale oder ammoniakalische *Silberlösung* schon in der Kälte, schneller beim Erwärmen. *Salpetrigsaures Kali* erzeugt in derselben einen hellbraunen amorphen Niederschlag

unter gleichzeitiger Gasentwicklung. Gegen concentrirte Schwefelsäure und eine Spur Salpetersäure verhält es sich wie die Triamidbenzoësäure.

Mit Säuren verbindet sich das Triamidbenzol zu schön krystallisirenden, sehr beständigen Salzen, welche, so weit sie bis jetzt untersucht sind, nur 2 Aequivalente Säure enthalten.

Die Analyse des Triamidbenzols ergab folgendes Resultat :

1. 0,2326 Grm. gaben 0,4996 Kohlensäure und 0,1561 Wasser.
2. 0,2034 Grm. (andere Darstellung) gaben 0,4370 Kohlensäure und 0,1390 Wasser.
3. 0,1478 Grm. gaben 41,0 CC. Stickstoff bei 5° und 762,2 MM. Druck.

	Berechnet		Gefunden		
	$C_6H_3(NH_2)_3$		1.	2.	3.
C ₆	72	58,54	58,58	58,59	—
H ₉	9	7,32	7,46	7,59	—
N ₃	42	34,14	—	—	33,98
	123	100,00.			

Durch Erhitzen mit Natronkalk läßt sich der Stickstoff im Triamidbenzol nicht bestimmen, da ein wenn auch kleiner Theil unzersetzt überdestillirt. Dasselbe gilt für die Triamidbenzoësäure.

Salzsaures Triamidbenzol, $C_6H_3(NH_2)_3, 2HCl$. — Dargestellt durch Lösen von Triamidbenzol in möglichst wenig Wasser und Zusatz von überschüssiger starker Salzsäure. Es scheidet sich hierbei in fast farblosen glänzenden Nadeln aus, die kein Krystallwasser enthalten.

1. 0,3300 Grm. über Kalk getrocknet verloren bei 150 bis 160° nur 0,0005 Grm. Von dem so getrockneten Salz gaben
2. 0,1265 Grm. 0,1723 Kohlensäure und 0,0713 Wasser.
3. 0,1540 Grm. nach der Methode von Carius 0,2259 Chlorsilber.
4. 0,1973 Grm. über Kalk getrocknet gaben direct gefällt (in schwach salpetersaurer kalter Lösung) 0,2900 Chlorsilber.

	Berechnet		Gefunden		
	72	36,74	2.	3.	4.
C ₆	72	36,74	37,15	—	—
H ₁₁	11	5,61	6,26	—	—
N ₃	42	21,43	—	—	—
Cl ₂	71	36,22	—	36,26	36,28
	196	100,00.			

Das Salz ist sehr leicht löslich in Wasser; in Natronlauge eingetragen wird es unter Abscheidung bald erstarrender Tröpfchen der freien Base zersetzt. Mit Platinchlorid wurde keine Verbindung, sondern eine schwarze Masse erhalten.

Jodwasserstoffsäures Triamidobenzol, durch Concentriren der Lösung der Base in Jodwasserstoffsäure erhalten, bildet farblose lange strahlige Nadeln. Sehr löslich in Wasser.

Schwefelsäures Triamidobenzol, C₆H₃(NH₂)₃H₂SO₄ + 2H₂O, wurde dargestellt durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure und Alkohol zu der concentrirten wässerigen Lösung der Base. Es schied sich hierbei allmählig in großen, aus Aggregaten kleinerer Krystalle bestehenden flachen, fast farblosen Blättern aus. Die Analyse führte zu obiger Formel.

- 0,2055 Grm. lufttrocken gaben 0,1866 schwefelsauren Baryt.
- 0,4550 Grm. lufttrocken verloren bei 100° 0,0654.

	Berechnet	Gefunden	
		1.	2.
S	12,45	12,47	—
2 H ₂ O	14,01	—	14,37

Das bei 100° getrocknete Salz ist wasserfrei.

- 0,2067 Grm. bei 100° getrocknet gaben 0,2476 Kohlensäure und 0,1032 Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C ₆	32,58	32,67
H ₁₁	4,98	5,55.

Die im Vorstehenden beschriebene Triamidobenzoësäure ist die einzige bisher bekannte Säure von dieser Zusammensetzung. Bezüglich des Triamidobenzols liegen dagegen bereits Angaben vor. Lautemann *) erhielt durch Reduction der

*) Diese Annalen **125**, 1.

Pikrinsäure vermittelt Jodphosphor und Wasser eine von ihm als Pikrammoniumjodid bezeichnete Verbindung von der Zusammensetzung $C_6H_3(NH_2)_3, 3 HJ$, und das entsprechende chlorwasserstoffsäure Salz stellten Beilstein und Lehmann *) durch Behandlung der Pikrinsäure mit Zinn und Salzsäure dar. Indessen machte bereits Kekulé darauf aufmerksam **), daß namentlich die letztere Reaction einen geringen Grad von Wahrscheinlichkeit besitze, daß hierbei vielmehr die Entstehung von Triamidphenol zu erwarten sei. In der That wurde diese Vermuthung durch Heintzel ***) bestätigt, welcher seine Angabe, daß sich bei der Einwirkung beider genannten Reductionsmittel Salze des Triamidphenols bilden, auch neuerdings †) aufrecht erhalten hat, nachdem Gauhe die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf Pikrinsäure mit gleichem Resultat wie Lautemann untersucht hatte ††). Bei dieser Sachlage wird man nicht umhin können, die Entstehung von Triamidobenzol aus Pikrinsäure durch Einwirkung der genannten reducirenden Agentien als zweifelhaft zu bezeichnen, und es ist daher die oben beschriebene Substanz als die erste, der mit Sicherheit die Formel des Triamidobenzols zukommt, nicht ohne Interesse. Dieselbe unterscheidet sich übrigens durch ihre Beständigkeit wesentlich von den Reductionsproducten der Pikrinsäure, aus welchen die freie Base nicht isolirt werden konnte.

2) Einwirkung von Salzsäure. Trichlorbenzoësäure.

Die im vorhergehenden Abschnitt beschriebene Reduction der Chrysanissäure zu einer gleichzeitig das Verhalten einer

*) Diese Annalen **130**, 244.

) Lehrbuch **2, 660.

***) Journal für praktische Chemie **100**, 193.

†) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **1**, 111.

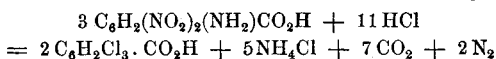
††) Journal für praktische Chemie **101**, 303.

Base und einer Säure zeigenden Substanz, die bei ihrer trockenen Destillation sich in glatter Weise in Kohlensäure und eine Base von der Zusammensetzung des Triamidobenzols spaltet, also unzweifelhaft neben drei Amidogruppen die Carboxylgruppe CO_2H enthält, ist an sich schon völlig ausreichend zur Erklärung der Constitution der Chrysanissäure. Allein der Versuch, die Triamidbenzoësäure in der erwähnten Weise zu spalten, wurde erst ausgeführt, nachdem durch andere Reactionen die Anwesenheit einer Amidogruppe in der Chrysanissäure festgestellt war; so lange dieß nicht geschehen und so lange die Bildungsweise der Chrysanissäure bei ihrer Darstellung nicht aufgeheilt war, mußte ihre Auffassung als Amidosubstanz und somit auch die Auffassung ihres Reductionsproductes als Triamidbenzoësäure einen hohen Grad von Unwahrscheinlichkeit besitzen und es war daher die Aufsuchung weiterer Anhaltspunkte geboten.

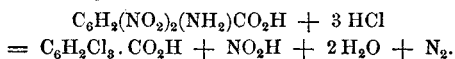
Bekanntlich geht Anissäure (Methylparaoxybenzoësäure) beim Behandeln mit Salzsäure in Paraoxybenzoësäure über, indem die Methylgruppe durch Wasserstoff ersetzt wird. Enthielt die aus der Nitroanissäure dargestellte Chrysanissäure noch die Gruppe OCH_3 , so war eine analoge Einwirkung der Salzsäure vorauszusetzen. Die Reaction verlief jedoch in ganz anderer und sehr überraschender Weise. Das von anhängenden Nitrosubstanzen gereinigte Product der Reaction erwies sich nämlich völlig frei von Stickstoff, enthielt dagegen eine bedeutende Menge Chlor. Die nähere Untersuchung ergab für dasselbe die Zusammensetzung der *Trichlorbenzoësäure*.

Rauchende Salzsäure wirkt, etwa 9 Stunden im zugeschmolzenen Rohr mit Chrysanissäure auf 190° erhitzt, nur unvollständig ein. Steigert man die Temperatur aber auf 200 bis 210° , so ist die Zersetzung bei etwa 9stündiger Einwirkung eine ziemlich vollständige. Das Product derselben bildet eine aus dem geschmolzenem Zustand strahlig erstarrte Masse,

während die Flüssigkeit mit Flocken dünner Krystallnadeln erfüllt erscheint. Beim Oeffnen der Röhren zeigt sich starker Druck, es entweichen Kohlensäure und Stickstoff (ein brennender Holzspahn erlischt in dem Gase auch nach Absorption der Kohlensäure durch Barytwasser); die Flüssigkeit enthält Chlorammonium. Will man die Zersetzung durch eine Gleichung darstellen, so könnte man es durch die folgende :



bei deren Aufstellung angenommen ist, dafs ein möglichst grofser Theil des Stickstoffs in NH_4Cl übergeht. Wahrscheinlicher ist es mir jedoch jetzt, dafs bei der Reaction ähnlich wie bei der von V. v. Richter beschriebenen Einwirkung von Cyankalium auf verschiedene Nitrosubstanzen *) für das eintretende Chlor salpetrige Säure NO_2H austritt, von der dann das eine Molecul sofort auf die Amidogruppe einwirkt, welche hier jedoch nicht durch OH , sondern in Folge der anwesenden stark überschüssigen Chlorwasserstoffsäure durch Chlor unter Bildung von Wasser ersetzt wird :



Gleichzeitig mag sich dann wohl ein kleinerer Theil nach der ersten Gleichung zersetzen. Vollständig verläuft übrigens die Reaction nach keiner von beiden, denn das Product enthält noch beträchtliche Beimengungen von Nitrokörpern.

Zur Reinigung wird dasselbe nach dem Abfiltriren der zuvor verdünnten Salzsäure wiederholt in Ammoniak gelöst und durch eine Säure wieder ausgefällt, sowie mehrmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Es gelingt auf diese Art nur schwer, die hartnäckig anhaftende gelbe Färbung zu beseitigen; man erreicht dies zwar leichter durch Behandlung

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 4, 461.

der alkoholischen Lösung der Säure mit Zinn und Salzsäure und Ausfällen mit Wasser; allein die so erhaltene Säure zeigt noch nicht den richtigen Schmelzpunkt und muß wie vorstehend weiter gereinigt werden. Etwas schneller gelangt man zum Ziele, wenn man in den Reinigungsproceß eine Sublimation der Säure einschaltet, und eine gewisse färbende Beimengung entfernt man zweckmäßig durch Kochen des Baryt- oder eines anderen Salzes mit Thierkohle. Ein gutes Erkennungsmittel für den Grad der Reinheit ist der Schmelzpunkt, welcher bei fortgesetzter Reinigung allmähig von circa 160 bis 203° steigt, wo er constant wird. In Folge der schwierigen Reindarstellung ist die Ausbeute an Trichlorbenzoësäure gering; sie betrug nur in einem Falle 25 pC. der angewandten Chrysanissäure, in der Regel noch weniger.

Die Trichlorbenzoësäure zeigt folgende Eigenschaften: sie bildet, aus verdünntem Alkohol krystallisirt, blendend weiße Krystallnadeln, die wenn sie fein sind zu einer wollig verfilzten Masse zusammenhängen. Sie ist leicht löslich in kaltem Alkohol, Aether und Benzol, wenig löslich in Schwefelkohlenstoff und in heißem Wasser, fast unlöslich in kaltem Wasser und in kaltem verdünntem Alkohol; die alkoholische Lösung trübt sich daher bei Zusatz von Wasser, die Anfangs amorph ausgeschiedene Säure geht bei kurzem Stehen in feine Nadeln über. Durch eine Säure aus ihren Salzen ausgefällt bildet sie einen dicken gallertartigen Niederschlag.

Die Säure schmilzt bei 203° und sublimirt schon bei niedrigerer Temperatur in langen glänzenden Nadeln. Mit Wasserdämpfen ist sie etwas flüchtig.

Zur Analyse war die Substanz über Schwefelsäure getrocknet.

1. 0,2980 Grm. gaben 0,4000 Kohlensäure und 0,0400 Wasser.
2. 0,1690 Grm. gaben, mit CaO geglüht, 0,3269 Chlorsilber.

	Berechnet für $C_6H_2Cl_3 \cdot CO_2H$		Gefunden	
	1.	2.	1.	2.
C ₇	84	37,25	36,61	—
H ₃	3	1,33	1,49	—
Cl ₃	106,5	47,23	—	47,82
O ₂	32	14,19	—	—
	225,5	100,00.		

In ihren Salzen verhält sich die Trichlorbenzoësäure wie eine einbasische Säure.

Trichlorbenzoësaurer Silber, $C_6H_2Cl_3 \cdot CO_2Ag$. — Dargestellt durch Lösen der Säure in Ammoniak, Verjagen des Ueberschusses, Füllen mit Silbernitrat und Umkrystallisiren des ausgewaschenen dicken weissen Niederschlages aus kochendem Wasser. Beim Erkalten scheidet sich das Salz in mikroskopischen, zu kleinen Kügelchen concentrisch vereinigten Nadeln aus. Beim Trocknen über Schwefelsäure nahm es einen schwach röthlichen Ton an. Es ist schwer löslich in heifsem, fast unlöslich in kaltem Wasser.

1. 0,2415 Grm. verloren bei 100° nur 0,0010 und gaben 0,1040 Chlorsilber.
2. 0,2755 Grm. gaben 0,1180 Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden	
		1.	2.
Ag	32,48	32,42	32,24.

Trichlorbenzoësaurer Kalk, $(C_6H_2Cl_3 \cdot CO_2)_2Ca + 6H_2O$. — Dargestellt durch Kochen der Säure mit Wasser und gepulvertem Marmor. Kleine glänzende Nadeln, in heifsem Wasser mäfsig leicht, in kaltem wenig löslich.

- 0,4725 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren über Schwefelsäure nur 0,0075, bei 160° im Ganzen 0,0850 und gaben 0,0445 Kalk.

	Berechnet	Gefunden
Ca	6,70	6,68
6 H ₂ O	18,09	17,99.

Trichlorbenzoësaurer Baryt, $(C_6H_2Cl_3 \cdot CO_2)_2Ba + 4H_2O$. — Dargestellt durch Kochen der Säure mit kohlen-saurem

Baryt. Kleine glänzende prismatische Krystalle. Löslichkeit wie die des Kalksalzes.

1. 0,2800 Grm. lufttrocken verloren über Schwefelsäure nur 0,0025, bei 160° im Ganzen 0,0290 und gaben 0,0842 kohlen sauren Baryt.
2. 0,1683 Grm. des lufttrockenen Salzes, zu dem die Säure aus sogenannter β -Chrysanissäure dargestellt war, verloren über Schwefelsäure nichts, bei 160° 0,0173 und gaben 0,0511 kohlen sauren Baryt.

	Berechnet	Gefunden	
		1.	2.
Ba	20,82	20,91	21,11
4 H ₂ O	10,94	10,36	10,28.

Trichlorbenzoësäureäther wurde auf dem gewöhnlichen Wege (durch Sättigen der alkoholischen Lösung der Säure mit Salzsäuregas, Digeriren und Fällen mit Wasser) dargestellt. Er bildet feine weisse Nadeln, leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser, bei 86° schmelzend.

Trichlorbenzoësäurechlorid, C₆H₂Cl₃.COCl, bildet sich leicht beim Erwärmen der Säure mit Fünffach-Chlorphosphor. Nach dem Verjagen des Phosphoroxychlorids erstarrt der Rückstand beim Erkalten zu einer strahligen Krystallmasse. Das Chlorid löst sich sehr leicht in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff und krystallisirt aus diesen Lösungsmitteln in harten prismatischen Krystallen, die bei 36° schmelzen. Es besitzt einen schwachen aber penetranten Geruch.

Trichlorbenzoësäureamid, C₆H₂Cl₃.CO(NH₂). — Der Versuch, dasselbe durch mehrstündiges Erhitzen des Aethers mit wässrigem Ammoniak auf 100° darzustellen, schlug fehl, indem der Aether unverändert blieb. Das Amid bildet sich aber leicht durch Erwärmen des Chlorids mit Ammoniak. Mit Wasser ausgewaschen und aus siedendem Benzol oder verdünntem Alkohol krystallisirt bildet dasselbe sehr kleine weisse Nadeln, die bei 176° schmelzen. Es ist leicht löslich in Alko-

hol und Aether, schwer in siedendem Benzol und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Wasser.

Es ist bereits eine *Trichlorbenzoësäure* bekannt; Jannasch *) erhielt dieselbe durch Oxydation des Trichlortoluols. Eine damit identische Säure erhielt später Beilstein **) durch Oxydation des Trichlortoluoltrichlorids, sowie durch Einwirkung von Chlorkalk auf Dichlorbenzoësäure. Die auf diesen verschiedenen Wegen dargestellte Säure ist mit der aus Chrysanissäure durch Einwirkung von Salzsäure entstehenden isomer; sie schmilzt nämlich schon bei 163° , ihr Kalk- und Barytsalz, welche mit resp. 2 und $3\frac{1}{2}$ Mol. Wasser krystallisiren, verlieren dieses schon über Schwefelsäure, was bei den oben beschriebenen Salzen nicht der Fall ist. Der Aether, das Chlorid und das Amid jener Säure besitzen andere Schmelzpunkte, nämlich resp. 65° , 41° und $167^{\circ},5$. Zur Unterscheidung der obigen Säure könnte man dieselbe vielleicht, so lange der Ort der Chloratome nicht festgestellt ist, als β -*Trichlorbenzoësäure* bezeichnen.

Es sei mir gestattet, an die obige Beschreibung noch einige Bemerkungen zu knüpfen.

Die Bildung von Trichlorbenzoësäure aus Chrysanissäure ist meines Wissens der einzige bisher beobachtete Fall einer Ersetzung von Nitrogruppen durch Chlor bei Einwirkung von Salzsäure. Ohne Zweifel werden sich jedoch ähnliche Fälle auffinden lassen, und es liegt in meiner Absicht, dahin gehende Versuche anzustellen; vorläufig kann ich schon mittheilen, dafs ich aus der Pikrinsäure auf demselben Wege eine chlorhaltige Substanz erhalten habe, und dafs in dem Product, welches bei Einwirkung von Salzsäure in höherer Temperatur auf die weiter unten zu beschreibende Dinitroparaoxybenzoësäure

*) Diese Annalen **142**, 301.

) Daselbst **152, 234.

entsteht, der Geruch die Anwesenheit gechlorter Phenole erkennen läßt. Es erinnert diese Reaction an die Resultate, welche V. v. Richter *) bei der Einwirkung von Cyankalium auf verschiedene Nitrosubstanzen der aromatischen Reihe erhielt; in diesem Falle wurde die Nitrogruppe durch Cyan ersetzt. In neuester Zeit haben dann ferner L. de Koningk und P. Marquardt **) die Beobachtung gemacht, daß Nitronaphtalin durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid in Chlornaphtalin übergeht. Alle diese Reactionen zeigen, daß unter Umständen die Nitrogruppe auch in den aromatischen Substanzen der directen Substitution fähig ist.

Was die Erklärung der bei der Einwirkung von Salzsäure auf Chrysanissäure gleichzeitig stattfindenden Substitution der in letzterer enthaltenen Amidogruppe durch Chlor betrifft, so habe ich bereits oben bei der Bildungsgleichung der Trichlorbenzoësäure davon gesprochen.

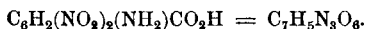
3) *Einwirkung von salpetriger Säure. Dinitroparaoxybenzoësäure.*

Die Entstehung von Trichlorbenzoësäure bei Einwirkung von Salzsäure auf Chrysanissäure liefert den Beweis für das Vorhandensein der Carboxylgruppe in letzterer, denn durch die Einwirkung der Salzsäure kann dieselbe nicht entstehen. Nimmt man hierzu, daß durch die Reduction mit Zinn und Salzsäure die Anwesenheit zweier Nitrogruppen mindestens sehr wahrscheinlich gemacht wird, so bleibt, da die Chrysanissäure ein Körper der Anisreihe ist und sich somit jedenfalls vom Benzol herleitet, für das dritte in derselben enthaltene

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **4**, 461.

) Daselbst **5, 11.

Stickstoffatom keine andere Annahme übrig, als dafs es mit 2 Wasserstoffatomen verbunden ist, denn



Nichtsdestoweniger schien mir diese Annahme unwahrscheinlich. Da die Einwirkung des Ammoniaks auf Substanzen wie Pikrinsäureäther, Trinitroanisol u. s. w., die neben mehreren Nitrogruppen ein OCH_3 oder OC_2H_5 im Benzolkern enthalten, noch unbekannt war, so lag es mir ferne, an die Mitwirkung des Ammoniaks bei der Entstehung der Chrysanissäure zu denken, ehe nicht die Anwesenheit einer Amidogruppe in derselben und ihr leichter Austritt in der Form von Ammoniak direct nachgewiesen war.

Zu ersterem Zweck schien die Grief'sche Reaction am geeignetsten, welche in diesem Fall um so mehr Interesse bot, als die bereits oben erwähnte, von Beilstein und Kellner durch Reduction der Chrysanissäure mit Schwefelammonium erhaltene Monoamidochrysanissäure $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_4$, welche nach der angenommenen Constitution der Chrysanissäure zwei Amidogruppen enthalten mußte, sich bei der Behandlung mit salpetriger Säure wie eine Monoamidosubstanz verhalten hatte, indem sie eine Azo- (richtiger wohl Diazo-) Verbindung gab, welche, ganz abgesehen von ihrer rationellen Formel, in ihrer Zusammensetzung nur ein Atom Stickstoff mehr enthielt, als die Muttersubstanz :



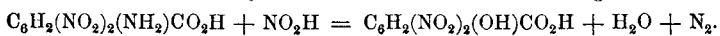
In eine kalt gesättigte alkoholische Lösung von Chrysanissäure wurde unter Abkühlung 2 Stunden lang ein Strom von salpetriger Säure eingeleitet. Aus der Flüssigkeit schied sich beim Stehen ein gelbes krystallinisches Pulver ab, welches alle Eigenschaften von unveränderter Chrysanissäure besafs. Es schied sich aus seiner alkoholischen wie wässerigen Lösung in der für die Chrysanissäure charakteristischen Art ab und gab mit Ammoniak ein in glänzenden hellbraunen

Nadeln krystallisirendes Salz; der durch Salzsäuregas dargestellte Aether schmolz bei 114°. Ein zweiter in derselben Weise ausgeführter Versuch hatte denselben Erfolg.

Ein besseres Resultat wurde erzielt, als unter Bedingungen operirt wurde, welche die sofortige Zersetzung einer etwa entstehenden Diazoverbindung und die Ersetzung der fraglichen Amidogruppe durch Hydroxyl bewirken mußten. Zu diesem Zweck wurde salpetrige Säure in eine kochende wässerige Lösung von Chrysanissäure eingeleitet. Da die Löslichkeit der Chrysanissäure in kochendem Wasser sehr gering ist, so konnten nur kleine Mengen auf einmal der Operation unterworfen werden; es zeigte sich jedoch bald, daß das entstehende Product in Wasser weit leichter löslich sei, als Chrysanissäure, und es konnten daher successive neue Antheile der letzteren in die beständig kochende Flüssigkeit eingetragen werden. Man setzt das Einleiten von salpetriger Säure bis zum vollständigen Aufhören der dabei eintretenden Stickstoffentwicklung fort, wozu bei Anwendung einiger Gramm Chrysanissäure zwei bis drei Stunden erforderlich sind.

Aus der so erhaltenen Lösung scheiden sich beim Erkalten große glänzende hellgelbe Krystallblätter der weiter unten zu beschreibenden Dinitroparaoxybenzoësäure aus. Durch Concentriren der Mutterlauge gewinnt man noch einen zweiten kleineren Antheil. Die Zersetzung erfolgt sehr glatt und liefert keine Nebenproducte, die Säure wird sofort im Zustande der Reinheit und fast in der theoretischen Menge erhalten. So lieferten z. B. 2,2 Grm. Chrysanissäure 1,97 Grm. der Säure (statt 2,2 Grm., also 90 pC.). Ein anderer Versuch ergab 92 pC. der berechneten Ausbeute.

Dinitroparaoxybenzoësäure, $C_6H_2(NO_2)_2(OH)CO_2H$. Sie entsteht aus der Chrysanissäure nach der Gleichung :



Die Säure bildet, selbst in sehr geringer Menge aus heißem

Wasser krystallisirt grofse, oft über zollgrofse dünne hellgelbe oder hellbroncefarbene rhombische Tafeln von sehr charakteristischem Aussehen. Sie bestehen nämlich aus zahlreichen, an und über einander gewachsenen kleineren rhombischen Tafeln, die alle parallel orientirt sind und daher auch als Fortwachsungen eines und desselben Individiums betrachtet werden können; die äußere Form der aus ihnen zusammengesetzten grofsen Tafeln ist bald annähernd regelmäfsig rhombisch, bald durch einseitige Ausbildung mehr pfeilförmig, ihre Ränder werden von den vielfach vorspringenden Ecken der kleinen Rhomben gebildet; der den letzteren zu Grunde liegende spitze Winkel beträgt 82 bis 83°.

Die Säure ist in kochendem Wasser ziemlich reichlich löslich, wenig in kaltem, noch weniger in säurehaltigem. In Alkohol löst sie sich leicht und krystallisirt daraus in vielfach kreuzförmig durchwachsenen länglich achtseitigen Tafeln. Aether löst sie langsam, aber in reichlicher Menge. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 235 bis 237°, läfst sich jedoch nicht ganz scharf bestimmen, da sich die Säure bei dieser Temperatur schon unter Dunkelfärbung und Entwicklung von Gasbläschen zu zersetzen anfängt. An der Luft höher erhitzt verbrennt sie ohne eigentliche Verpuffung. Die an sich nur schwach gefärbte Säure färbt sich am Lichte allmählig gelb, doch ist diese Eigenschaft, welche sie mit ihren Aethern theilt, nicht als besonders charakteristisch anzusehen, da sie bekanntlich sehr vielen Nitroverbindungen zukommt.

Was den chemischen Charakter der Dinitroparaoxybenzoesäure anlangt, so wird sie durch ihre Salze und Aether als eine ausgesprochen zweibasische Säure gekennzeichnet. Sie bildet zwei Reihen von Salzen, saure und neutrale, von denen die sauren noch die Eigenschaften einer starken Säure besitzen, und zwei Aether, deren einer bei Einwirkung von Salzsäure-

gas auf die alkoholische Lösung der Säure entsteht und ebenfalls noch den Charakter einer Säure zeigt.

Die Säure selbst ist wasserfrei, wie folgende Analysen zeigen :

1. 0,3645 Grm., über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,4880 Kohlensäure und 0,0650 Wasser.
2. 0,2888 Grm., über Schwefelsäure getrocknet, gaben 31,0 CC. Stickstoff bei 16° und 761,3 MM. Barometerstand.
3. 0,2866 Grm., bei 100° getrocknet, gaben 29,2 CC. Stickstoff bei 2°,5 und 763,7 MM. Barometerstand.

	Berechnet		Gefunden		
			1.	2.	3.
C ₇	84	36,84	36,52	—	—
H ₄	4	1,75	1,98	—	—
N ₂	28	12,28	—	12,49	12,64
O ₇	112	49,13	—	—	—
	228	100,00.			

Salze der Dinitroparaoxybenzoësäure. — Es existiren wie erwähnt saure und neutrale Salze. Welches Wasserstoffatom in den ersteren durch das Metall ersetzt ist, habe ich durch einen directen Versuch nicht nachgewiesen; da jedoch das Verhalten der Säure beim Aetherificiren durch Salzsäure und Alkohol, wobei nur ein Aethylradical und zwar nachweislich in die Carboxylgruppe eintritt, für die stärkere Acidität dieser letzteren spricht, so habe ich bei Aufstellung der Formeln der sauren Salze die (auch an sich wahrscheinliche) Annahme gemacht, dafs auch hier das Metall sich in der Carboxylgruppe befindet.

Die Salze der Dinitroparaoxybenzoësäure detoniren beim Erhitzen.

Neutrales Kalisalz, $C_6H_2(NO_2)_2OK \cdot CO_2K + 2 H_2O$. — Dasselbe wurde dargestellt durch Erwärmen der Säure mit Wasser und der berechneten Menge von reinem kohlensaurem Kali. Es bildet wohlausgebildete Krystalle von orangerother Farbe mit theilweise grünem Flächenschimmer, welche dem

triklinen System angehören. In Wasser ist es sehr leicht löslich, 1 Theil löst sich in 3,1 Theilen Wasser von 16°,5 (Mittel aus zwei Bestimmungen).

Die Analyse ergab :

1. 0,3310 Grm., lufttrocken, verloren bei 100° 0,0335 Grm.
2. 0,3052 Grm., lufttrocken, gaben 0,1359 Chlorkalium.

	Berechnet	Gefunden	
		1.	2.
K ₂	22,99	—	23,35
2 H ₂ O	10,55	10,12	—

Gleichzeitig mit diesem Salze scheiden sich aus der Lösung mitunter feine orangerothe Nadeln in sehr geringer Menge aus, welche jedoch beim Umkrystallisiren theilweise wieder Krystalle der ersten Art geben und denselben Wassergehalt besitzen.

0,0878 Grm. verloren bei 100° 0,0096 = 10,93 pC.

Bei der genaueren krystallographischen Untersuchung des obigen Salzes erhielt ich folgendes Resultat (die Buchstaben haben dieselbe Bedeutung wie in Rammelsberg's Handbuch der krystallographischen Chemie) :

System triklin (eingliedrig) :

$$a : b : c = 0,4141 : 1 : 0,7692.$$

$$A = 95^{\circ}35'$$

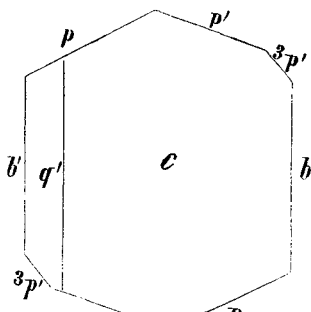
$$a = 106^{\circ}12'$$

$$B = 125^{\circ}0'$$

$$\beta = 113^{\circ}36,5'$$

$$C = 94^{\circ}36'$$

$$\gamma = 104^{\circ}23'.$$



Octaidflächen :
fehlen.

Dodekaidflächen :
 $p = a : b : \infty c$
 $p' = a : b' : \infty c$
 ${}^3p' = 3a : b' : \infty c$
 $q' = \infty a : b' : c.$

Hexaidflächen :
 $b = \infty a : b : \infty c$
 $c = \infty a : \infty b : c$

	Winkel	
	berechnet	beobachtet
$b : p =$		*115°29'
$b' : p' =$	107°32'	107 47
$b' : {}^3p' =$	137 57	138 36
$p : p' =$		*136 59
$p' : {}^3p' =$	149 35	149 48
$b : c =$	95 35	95 36
$b' : q' =$	122 21	122 36
$c : q' =$		*142 4
$p : q' =$	101 48	
$p' : q' =$	128 22	
${}^3p' : q' =$	136 4	135 48
$p : c =$		*123 40
$p' : c =$		*120 48
${}^3p' : c =$	107 57.	

Die Krystalle sind tafelförmig durch vorwiegende Ausbildung von c ; die Flächen der Vertikalzone p , p' , b u. s. w. reflectiren das Licht mit deutlich grüner Farbe.

Das Kalisalz der aus sogenannter β -Chrysanissäure dargestellten Säure hat dieselbe Krystallform.

Saures Kalisalz, $C_6H_2(NO_2)_2OH.CO_2K$. — Erhalten wie das vorige. Beim Erkalten der Lösung scheidet es sich in schmalen glänzenden gelben Blättchen aus, die kein Krystallwasser enthalten. Es ist weit schwerer löslich als das neutrale Salz, nämlich erst in 135 Theilen Wasser von 16° 5.

1. 0,4380 Grm., über Schwefelsäure getrocknet, verloren bei 100° nur 0,0011 Grm. und gaben 0,1220 Chlorkalium.
2. 0,3060 Grm., lufttrocken, gaben 0,0845 Chlorkalium.

	Berechnet	Gefunden	
		1.	2.
K	14,69	14,61	14,48.

Neutrales Barytsalz, $[\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2\text{O} \cdot \text{CO}_2]_2\text{Ba}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$. — Dargestellt durch Sättigen der heissen Lösung der Säure mit kohlen saurem Baryt. Aus dem Filtrat scheidet es sich in schönen tief gelben glänzenden Nadeln aus. Bei der Darstellung dieses Salzes muß man die Vorsicht beobachten, von vorn herein nicht zu wenig Wasser anzuwenden; im anderen Falle scheidet sich ein schweres braunes Pulver — wahrscheinlich ein wasserärmeres Salz — aus, welches sich nur sehr schwer und in sehr großen Mengen kochenden Wassers wieder löst. Dasselbe findet statt bei dem Versuch, das Salz umzukrystallisiren.

1. 0,3065 Grm., lufttrocken, verloren bei 160° 0,0450 Grm. Der jetzt schön rothe Rückstand gab 0,1636 schwefelsauren Baryt.
2. 0,3700 Grm., lufttrocken, von einer zweiten Darstellung, verloren bei 160° 0,0553 Grm. und gaben 0,2000 schwefelsauren Baryt.

		Gefunden	
	Berechnet	1.	2.
Ba_2	32,16	31,38	31,78
$7\text{H}_2\text{O}$	14,79	14,68	14,95.

Saures Barytsalz, $[\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2\text{OH} \cdot \text{CO}_2]_2\text{Ba} + 5\text{H}_2\text{O}$. — Es wurde erhalten durch Auflösen berechneter Mengen des vorigen Salzes und freier Säure in kochendem Wasser. Die von einer geringen Ausscheidung eines dichten körnigen braunen Pulvers abfiltrirte Lösung gab beim Erkalten feine lange, sternförmig vereinigte, gelbe Nadeln, neben rhombischen im Aussehen denen der freien Säure ähnlichen Tafeln, welche sich durch Abschlämmen von einander trennen ließen. Es lag daher die Vermuthung nahe, daß sich das gewünschte Salz nicht gebildet habe. Beim Umkrystallisiren aus kochendem Wasser gaben die rhombischen Tafeln jedoch nur Nadeln vom Aussehen der zuerst erhaltenen und derselben Zusammensetzung.

1. 0,2444 Grm., lufttrocken, verloren bei 160° 0,0324 Grm. und gaben 0,0818 schwefelsauren Baryt.
2. 0,3055 Grm., durch Umkrystallisiren der rhombischen Tafeln erhalten, verloren bei 160° 0,0410 Grm. und gaben 0,1038 schwefelsauren Baryt.

		Gefunden	
	Berechnet	1.	2.
Ba	20,12	19,68	19,98
5 H ₂ O	13,22	13,26	13,42.

Dieses Salz färbt sich beim Entwässern nur dunkler gelb.

Neutrales Silbersalz, $C_6H_2(NO_2)_2OAg \cdot CO_2Ag$. — Bei Darstellung dieses Salzes fand ich insofern einige Schwierigkeiten, als es anfänglich nicht gelingen wollte, ein Salz mit richtigem Silbergehalt zu erhalten.

Dinitroparaoxybenzoësäure wurde in Ammoniak gelöst, das überschüssige Ammoniak verjagt, die Lösung durch Silbernitrat gefällt, der orangefarbene Niederschlag ausgewaschen und aus kochendem Wasser umkrystallisirt. Beim Erkalten schieden sich hellbraune glänzende, 5 bis 6 MM. lange prismatische Krystalle aus, welche jedoch bei der Analyse einen um circa 2 pC. zu niedrigen Silbergehalt zeigten. Umkrystallisiren aus kochendem Wasser änderte hierin nichts. Dasselbe Resultat erhielt ich bei neuen Darstellungen, bei welchen mitunter neben den prismatischen Krystallen ein orangefarbenes, scheinbar amorphes, aber aus Aggregaten mikroskopischer Nadeln bestehendes Salz erhalten wurde, welches übrigens denselben Silbergehalt zeigte. Ich unterlasse es, die einzelnen Analysen anzuführen, sie gaben im Mittel 46,06 pC. Silber (Maximum 46,48, Minimum 45,67) statt 48,87 pC.

Ein besseres Resultat wurde beim Kochen der Säure mit einem kleinen Ueberschufs von frisch gefälltem kohlen-saurem Silber erhalten. Aus dem Filtrat schied sich das Salz in braunen, zu warzenförmigen Drusen vereinigten, meist schwach

gekrümmten Nadeln aus. Auch die Analyse dieses Salzes gab indefs Zahlen, die an Genauigkeit zu wünschen übrig lassen.

1. 0,2340 Grm., bei 100° getrocknet, gaben 0,1125 Silber.
2. 0,2326 Grm., bei 100° getrocknet, gaben 0,1518 Chlorsilber.
3. 0,2295 Grm., bei 100° getrocknet, gaben 0,1470 Chlorsilber.

	Gefunden		
Berechnet	1.	2.	3.
Ag ₂ 48,87	48,08	48,32	48,22.

Saures Silbersalz, C₆H₂(NO₂)₂OH.CO₂Ag. — Ich habe an einem anderen Orte *) angegeben, dafs dasselbe nicht zu erhalten sei, später ist es mir indefs gelungen. Jener negative Erfolg hatte sich bei dem Versuch ergeben, das fragliche Salz aus dem neutralen durch gleichzeitiges Auflösen mit der berechneten Menge freier Säure oder durch Wechselersetzung aus dem sauren Kalisalz darzustellen. In beiden Fällen wurde das neutrale Silbersalz (diesmal sogar mit etwas höherem Silbergehalt, nämlich durchschnittlich 47,15 pC.) erhalten und schied es sich unter den jetzt veränderten Umständen theilweise in glänzenden kupferbraunen oder broncefarbenen Schüppchen aus.

Auch hier führte die Anwendung des frisch gefällten kohlen-sauren Silbers zum Ziele. Die durch Kochen der Säure mit der berechneten Menge desselben erhaltene Lösung gab beim Erkalten glasglänzende orangefarbene nadelförmige Krystalle, gleichzeitig jedoch einige Drusen des braunen neutralen Salzes; bei einiger Vorsicht läßt sich das erstere im feuchten Zustande vollkommen von dem letzteren befreien.

1. 0,2052 Grm., bei 100° getrocknet, gaben 0,0872 Chlorsilber.
2. 0,3560 Grm., bei 100° getrocknet, von einer zweiten Bereitung, gaben 0,1136 Chlorsilber.

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 4, 652.

	Berechnet	Gefunden	
		1.	2.
Ag	32,24	31,99	31,91.

Aether der Dinitroparaoxybenzoësäure. — Von den Aethern will ich zuerst den sauren beschreiben, da er den zweckmäfsigsten Ausgangspunkt für die Darstellung des neutralen bildet.

Monoäthyläther, $C_6H_2(NO_2)_2OH \cdot CO_2(C_2H_5)$. — Derselbe entsteht, wie bereits erwähnt, durch Behandlung der alkoholischen Lösung der Säure mit Salzsäuregas. Nach dem Ausfällen mit Wasser wird er durch Umkrystallisiren gereinigt. Der Aether ist in reinem Zustand fast farblos; er krystallisirt aus heifsem Wasser in sehr feinen langen schwach gekrümmten Nadeln, aus verdünntem Alkohol in feinen verfilzten Nadeln, aus Alkohol in derberen büschelförmig vereinigten Nadeln. In kaltem Wasser ist er so gut wie unlöslich. Der Aether schmilzt bei 87° ; denselben Schmelzpunkt besitzt auch der Aether der aus sog. β -Chrysanissäure dargestellten Säure.

In chemischer Beziehung zeigt der Monoäthyläther das Verhalten einer Säure. Er löst kohlen saure Salze unter Entwicklung von Kohlensäure. Beim Kochen mit Ammoniak oder kohlen sauren Alkalien wird er nicht angegriffen, denn Säuren scheiden ihn aus diesen Lösungen unverändert ab. Durch ätzende Alkalien wird er in der Wärme schnell verseift.

0,2308 Grm., geschmolzen, gaben 0,3567 Kohlensäure und 0,0720 Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C ₉	42,19	42,15
H ₈	3,12	3,47.

Kalialz des Monoäthyläthers, $C_6H_2(NO_2)_2OK \cdot CO_2(C_2H_5)$. — Vermischt man eine alkoholische Lösung des Aethers mit alkoholischer Kalilösung, so entsteht eine gelatinöse rothe Masse, die sich nach einigen Augenblicken in ein Haufwerk schmaler gelber Nadeln verwandelt. Zur Analyse wurden

dieselben mit Alkohol ausgewaschen und aus Wasser oder Alkohol umkrystallisirt.

Schöne gelbe dicht verfilzte Nadeln.

1. 0,2328 Grm., über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,0597 Chlorkalium.
2. 0,2740 Grm., über Schwefelsäure getrocknet, von einer zweiten Darstellung, gaben 0,0716 Chlorkalium.
3. 0,2333 Grm., über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,3130 Kohlensäure und 0,0544 Wasser.

	Berechnet		Gefunden		
	1.	2.	1.	2.	2.
C ₉	108	36,72	—	—	36,59
H ₇	7	2,38	—	—	2,59
N ₂	28	9,52	—	—	—
K	39,1	13,29	13,45	13,70	—
O ₇	112	38,09	—	—	—
	294,1	100,00.			

Das Salz ist auch auf viel einfachere Art darstellbar durch Lösen des Aethers in kohlensaurem Kali. Seiner Zusammensetzung entsprechend ist es sowohl in Wasser als in Alkohol schwer löslich.

- 10,144 Grm. einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten wässrigen Lösung hinterließen beim Verdampfen 0,0895 Grm.
 10,127 Grm. einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Lösung in 92procentigem Alkohol hinterließen 0,0310 Rückstand.

Hiernach löst sich das Salz in 113 Theilen Wasser und in 327 Theilen Alkohol von 92 pC.

Silbersalz des Monoäthyläthers, $C_6H_2(NO_2)_2OAg \cdot CO_2(C_2H_5)$.

— Feine schön gelbrothe Nadeln, in heißem Wasser nicht unbeträchtlich, in kaltem wenig löslich, unlöslich in Alkohol. Durch Wechselersetzung mit Silbernitrat aus dem Kalisalz dargestellt enthält es, ähnlich wie das auf analogem Wege erhaltene neutrale dinitroparaoxybenzoësaure Silber, zu wenig Silber.

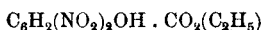
- 0,2844 Grm., über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,1085 Chlorsilber = 28,72 pC. Silber. Die Berechnung erfordert 29,75 pC.

Reiner erhält man es durch Sättigen des Aethers mit frisch gefälltem kohlen-saurem Silber in heifser wässriger Lösung; die beim Erkalten auskrystallisirte Verbindung gab folgende Zahlen :

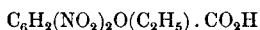
0,2172 Grm., bei 100° getrocknet, gaben 0,0635 Silber.

	Berechnet	Gefunden
Ag	29,75	29,24.

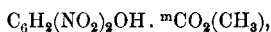
Es bleibt nun noch der Beweis zu führen, dafs der vorstehend beschriebene Aether die Formel



und nicht



besitzt. Für diese an sich wahrscheinlichere Annahme spricht das Verhalten des Aethers gegen Ammoniak und kohlen-saure Alkalien. Ich habe nämlich gefunden, dafs eine Anzahl mehrfach nitrirter Derivate des Benzols, welche gleichzeitig die Gruppe OCH_3 oder OC_2H_5 an Stelle eines Benzol-Wasserstoffs enthalten, von Ammoniak sehr leicht in der Weise zersetzt werden, dafs die Gruppe NH_2 an Stelle jener tritt *). Enthalten derartige Benzolderivate gleichzeitig die Aethergruppen $\text{CO}_2(\text{CH}_3)$ oder $\text{CO}_2(\text{C}_2\text{H}_5)$, so werden diese entweder gar nicht angegriffen, oder es entsteht das entsprechende, die Gruppe $\text{CO}_2(\text{NH}_4)$ enthaltende Ammoniak-salz. Eine nur ein Methyl-radical und dieses, nach den Untersuchungen von Graebe **) und von Kraut ***) über das Gaultheriaöl, unzweifelhaft in der Carboxylgruppe enthaltende Substanz, das zweifach-nitrierte Gaultheriaöl,



bildet dagegen, wie schon Cahours †) beobachtet hat, mit Ammoniak einfach das Salz

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **4**, 873.

) Diese Annalen **136, 124.

***) Zeitschrift für Chemie 1865, 585.

†) Diese Annalen **69**, 230.



ohne einer weiteren Veränderung zu unterliegen.

Der Monäthyläther der Dinitroparaoxybenzoësäure verhält sich nun gegen Ammoniak wie diese letztere Substanz.

Hinsichtlich des Verhaltens gegen kohlen saure Alkalien habe ich ferner beobachtet, dafs die eine der a. a. O. aufgezählten Substanzen, welche ich bis jetzt in dieser Beziehung geprüft habe, nämlich die weiter unten zu beschreibende Dinitroanissäure $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2\text{OCH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, beim Kochen damit wenigstens theilweise in der Art zersetzt wird, dafs OCH_3 durch OH ersetzt wird, wodurch die soeben beschriebene Dinitroparaoxybenzoësäure entsteht. Der Monäthyläther der letzteren wird dagegen von kohlen sauren Alkalien nicht zersetzt.

Dieser Aether hat sonach unzweifelhaft die ihm beigelegte Constitution.

Diäthyläther, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2(\text{C}_2\text{H}_5)$. — Zur Darstellung des Diäthyläthers bieten sich verschiedene Wege dar. Ich versuchte es zunächst, ihn in analoger Weise, wie z. B. den Diäthyläther der Oxybenzoësäure, durch Erhitzen des Monäthyläthers mit den berechneten Mengen von Kalihydrat und Jodäthyl unter Zusatz von Alkohol in einer zugeschmolzenen Röhre darzustellen. Bei 110 bis 120° trat (aufser der sofort beim Vermischen der Substanzen stattfindenden Bildung des Kalisalzes des Monoäthers) keine weitere Einwirkung ein, nach vierstündigem Erhitzen auf 150 bis 160° war der Röhreninhalt schwarz und gab bei der weiteren Behandlung nur schwarze theerartige Producte. Für Nitrosubstanzen scheint sich diese Methode sonach nicht zu eignen.

Eben so wenig gelang es mir, den Diäthyläther aus dem fertigen Kalisalz des Monoäthers und Jodäthyl durch Kochen oder Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 100° mit oder ohne Zusatz von Alkohol zu erhalten. Bei gleichzeitigem

Zusatz von Alkohol war zwar nach mehrstündigem Erhitzen auf 100° eine Einwirkung eingetreten (die Nadeln des Kalisalzes waren verschwunden), allein der Röhreninhalt gab ebenfalls nur braune ölige Substanzen.

Sehr leicht bildet sich der Diäthyläther dagegen aus dem Silbersalz des Monoäthyläthers durch Erwärmen mit Jodäthyl. Man erwärmt ohne Zusatz von Alkohol bis die Reaction vollendet ist, destillirt das überschüssige Jodäthyl ab, extrahirt den Rückstand mit heissem Alkohol und fällt das eingeeengte Filtrat durch Wasser. Aus der Anfangs trüben Flüssigkeit scheidet sich der Aether nach etwa 24 Stunden in Form feiner Nadeln oder schmaler Blättchen ab. Man reinigt ihn, wenn man es nur mit kleinen Mengen zu thun hat, am Besten durch Wiederholung des Verfahrens. Der so erhaltene Aether schmilzt bei 59°.

Weniger rein erhält man den Aether durch Zersetzung des neutralen dinitroparaoxybenzoësauren Silbers mit Jodäthyl. Der so dargestellte Aether schmolz zwischen 60 und 70° und es wollte auch nicht gelingen, denselben vollständig zu reinigen. Wendet man zu der Zersetzung des Silbersalzes eine *alkoholische Lösung* von Jodäthyl an, so verläuft die Reaction ebenso, wie es Stenhouse *) für die Darstellung des Pikrinsäureäthers angiebt, d. h. es wird nur sehr wenig Aether gebildet, während der grösste Theil der Dinitroparaoxybenzoëssäure regenerirt wird.

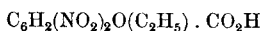
Der Diäthyläther der Dinitroparaoxybenzoëssäure bildet, aus der alkoholischen Lösung durch Wasser gefällt, dünne schmale fast farblose Blättchen, die bei 59° schmelzen. Er löst sich in warmem Alkohol leicht und krystallisirt daraus beim Erkalten in kleinen Nadeln.

0,2433 Grm. gaben 0,4105 Kohlensäure und 0,0965 Wasser.

*) Diese Annalen 141, 79.

	Berechnet	Gefunden
C ₁₁	46,48	46,16
H ₁₂	4,23	4,41.

Ich kann diesen Gegenstand nicht verlassen, ohne eine Reaction zu erwähnen, deren Aufklärung mir allerdings noch nicht geglückt ist. Versetzt man eine alkoholische Lösung des soeben beschriebenen Diäthyläthers mit alkoholischer Kalilösung, so nimmt die Flüssigkeit nach wenigen Augenblicken eine prachtvolle gesättigte carmoisin- oder fuchsinrothe Färbung an. Diese Färbung ist sehr unbeständig, sie verschwindet bei längerem Stehen, während sich das neutrale Kalisalz der Dinitroparaoxybenzoësäure abscheidet. Zusatz von Wasser beschleunigt diese Zersetzung wesentlich, Kochen bewirkt sie augenblicklich. Säuren entfärben die Lösung ebenfalls, die Färbung tritt aber bei genügendem Zusatz von alkoholischer Kalilösung wieder ein. Zersetzt man die rothe Flüssigkeit durch einen Strom von Salzsäuregas, leitet denselben dann bis zur Sättigung ein, digerirt einige Zeit und fällt mit Wasser, so scheidet sich wieder der oben beschriebene Diäthyläther aus. Schüttelt man die durch Schwefelsäure entfärbte rothe Lösung mit Aether, filtrirt von ausgeschiedenem schwefelsaurem Kali ab und destillirt den Alkohol und Aether ab, so hinterbleibt ein gelber Rückstand, der sich mit alkoholischer Kalilösung wieder schön roth färbt und mit Ammoniak behandelt in Chrysanissäure übergeht. Diese Zersetzungen sprechen dafür, dafs die rothe alkoholische Lösung eine Säure



enthält, in der noch das eine Oxäthyl enthalten ist, dafs also die Reaction auf einer nur theilweise verseifenden Wirkung der kalten alkoholischen Kalilösung beruht; gleichwohl ist dadurch das Auftreten der eigenthümlichen Färbung nicht erklärt, denn das Kalisalz der, der angenommenen Säure ho-

mologen Dinitroanissäure, $C_6H_2(NO_2)_2O(CH_3) \cdot CO_2K$, von welcher noch die Rede sein wird und welche ganz dieselbe Reaction zeigt, ist gelb (wasserfrei orange) und in Alkohol unlöslich. Nur so viel steht fest, dafs die Reaction durch das Vorhandensein der Gruppen $O(CH_3)$ oder $O(C_2H_5)$ im Benzolkern bedingt ist, obwohl sie nicht damit nothwendig verknüpft ist, denn weder Di- noch Trinitroanisol zeigen sie.

Es erübrigt nur noch, die oben beschriebene Säure mit bereits bekannten von derselben Zusammensetzung kurz zu vergleichen. Barth *) hat durch Einwirkung von Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht auf Paraoxybenzoësäure eine Säure erhalten, die im Wesentlichen Dinitrosäure war und aus Wasser in sternförmig verwachsenen Nadeln krystallisirte. Hiernach scheint sie von meiner Säure verschieden zu sein, doch läfst sich diefs, da weitere Angaben fehlen, nicht mit Sicherheit entscheiden. Auch der Schmelzpunkt des Aethers, den Barth direct aus dem Paraoxybenzoësäureäther darstellte und als farblose, schon unter 100^0 schmelzende Nadeln beschreibt, bietet hierzu keinen Anhalt. Um durch eigene Anschauung ein Urtheil über die Identität oder Nichtidentität beider Säuren zu gewinnen, habe ich eine kleine Menge Paraoxybenzoësäure (aus Aloë nach dem Verfahren von Hlasiwetz **) dargestellt) nach der Vorschrift von Barth nitrit und dabei eine bei circa 140^0 schmelzende Säure erhalten; der durch Salzsäuregas in alkoholischer Lösung dargestellte Aether bildete Anfangs kleine Tröpfchen, die jedoch allmählig erstarrten und bei 58^0 schmolzen. Hiernach scheinen die beiden Säuren ebenfalls verschieden zu sein, jedoch mufs ich bemerken, dafs ich mich von der Reinheit der zuletzt erwähnten Substanzen nicht durch Analysen überzeugt habe.

*) Zeitschrift für Chemie 1866, 647.

) Diese Annalen **134, 287.

Von der ebenfalls gleich zusammengesetzten Dinitrosalicylsäure ist die obige Säure durchaus verschieden. Diefs beweist schon der Wassergehalt *), der Schmelzpunkt **) und die Eisenchloridreaction der ersteren; die wässrige Lösung der Dinitroparaoxybenzoësäure giebt mit Eisenchlorid keine Färbung.

4) Einwirkung von Alkalien.

Die gröfsere Beweglichkeit, welche die Gegenwart mehrerer Nitrogruppen anderen die Benzolwasserstoffatome substituierenden Elementen oder Gruppen zu ertheilen pflegt, liefs erwarten, dafs sich die nunmehr direct nachgewiesene Amidogruppe der Chrysanissäure schon bei Einwirkung von Alkalien durch die Hydroxylgruppe ersetzen lassen würde.

Der Versuch hat diese Voraussetzung bestätigt. Kocht man Chrysanissäure oder ihren Aether mit ätzenden Alkalien, so färbt sich die Anfangs dunkle Flüssigkeit unter starker Ammoniakentwicklung heller, und säuert man nach dem Aufhören der letzteren an, so scheidet sich die im vorigen Ab-

*) Da eine Analyse der wasserhaltigen Säure nicht vorhanden zu sein scheint, so mag hier die Analyse eines Präparates eine Stelle finden, welches aus dem Dinitrosalicylsäuremethyläther (aus Gaultheriaöl nach dem Verfahren von Cahours, diese Annalen **69**, 230 dargestellt) erhalten und aus heifsem Wasser umkrySTALLISIRT war.

0,2023 Grm., über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,2515 Kohlensäure und 0,0480 Wasser.

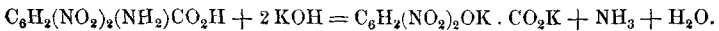
Die Formel $C_6H_2(NO_2)_2OH.CO_2H + H_2O$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
C	34,15	33,91
H	2,44	2,63.

**) Ueber den Schmelzpunkt der Dinitrosalicylsäure habe ich keine genaue Angabe finden können. Nach meiner Beobachtung fängt die wasserhaltige Säure bei etwa 110° zu schmelzen an, wird bei steigender Temperatur, während das Wasser in kleinen Gasbläschen entweicht, wieder fest und schmilzt nun erst bei 165° .

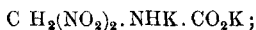
schnitt ausführlich beschriebene Dinitroparaoxybenzoësäure mit allen ihren charakteristischen Eigenschaften aus. Ein Theil der zu den oben aufgezählten Verbindungen erforderlichen Säure war auf diesem Weg dargestellt worden.

Die Reaction verläuft nach der Gleichung :



Jedoch auch hier scheint die Zersetzung nicht gleich so weit zu gehen, sondern zuerst ein intermediäres Product zu entstehen, welches ich freilich nicht habe festhalten können. Es wurde schon erwähnt, dafs beim Zusammenbringen von Chrysanissäure mit der Lösung des Alkali's eine Dunkelfärbung eintritt. Am Besten läfst sich dieselbe beobachten, wenn man Chrysanissäure oder eine ihrer Verbindungen in einige Tropfen einer starken wässerigen oder besser alkoholischen Kalilösung, welche sich in einem Porcellanschälchen befinden, einträgt; die hierbei eintretende fast schwarze Färbung, zu deren Hervorbringung die kleinsten Spuren von Chrysanissäure genügen, läfst sich sehr wohl zu ihrer Erkennung benutzen. Nach einiger Zeit, schneller bei Zusatz von Wasser, entsteht eine gelbe Lösung. Auch in Lösungen tritt diese Dunkelfärbung ein; vermischt man z. B. eine nicht zu verdünnte Lösung von chrysanissaurem Kali mit Natronlauge, so entsteht alsbald eine tief rothbraune, in's Olivengrüne ziehende Flüssigkeit. Mit Salzsäure übersättigt giebt dieselbe einen Niederschlag von Chrysanissäure, ein Beweis, dafs die Amidogruppe noch nicht aus dem Molecul gelöst war; dies tritt erst beim Erwärmen und zwar nach und nach ein.

Ich vermuthe, dafs die erste Phase der Reaction in der Bildung einer Substanz besteht, welche auch in der Amidogruppe ein Metallatom enthält, z. B.



es ist mir jedoch, wie erwähnt, nicht gelungen, ein derartiges

Salz, dessen Existenz nichts Unwahrscheinliches hat, da die Chrysanissäure in vielen Beziehungen das Verhalten eines Säureamids zeigt, zu isoliren. Bei einem in dieser Absicht angestellten Versuch wurde eine alkoholische Lösung von etwa 1 Grm. Chrysanissäure mit alkoholischer Kalilösung vermischt, der entstandene grünlich-schwarze Niederschlag zuerst mit Alkohol, dann mit Aetheralkohol ausgewaschen. Er färbte sich jedoch hierbei zusehends heller und das wohl noch nicht ganz ausgewaschene Product zeigte zuletzt nach dem Abpressen und Trocknen über Schwefelsäure nur noch eine grünlichgelbe Farbe und die Zusammensetzung des chrysanissauren Kali's.

0,2456 Grm. bei 110° getrocknet gaben 0,0852 schwefelsaures Kali
= 15,57 pC. K. Das chrysanissaure Kali enthält 14,75 pC. K.

5) *Einwirkung der Salpetersäure.*

Cahours giebt an, dafs die Chrysanissäure durch Kochen mit Salpetersäure in *Pikrinsäure* verwandelt wird. Ich kann diese Angabe bestätigen. Die Einwirkung ist bei Anwendung rauchender Säure (drei Theile) sehr heftig; giefst man die Flüssigkeit nach halbstündigem gelindem Sieden in Wasser, so scheidet sich der grösste Theil der Pikrinsäure aus, während ein anderer Theil gelöst bleibt. Die aus beiden Antheilen erhaltene Säure wurde an folgenden Eigenschaften als Pikrinsäure erkannt :

Die Säure schmolz bei 119° . Ihr Ammoniaksalz bildete lange glänzende Nadeln. Das Kalisalz krystallisirte in gelben Nadeln und verpuffte heftig, mit Schwefelsäure abgedampft gaben 0,2395 Grm. 0,0738 Grm. schwefelsaures Kali = 14,21 pC. K (berechnet 14,68). Die gesättigte Lösung in heifsem Benzol bildete beim Erkalten glänzende, an der Luft in wenigen Augenblicken trübe werdende Krystalle vom Aussehen der zum Vergleich aus käuflicher Pikrinsäure dargestellten Verbindung, die bei 70° zu schmelzen anfangen, ohne sich

jedoch selbst bei 95° ganz zu verflüssigen (wahrscheinlich in Folge andauernder Verflüchtigung von Benzol) *).

Als charakteristisch erwies sich endlich noch die von Graebe **) beschriebene, aus der alkoholischen Lösung in feinen rothen Nadeln krystallisirende Pyrenverbindung. Der Schmelzpunkt der aus obiger Säure wie der aus käuflicher Pikrinsäure dargestellten Verbindung lag bei 217°.

6) *Einwirkung von Schwefelsäure.*

Der Vollständigkeit halber sei hier noch des Verhaltens der Chrysanissäure gegen Schwefelsäure mit wenig Worten erwähnt.

Verdünnte Schwefelsäure (3 Theile auf 5 Theile Wasser) wirkte, 10 Stunden lang im zugeschmolzenen Rohr mit Chrysanissäure auf 170° erhitzt, nicht ein. Nachdem dieselbe Röhre eben so lange auf 200° erhitzt war, erschien ihr Inhalt dunkelbraun, während ein Theil der Chrysanissäure noch unzeretzt war. Die Röhre wurde daher wieder zugeschmolzen und nochmals 10 Stunden auf 200° erhitzt. Nun bestand ihr Inhalt aus einer klaren dunkelbraunen Flüssigkeit mit einem schwarzen Bodensatz. Beim Oeffnen zeigte sich kaum ein Druck, erst allmähig trat eine Entwicklung von Kohlensäure ein. Der schwarze Bodensatz bestand hauptsächlich aus Kohle, die Flüssigkeit enthielt nur Spuren von organischer Substanz, aber grofse Mengen von schwefelsaurem Ammoniak. Die Chrysanissäure war also vollständig zerstört worden.

7) *Einwirkung von Cyankalium.*

Wie andere höher nitrirte Verbindungen, so giebt auch die Chrysanissäure bei Einwirkung von Cyankalium eine in

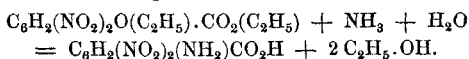
*) In Kekulé's Lehrbuch **3**, 47 ist der Schmelzpunkt des Pikrinsäure-Benzols durch einen Druckfehler zu 149° angegeben. Fritzsche (diese Annalen **109**, 247) giebt 85 bis 90° an.

) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **3, 742.

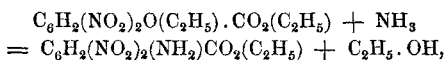
die Reihe der *Isopurpursäuren* gehörige Säure. Ihr Kalisalz scheidet sich beim Vermischen der Lösungen von chrysanis-saurem Ammoniak und Cyankalium als ein ziegelrothes Pulver aus. Ich habe diese Verbindung nicht näher untersucht.

IV. Rückbildung der Chrysanissäure. Bildung bei ihrer Darstellung. Dinitroanissäure.

Eben so leicht, wie die Chrysanissäure bei Einwirkung der Alkalien die Amidogruppe in Form von Ammoniak verliert, eben so leicht läßt sie sich durch Behandlung des Dinitroparaoxybenzoësäure-Diäthyläthers mit Ammoniak regeneriren, indem der Complex OC_2H_5 durch NH_2 ersetzt wird:



Man führt den Versuch am Besten in der Weise aus, daß man den genannten Aether einige Stunden mit wässrigem Ammoniak in einer zugeschmolzenen Röhre auf 100° erwärmt, jedoch tritt die Zersetzung auch in offenen Gefäßen bei anhaltendem Kochen ein. Häufig bleibt dabei ein Theil ungelöst, den man am Aussehen und Schmelzpunkt leicht als Chrysanis-säure-Aether erkennt, entstanden durch eine intermediäre Reaction:



und diese Reaction tritt *ausschließlich* bei möglichstem Ausschlufs von Wasser, also bei Anwendung von alkoholischem Ammoniak ein. Niemals habe ich dagegen bei den von mir eingehaltenen Versuchsbedingungen beobachtet, daß auch die andere Oxäthylgruppe durch NH_2 ersetzt und so ein Diamid entstanden wäre. Es gilt dieß nicht nur für die in Rede stehende Substanz, sondern auch für eine bereits früher erwähnte Reihe anderer, deren Veränderung unter dem Einflufs des Ammoniaks ich an einem anderen Orte besprochen habe und zu denen ich jetzt

noch den Aether der Dinitroanissäure hinzufügen kann. Der Chrysanissäureäther wird von wässrigem Ammoniak bei 100° fast gar nicht angegriffen.

In allen Fällen erhält man die durch die Reaction entstehende Chrysanissäure in Form ihres Ammoniaksalzes, welches durch Umkrystallisiren gereinigt werden kann. Ein so erhaltenes Product gab bei der Stickstoffbestimmung folgende Zahlen :

0,1236 Grm. gaben 25,3 CC. Stickstoff bei 20° und 753,3 MM. Druck.

	Berechnet	Gefunden
N ₄	22,95	23,11.

Die aus dem Ammoniaksalz abgeschiedene Säure zeigt alle Eigenschaften der Chrysanissäure; der durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung derselben dargestellte Aether schmilzt bei 114°.

Die eben besprochene Rückbildung der Chrysanissäure aus einem ihrer Derivate bei Einwirkung des Ammoniaks führte mich auf den Gedanken, dafs die Chrysanissäure bei ihrer Darstellung auf ähnliche Art entstehe. Als von der Darstellung der Chrysanissäure die Rede war, habe ich erwähnt, dafs beim Nitriren der Nitroanissäure eine grofse Menge von Dinitroanisol entsteht, und dafs man sich des verdünnten Ammoniaks bedient, um die in dem Reactionsproduct enthaltenen Säuren von ersterem zu trennen. Es lag nun nahe, anzunehmen, dieses Reactionsproduct enthalte *Dinitroanissäure*, aus welcher die Chrysanissäure erst bei Einwirkung des Ammoniaks entsteht. Und so verhält es sich auch.

Dafs das Product der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Nitroanissäure keine fertig gebildete Chrysanissäure enthält, erkennt man leicht, wenn man dasselbe in alkoholische oder wässrige Kalilösung einträgt; es entsteht dann nicht die für Chrysanissäure charakteristische fast schwarze Färbung, sondern bei Anwendung von alkoholischem Kali die schön fuchsinrothe,

welche durch die Gegenwart der Complexe OCH_3 oder OC_2H_5 im Benzolkern bedingt ist, und beim Erwärmen entwickelt sich kein Ammoniak. Durch Behandlung des genannten Products mit verdünntem kohlensaurem Natron und Ausfällen der Lösung mit Salzsäure gelingt es leicht, die Dinitroanissäure zu erhalten, allerdings gemengt mit unveränderter Nitroanissäure, von welcher sie mitunter nicht ganz leicht zu trennen ist. Man darf die Natronlösung nicht durch Abdampfen concentriren, weil dann ein Theil der Dinitroanissäure in Dinitroparaoxybenzoësäure übergeht. Man reinigt die Dinitroanissäure durch wiederholtes Umkrystallisiren aus kochendem Wasser oder Alkohol.

Dinitroanissäure, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2\text{OCH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$. — Sie bildet aus Alkohol krystallisirt feine, schwach gelbliche Nadeln, aus heissem Wasser krystallisirt über zolllange glänzende Nadeln, welche bei 173° schmelzen. Sie ist leicht löslich in warmem Alkohol, reichlich in kochendem Wasser, kaum in kaltem. Die Säure bildet beim Absättigen mit Carbonaten Salze, wird aber schon beim Kochen mit einem Ueberschufs von kohlensaurem Alkali angegriffen und sogleich durch ätzende Alkalien zersetzt, unter Bildung der oben beschriebenen Dinitroparaoxybenzoësäure. In alkoholischer Kalilösung löst sich die Dinitroanissäure mit prächtig purpurvioletter Farbe.

Löst man die Säure in sehr verdünntem Ammoniak und fällt die Lösung sofort wieder durch eine Säure aus, so erhält man sie fast unverändert wieder. Bei längerer Einwirkung oder bei Anwendung von stärkerem Ammoniak und namentlich beim Erwärmen entsteht mehr oder weniger Chrysanissäure; wenn man die Lösung in starkem Ammoniak einige Augenblicke kocht, so enthält sie nur noch chrysanissaures Ammoniak, welches sich beim Erkalten in den charakteristischen glänzenden Nadeln ausscheidet. Die aus demselben dargestellte Säure zeigt alle Eigenschaften der gewöhnlichen

Chrysanissäure, sie schmilzt bei 258 bis 259°, ihr Aether bei 114°. Die Dinitroanissäure ist wasserfrei.

- 0,2370 Grm. der lufttrockenen Säure verloren bei 100° nur 0,0003 und gaben 0,3460 Kohlensäure und 0,0551 Wasser.
- 0,2473 Grm. bei 100° getrocknet gaben 23,8 CC. Stickstoff bei 20°,5 und 764,7 MM. Druck.

	Berechnet		Gefunden	
	1.	2.	1.	2.
C ₈	96	39,67	39,82	—
H ₆	6	2,48	2,58	—
N ₂	28	11,57	—	11,95
O ₇	112	46,28	—	—
	242	100,00.		

Dinitroanissaures Kali, C₆H₂(NO₂)₂OCH₃.CO₂K + H₂O, wurde erhalten durch Absättigen der Säure mit der berechneten Menge von zweifach-kohlensaurem Kali. Es ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt erst aus der stark concentrirten Lösung in gelben Nadeln.

- 0,4910 Grm. über Schwefelsäure getrocknet verloren bei 100° 0,0325.
- 0,3440 Grm. bei 100° getrocknet gaben 0,0905 Chlorkalium.

	Berechnet		Gefunden	
	1.	2.	1.	2.
C ₈ H ₆ N ₂ O ₇	241	86,04	—	—
K	39,1	13,96	13,80	—
	280,1	100,00		
H ₂ O	18	6,04	—	6,62
	298,1.			

Dinitroanissaures Silber, C₆H₂(NO₂)₂OCH₃.CO₂Ag. — Erhalten durch Kochen der Säure mit Wasser und frisch gefälltem kohlensaurem Silber. Beim Abkühlen des Filtrats krystallisirt das Salz in dicken Büscheln feiner matter, fast farbloser Nadeln.

- 0,2396 Grm. bei 100° getrocknet gaben 0,0989 Chlorsilber.
- 0,2880 Grm. bei 100° getrocknet, zweite Darstellung, gaben 0,1182 Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden	
		1.	2.
Ag	30,95	31,07	30,90.

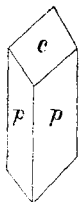
Dinitroanissäureäther, $C_6H_2(NO_2)_2OCH_3 \cdot CO_2(C_2H_5)$. —

Versucht man diesen Aether auf dem gewöhnlichen Wege vermittelt Alkohol und Salzsäure darzustellen, so erhält man statt des erwarteten Aethers den Monäthyläther der Dinitro-*para*oxybenzoësäure. Das Product der Reaction löst sich nämlich in verdünnter kohlensaurer Natronlösung unter Aufbrausen fast ohne Rückstand und die Lösung giebt bei Zusatz von Säuren einen bei 85 bis 86° schmelzenden Niederschlag vom Aussehen des vorhin genannten Aethers (welcher bei 87° schmilzt). Die Salzsäure scheint hier also ähnlich gewirkt zu haben, wie sie auf Anissäure selbst bei höherer Temperatur einwirkt, nämlich CH_3 durch H ersetzend.

Aus dem Silbersalz durch Erwärmen mit Jodäthyl, Abdestilliren des überschüssigen Jodäthyls und Ausziehen mit heissem Alkohol dargestellt bildet der Dinitroanissäureäther feine, schwach gelbliche, bei 79° schmelzende Nadeln, die man durch nicht zu lange anhaltende Digestion mit einer sehr verdünnten warmen Lösung von kohlensaurem Natron von Spuren beigemischter Säure befreien kann. Bei langsamer Ausscheidung krystallisirt der Aether in hübschen, glänzenden, dem monoklinen System angehörenden Krystallen.

0,2157 Grm. (deutlich ausgebildete Krystalle) gaben 0,3509 Kohlen-
säure und 0,0776 Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C_{10}	44,45	44,37
H_{10}	3,70	4,00.



Krystallform. — Die mehrere Millimeter langen Krystalle sind sehr regelmäfsig ausgebildet, zeigen aber alle nur p und c , keine Spur einer anderen Fläche. Zur vollständigen Berechnung des Axenverhältnisses fehlen daher die Elemente.

System monoklin (2- und 1gliedrig). $a : b : c = 1,1253 : 1 : ?$

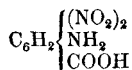
α (Winkel der Axen a und c) = 67°58'.

	Berechnet	Beobachtet
$p : p$ an a	$= 86^{\circ}35'$	—
an b	$=$ —	$*93^{\circ}25'$
$p : c$		$*105 \ 3.$

V. Constitution der Chrysanissäure. Isomerieen.

Es ist bereits in den vorhergehenden Abschnitten mehrfach auf die Constitution der Chrysanissäure eingegangen worden, und es genügt also hier, auf die in der Einleitung gegebene Zusammenstellung der Ergebnisse der Versuche hinzuweisen.

Nach derselben kommt der Chrysanissäure die Constitution



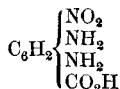
und der Name *Dinitroparamidobenzoësäure* zu.

Obgleich die Amidogruppe im Benzolkern enthaltend, zeigt die Chrysanissäure doch in allen Beziehungen die Eigenschaften eines Säureamids und schließt sich hierin dem Pikramid (Trinitroanilin) vollkommen an. Die Fähigkeit der in beiden Substanzen enthaltenen Amidogruppe zum doppelten Austausch ist offenbar dem Einfluß der drei Nitrogruppen im Pikramid und der beiden Nitro- und einer Carboxylgruppe in der Chrysanissäure zuzuschreiben. Und wie derselbe Einfluß es bewirkt, daß die OH-Gruppe der Pikrinsäure die Eigenschaften eines Säurehydroxyls zeigt, so wird dadurch auch die aus der Chrysanissäure entstehende Dinitroparaoxybenzoësäure zu einer starken zweibasischen Säure, wenn sie der Paraoxybenzoësäure auch noch darin gleicht, daß bei Einwirkung von Chlorwasserstoff auf die alkoholische Lösung nur der Monoäther erhalten werden kann.

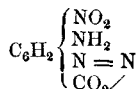
Der eigenthümliche Charakter der Amidogruppe in der Chrysanissäure, welcher es verschuldet haben mag, daß ihre Constitution so lange übersehen wurde, scheint auch das abwei-

chende Verhalten derselben gegen salpetrige Säure in alkoholischer Lösung zu bewirken. Denn während hierbei, wie oben bereits erwähnt wurde, keine Diazoverbindung erhalten wird, gelingt dies sehr leicht, nachdem eine der Nitrogruppen reducirt ist. (Ob es die hierdurch entstehende oder die in der Chrysanissäure bereits enthaltene Amidogruppe ist, welche zur Bildung des Diazoderivats Veranlassung giebt, ist wahrscheinlich sehr schwer zu entscheiden.) Beilstein und Kellner erhielten nämlich durch Einwirkung von salpetriger Säure auf eine kalte alkoholische Lösung von Monoamidochrysanissäure, welche sie durch Reduction der Chrysanissäure mit weingeistigem Schwefelammonium darstellten, eine von ihnen als *Azoamidochrysanissäure* bezeichnete Substanz von der Formel $C_7H_4N_4O_4$. Ich fasse dieselbe als ein inneres Diazoderivat auf.

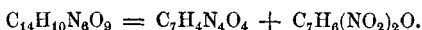
(Monoamidochrysanissäure)
Nitrodiamidobenzoësäure



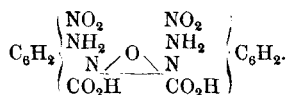
(Azoamidochrysanissäure)
Nitroamidodiazobenzoësäure



Für die anhydridartige Natur des Körpers spricht, daß er sich nicht direct mit Ammoniak verbindet, sondern bei Einwirkung desselben unter Wasseraufnahme und Verlust von Stickstoff in das Ammoniaksalz einer neuen Säure übergeht, welche beim Ansäuern als eine blafgelbe Substanz von der Zusammensetzung $C_{14}H_{10}N_6O_9$ ausfällt. Beilstein und Kellner fassen dieselbe als eine Verbindung von noch unveränderter Azosäure mit einem Körper von der Zusammensetzung des Dinitroanisols auf :



Am Richtigsten wird man sie vielleicht als eine Azooxyverbindung betrachten von der Constitution :



Isomere der Chrysanissäure. — Für die Dinitroamido-benzoësäure sind, abgesehen von der verschiedenen Stellung der Nitrogruppen, drei Isomere möglich, je nachdem sich die Gruppen NH_2 und CO_2H gegenseitig in der Ortho-, Meta- oder Parastellung befinden. In der Chrysanissäure selbst findet das letztere statt; die in die Metareihe gehörige Substanz habe ich aus dem Methyläther der Dinitrosalicylsäure dargestellt und an einem anderen Orte *) kurz beschrieben; ich komme bei einer anderen Gelegenheit ausführlicher auf dieselbe zurück. In der Orthoreihe habe ich bis jetzt keine Versuche ausgeführt.

Etwas genauer muß ich auf eine andere Isomerie eingehen, die, falls sie existirte, nur durch eine Verschiedenheit in der Stellung der Nitrogruppen innerhalb des Chrysanissäuremoleculs erklärt werden könnte: es ist die von Beilstein und Kellner als β -Chrysanissäure bezeichnete Substanz, welche sie bei der Darstellung der Chrysanissäure gleichzeitig neben dieser erhielten und als deren Unterscheidungsmerkmal sie die hellere Farbe und viel geringere Löslichkeit des Ammoniaksalzes anführen. Nach der Ueberführung in das Kalksalz durch eine Säure abgeschieden soll sie jedoch die Eigenschaften der gewöhnlichen Chrysanissäure besitzen. Schon dieser letztere Umstand läßt die Verschiedenheit der β -Chrysanissäure zweifelhaft erscheinen, und wieweil ich die von Beilstein und Kellner bei der Darstellung der Chrysanissäure gemachten Beobachtungen bestätigen und die Verschiedenheit der Farbe der beiden dabei erhaltenen Ammoniaksalze nicht ableugnen kann, so hat mich eine genauere Vergleichung der Eigenschaften doch zu der Annahme der bereits von Erlenmeyer vermutheten Identität beider Säuren gezwungen.

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 4, 870.

Ich stelle im Folgenden die hierauf bezüglichen, größtentheils schon früher gelegentlich erwähnten Beobachtungen zusammen.

1) Die β -Chrysanissäure besitzt denselben Schmelzpunkt wie die gewöhnliche (259°).

2) Auch der Aethyläther der β -Säure besitzt denselben Schmelzpunkt (114°).

3) Was die verschiedene Löslichkeit der Ammoniaksalze beider Säuren betrifft, so erhielt ich bei directen Versuchen folgendes Resultat :

a) Von kochend gesättigter Lösung des gewöhnlichen Salzes hinterließen :

1. 9,4470 Grm. 1,0135 Rückstand.

2. 12,8325 Grm. 1,4855 Rückstand.

b) Von kochend gesättigter Lösung des β -Salzes hinterließen :

1. 11,1390 Grm. 1,1700 Rückstand.

2. 14,3075 Grm. 1,5810 Rückstand.

c) Von kalt gesättigter Lösung (bei $17,5^{\circ}$) des gewöhnlichen Salzes hinterließen :

32,7460 Grm. 0,2345 Rückstand.

d) Von kalt gesättigter Lösung des β -Salzes hinterließen :

36,1060 Grm. 0,2690 Rückstand.

Hiernach lösen 100 Theile Wasser :

	bei Siedetemperatur			bei $17,5^{\circ}$
	1.	2.	Mittel	
Gewöhnliches Salz	12,02	13,09	12,56	0,72
β -Salz	11,73	12,42	12,07	0,75.

Die Löslichkeit ist also bei beiden Temperaturen eine merklich gleiche. Die zu den Bestimmungen angewandten Salze sind dieselben, deren Analysen im Früheren mitgetheilt ist.

4) Die im Obigen ausführlich beschriebene Krystallform des neutralen dinitroparaoxybenzoësäuren Kali's kommt sowohl dem Salze der aus gewöhnlicher, wie der aus β -Chrysanissäure dargestellten Oxysäure zu. Eine etwaige Verschieden-

heit der β -Chrysanissäure müßte sich offenbar auch in der Oxysäure noch wiederfinden.

5) Der Schmelzpunkt des Monäthyläthers der Dinitro-
paraoxybenzoësäure ist stets derselbe, gleichgültig aus welchem Material derselbe dargestellt ist.

Es bliebe also nur noch die verschiedene Farbe beider Ammoniaksalze übrig, eine Erscheinung, die im Wesentlichen wohl dadurch bedingt ist, daß die Nadeln des gewöhnlichen Salzes stets derber als die des β -Salzes sind, und dieser Umstand ist wiederum leicht durch eine minimale Verunreinigung zu erklären. Vermischt man die Lösungen beider Salze, so erhält man Krystallnadeln von vollständig homogenem Ansehen, und wenn ich hierauf auch angesichts der Beobachtungen von Fittig über das durch Nitriren von Xylol erhaltene Trinitroxylol (welches sich bei scheinbar vollkommen chemischer Individualität doch als eine Verbindung zweier isomeren Trinitroxylole erwies) an sich keinen großen Werth lege, so scheint mir hierdurch doch, zusammengenommen mit den übrigen Thatsachen, jeder Zweifel an der Identität beider Säuren beseitigt zu werden.

Welche relative Stellung die Nitrogruppen in der Chrysanissäure einnehmen, eine Frage, die hauptsächlich mit Bezug auf das aus der Chrysanissäure dargestellte Triamidobenzol von Interesse wäre, gelingt mir vielleicht noch durch Versuche zu entscheiden.

Königsberg, den 12. März 1872.
