

## Ueber Azimidoverbindungen;

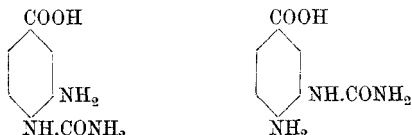
von *Th. Zincke*.

[Vierte Mittheilung.]

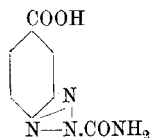
Ueber Azimidouramidbenzoësäuren und Azimido-  
benzoësäuren;von *Th. Zincke* und *Br. Helmert*.

(Eingelaufen am 13. März 1896.)

In der Geschichte der Azimidoverbindungen spielen die *Azimidouramidbenzoësäuren* eine hervorragende Rolle; die bei ihrer Untersuchung gemachten Beobachtungen haben seiner Zeit Griess<sup>1)</sup> veranlasst, die Azimide als *symmetrische* Verbindungen aufzufassen. Griess erhielt, seiner Meinung nach, aus den beiden folgenden *Amidouramidbenzoësäuren*:

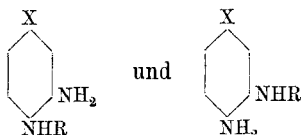


durch Einwirkung von salpetriger Säure ein und dieselbe *Azimidouramidbenzoësäure*, welche er dementsprechend durch die Formel



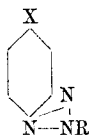
ausdrückt.

Ohne Zweifel hat Griess angenommen, dass die Reaction bei allen ähnlichen Verbindungen in derselben Weise verlaufen wird, dass also ganz allgemein Verbindungen vom Typus



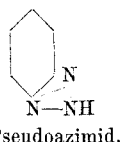
<sup>1)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 1880.

zu derselben Azimidoverbindung

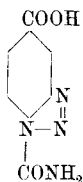


führen würden.

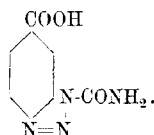
Mit dieser Ansicht von Griess stehen aber, wie das schon eingehend in den früheren Mittheilungen<sup>2)</sup> erörtert worden ist, verschiedene spätere Beobachtungen nicht im Einklange, so namentlich der Nachweis, dass eine mit dem Azimiden isomere Reihe von Verbindungen, die sogenannten *Pseudoazimide* existirt. Es spricht vielmehr alles dafür, dass die Azimide *unsymmetrisch* constituirt sind; es wird ihnen die von Kekulé in Aussicht genommene Formel zukommen, während die Griess'sche Formel den Pseudoazimiden von Zincke zu geben sein wird:



dann aber müssten zwei verschiedene Azimidouramidobenzoë-säuren aus den beiden obigen Amidouramidosäuren entstehen:



und

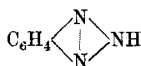


Nach Griess ist das, wie schon gesagt wurde, nicht der Fall, so dass hier Widersprüche vorliegen, welche nicht ohne Weiteres durch die Annahme gehoben werden können, dass Griess sich geirrt und thatsächlich verschiedene Verbindungen in Händen gehabt habe.

Ein Irrthum wäre hier allerdings sehr leicht möglich, denn nach den sehr kurzen Beschreibungen von Griess zu

<sup>2)</sup> Diese Annalen **240**, 110; **249**, 350 und **255**, 299.

urtheilen, sind diese Azimidosäuren so wenig charakteristisch, dass es sehr schwer sein muss, sie sicher zu unterscheiden. Wie dem nun auch sein mag, widerlegt sind die Folgerungen von Griess noch nicht, auch nicht bei anderen analogen Verbindungen und so ist es nicht zu verwundern, dass E. Fischer<sup>3)</sup> in seinem Nekrolog auf Griess bezüglich der Azimide sagt: „Ueber die Constitution dieser Verbindungen sind verschiedene Ansichten geäußert worden, aber den besten Ausdruck scheint doch Griess in der Formel



und dem Namen Azimidverbindungen gefunden zu haben.“

Bei dieser Sachlage blieb nichts anderes übrig, als die Versuche von Griess zu wiederholen und wenn möglich auf andere analoge Verbindungen auszudehnen. Ersteres erschien um so nothwendiger, als Griess nur ganz kurze Notizen über seine Versuche veröffentlicht hat, so kurz, dass bei einzelnen wichtigen Zwischenproducten jede Angabe fehlt. Wir haben bei der Wiederholung der Untersuchung dieses nicht ausser Acht gelassen und jede in Betracht kommende Verbindung zu charakterisiren versucht, sei es durch Darstellung von Salzen oder von Estern; sämmtliche Verbindungen sind auch analysirt worden.

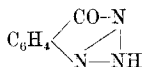
Das Resultat unserer Versuche lässt sich dahin zusammenfassen: „Die *Azimidouramidobenzoësäuren* sind aller Wahrscheinlichkeit nach *nicht identisch*, ihr Verhalten spricht vielmehr dafür, dass zwei verschiedene Säuren vorliegen, welche aber bei der Zersetzung ein und dieselbe *Azimidobenzoësäure* liefern.“

Der von Griess zum Nachweis der Constitution der Azimide eingeschlagene Weg ist jedenfalls der richtige, nicht aber das von ihm gewählte Beispiel. Die Azimidouramidobenzoësäuren sind wegen des Fehlens charakteristischer Merkmale und wegen ihrer leichten Zersetzbarkeit so ungeeignet

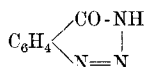
<sup>3)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 1067.

wie nur irgend möglich; man wird diese Versuche auf andere analog constituirte Verbindungen übertragen müssen.

Die Formel von Griess steht übrigens nicht allein mit den von Zincke ermittelten Thatsachen in Widerspruch, auch von anderer Seite sind Beobachtungen gemacht worden, welche mit ihr nicht in Einklang zu bringen sind. So ist es z. B. Finger<sup>4)</sup> gelungen, das *Benzazimid*, welchem nach Griess die Formel

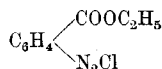


zukommen müsste, durch Erhitzen mit Salzsäure oder Schwefelsäure zu spalten; es wird Stickstoff frei und *Chlor-* resp. *Oxybenzoësäure* entsteht. Das Benzazimid verhält sich hier wie eine Diazoverbindung, was mit der Formel



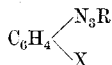
ganz gut in Einklang steht, nicht aber mit der von Griess gegebenen.

Auch die von Zacharias<sup>5)</sup> ausgeführte Darstellung des Benzazimids aus salzsaurem o-Diazobenzoësäure-Ester



durch Einwirkung von Ammoniak spricht für die unsymmetrische Formel, gleichgültig welcher Auffassung der Diazoverbindungen der Vorzug gegeben wird.

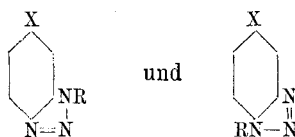
Allerdings wird man, wenn die Griess'sche Formel beibehalten werden soll, zu Umlagerungen seine Zuflucht nehmen können und falls Griess Recht hat, müssen sie ja auch thatsächlich eintreten. Ein nicht anfechtbarer Beweis wird sich immer nur auf dem von Griess betretenen Wege erbringen lassen; man wird zwei verschiedene Verbindungen



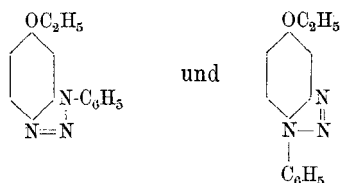
darzustellen haben:

<sup>4)</sup> Habilitationsschrift Giessen 1894.

<sup>5)</sup> Journ. f. pract. Chem. **43**, 432.

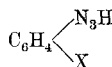


Auf Umwegen ist uns dieses thatsächlich gelungen, wir haben die beiden Verbindungen

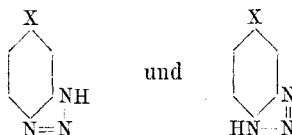


in Händen und kürzlich vorläufig beschrieben<sup>6)</sup>. Wir glauben damit die Frage nach der Constitution der Azimide: „ob symmetrisch oder unsymmetrisch“ entschieden zu haben, wollen aber versuchen, noch weitere hierher gehörige Verbindungen darzustellen.

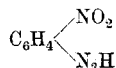
Selbstverständlich sind auch zwei Verbindungen



möglich:



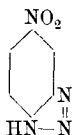
uns will es jedoch scheinen, als ob nur eine existenzfähig sei, welche der einen oder der anderen Formel entsprechen müsste. Wahrscheinlich hängt die Stellung des Wasserstoffatoms von der Natur der Substituenten ab, in einigen Fällen lässt sie sich ohne Schwierigkeiten ermitteln, so haben wir z. B. nachweisen können<sup>7)</sup>, dass dem Azimid



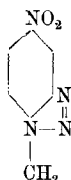
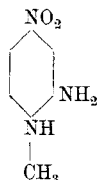
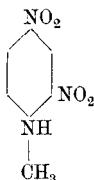
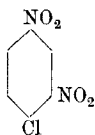
<sup>6)</sup> Journ. f. pract. Chem. (N. F.) **53**, 91.

<sup>7)</sup> Journ. f. pract. Chem. (N. F.) **53**, 97.

die Formel

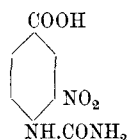
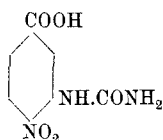


zukommt, denn seine Methylverbindung ist identisch mit derjenigen, welche durch einfache Reactionen aus *Chlordinitrobenzol* darstellbar ist:

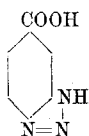


Auf einem ähnlichen Wege wird sich auch entscheiden lassen, welche Formel der *Azimidobenzoësäure* zukommt. Da nur eine derartige Säure existenzfähig sein dürfte, so müssen die beiden *Azimidouramidobenzoësäuren* bei der Zersetzung dieselbe Azimidobenzoësäure liefern, was, wie schon gesagt, der Fall ist.

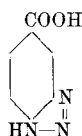
Auch aus den beiden *Nitrouramidobenzoësäuren*



kann natürlich nur eine Azimidosäure entstehen:



oder



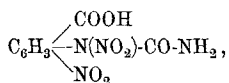
Griess<sup>6)</sup> sah, nebenbei bemerkt, in dieser von ihm beobachteten Thatsache einen weiteren Beweis für die Richtigkeit seiner Azimidformel.

Was den Gang unserer Untersuchung angeht, so sind wir dem von Griess eingeschlagenen Wege gefolgt. Die beiden

<sup>6)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 1879.

*Uramidobenzoësäuren* wurden durch Nitiren zunächst in *Dinitrouramidobenzoësäuren* übergeführt, aus diesen durch Kochen mit Ammoniak die eine Nitrogruppe entfernt und die Mononitroverbindung reducirt. Die so erhaltenen *Amidouramidobenzoësäuren* gaben dann mit salpetriger Säure die Azimidverbindungen.

Von den hier erwähnten Zwischenproducten verdienen die *Dinitrosäuren* ein hervorragendes Interesse, sie enthalten, was Griess nicht entgangen ist, die eine Nitrogruppe im Harnstoffrest. Eine Formel für diese Säuren, nämlich



hat Griess erst später gegeben<sup>9)</sup>; er ist aber jedenfalls der Erste gewesen, welcher ein Derivat des kürzlich von Thiele entdeckten Nitroharnstoffs in Händen hatte.

Beim Kochen mit Wasser geben die Dinitrouramidobenzoësäuren nach Griess *Nitroamidobenzoësäuren*, eine Zersetzung, welche er anfangs<sup>10)</sup> durch die Gleichung:



ausdrückt, während er später die Gleichung:



gibt<sup>11)</sup>.

Beim Behandeln mit Ammoniak wird der Harnstoff nicht abgespalten, man erhält *Nitrouramidobenzoësäure*, die Nitrogruppe soll nach Griess in Form von Salpetersäure austreten:



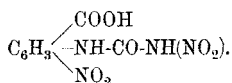
Das ist indessen ein Irrthum. Beim Behandeln der Dinitrosäuren findet eine lebhafte Entwicklung von Stickoxydul statt, das leicht an seinen Eigenschaften erkannt werden kann. Höchst wahrscheinlich entsteht bei dieser Reaction zunächst *Nitramin*, welches aber sofort in  $\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  zerfällt.

<sup>9)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 1881.

<sup>10)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **5**, 193.

<sup>11)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **11**, 1729.

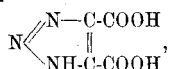
Was die Constitution der *Dinitrouramidosauren* angeht, so dürften dieselben wohl *primäre Nitroharnstoffderivate* sein, nicht secundäre, wie Griess annimmt, da nach den bisherigen Erfahrungen<sup>12)</sup> die Nitrogruppe viel leichter in eine Amidogruppe eintritt, wie in eine Imidogruppe. Die Formel für die Dinitrouramidosauren würde also sein:



Wir haben einige Reductionsversuche angestellt, um diese Formel zu beweisen, sind aber zu keinem sicheren Ergebnisse gekommen.

Bezüglich der auf verschiedene Weise darstellbaren *Azimido-benzoësäure* sind wir zu dem Schlusse gekommen, dass nur *eine* derartige Säure existirt, wir haben *ein und dieselbe Azimido-benzoësäure* aus *o-Diamidobenzoësäure* und aus *m-* und *p-Azimido-uramidobenzoësäure* erhalten (vergl. vorne sowie den experimentellen Theil).

Von übermangansaurem Kali wird die *Azimidobenzoësäure* leicht oxydirt, es entsteht die *Azimidoäthylendicarbonsäure* oder *Osootriazondicarbonsäure*:



welche zur Zeit, als wir unsere Versuche begannen, noch nicht bekannt war, inzwischen aber von Bladin<sup>13)</sup> durch Oxydation von Azimidotoluol dargestellt worden ist; sie kann, nebenbei bemerkt, aus allen Azimidoverbindungen der Benzolreihe erhalten werden.

<sup>12)</sup> Vergl. Thiele, diese Annalen **288**, 267.

<sup>13)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 545.

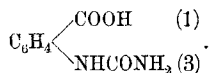


## Experimenteller Theil.

### I.

#### m-Uramidobenzoësäure und Umwandlungsproducte.

*m-Uramidobenzoësäure,*



Diese Säure wurde nach der Vorschrift von Menschutkin<sup>14)</sup> aus m-Amidobenzoësäure und Kaliumcyanat dargestellt, da die von Griess<sup>15)</sup> befolgte Methode — Schmelzen von Harnstoff mit m-Amidobenzoësäure — umständlicher ist und auch nach Traube<sup>16)</sup> nicht immer gute Ausbeuten giebt. m-Amidobenzoësäure wurde in heissem Wasser und der nöthigen Menge Salzsäure aufgelöst, dann so stark verdünnt, dass sich das salzsaure Salz beim Erkalten nicht abscheidet, und unter Kühlung die berechnete Menge Kaliumcyanat in wässriger Lösung zugesetzt. Die ausgeschiedene m-Uramidobenzoësäure reinigt man am besten durch Ueberführen in das Ammoniumsalz, indem man die trockne Säure in ihrem fünffachen Gewichte Alkohol suspendirt, zum Sieden erhitzt und durch einen geringen Ueberschuss von concentrirtem Ammoniak in Lösung bringt. Beim Erkalten scheidet sich das Ammoniaksalz in schmalen Blättchen aus. Man löst es in wenig Wasser und setzt Salzsäure zu, wodurch die Uramidobenzoësäure als krystallinischer, weisser Niederschlag gefällt wird. In feinen Nadelchen erhält man sie, wenn eine heisse verdünnte Lösung des Ammoniumsalzes angewendet wird.

Die *Uramidobenzoësäure* ist ziemlich löslich in Eisessig, weniger in Alkohol, sehr schwer in Wasser, unlöslich in Aether, Benzin und Benzol. Aus heissem Alkohol krystallisirt sie in derben Blättchen, die oft zu kleinen Warzen vereinigt sind, aus heissem Eisessig in kleinen dicken Krystallen, die eben-

<sup>14)</sup> Diese Annalen **153**, 84.

<sup>15)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **2**, 47.

<sup>16)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 2128.

falls Warzen bilden. Sie schmilzt bei ungefähr 269—270° unter Zersetzung.

I. 0,1867 g gaben 0,3640 CO<sub>2</sub> und 0,0795 H<sub>2</sub>O.

II. 0,1568 g „ 21 ccm Stickgas bei 13° und 752 mm Druck.

	Berechnet für C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gefunden	
		I.	II.
C	53,30	53,18	—
H	4,48	4,77	—
N	15,59	—	15,73
O	<u>26,64</u>	—	—
	100,01		

Unsere Beobachtungen stimmen, was Löslichkeit der Säure angeht, nicht mit denen von Griess<sup>17)</sup> überein, welcher angeht, dass sie in Alkohol leicht löslich sei und daraus in Nadeln resp. Blättchen krystallisire. Menshutkin<sup>18)</sup> bezeichnet sie als in Alkohol ziemlich schwer löslich, er erhielt undeutliche Krystalle. Ueber die Reinigung der Säure macht Griess keine Angaben, Menshutkin hat sie durch das Bleisalz gereinigt.

Das *Ammoniumsalz* krystallisirt in schmalen, glänzenden Blättchen, es ist leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Beim Eindampfen zersetzt es sich. Menshutkin erhielt es durch Verdunsten der wässrigen Lösung über Schwefelsäure in weissen, undeutlichen Krystallen.

Das *Baryumsalz* ist leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol; aus der wässrigen Lösung krystallisirt es in körnigen Aggregaten, wie das auch Griess beobachtete. Menshutkin erhielt es als gummiartige Masse, die über Schwefelsäure allmählich hart wurde. Beim längeren Kochen mit Wasser scheidet sich schwer lösliches *m-uramidodibenzoësäures Baryum* ab.

Das *Silbersalz* bildet einen voluminösen, beim Kochen mit Wasser krystallinisch werdenden Niederschlag; in Ammoniak ist es leicht löslich.

<sup>17)</sup> Zeitschr. f. Chem. 1866, N. F. 2, 35.

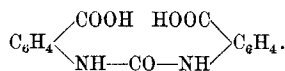
<sup>18)</sup> Diese Annalen 153, 92.

Der *Methylester*, aus dem Silbersalz mit Jodmethyl dargestellt, krystallisirt in Nadeln, die zu Rosetten gruppirt sind. Er ist leicht löslich in Aethyl- und Methylalkohol, sehr leicht in Eisessig, aus dem er in Nadeln anschießt, unlöslich in Aether, Benzin und Benzol. Der Schmelzpunkt liegt bei 185°.

0,1624 g gaben 0,3339 CO<sub>2</sub> und 0,0735 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
C	55,63	56,08
H	5,19	5,07

*m-Uramidodibenzoësäure*,



Das Baryumsalz dieser Säure, welche Griess<sup>19)</sup> *Carbodi-benzamsäure* nennt, entsteht durch längeres Kochen einer wässrigen Lösung von *m-uramidobenzoësaurem* Baryum als weisser Niederschlag. Die Reinigung, über die Griess nichts angiebt, geschieht am besten durch das Ammoniumsalz, das aus Wasser, dem man etwas Ammoniak zusetzt, in breiten, glänzenden Nadeln krystallisirt. Die Säure ist in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln fast unlöslich und nicht krystallisirt erhalten worden; sie schmilzt noch nicht bei 270°.

I. 0,1634 g gaben 0,3600 CO<sub>2</sub> und 0,0625 H<sub>2</sub>O.

II. 0,2473 g „ 20,4 ccm Stickgas bei 13° und 750 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden	
		I.	II.
	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		
C	59,97	60,10	—
H	4,03	4,28	—
N	9,35	—	9,66
O	<u>26,65</u>	—	—
	100,00		

Das *Ammoniumsalz* ist leicht löslich in Wasser, beim Eindampfen zersetzt es sich theilweise. Die Angabe von Sarauw<sup>20)</sup>, dass dasselbe nur in wässriger Lösung existire, ist nicht richtig.

<sup>19)</sup> Zeitschr. f. Chem. 1868, 650.

<sup>20)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 43.

Wenn man dafür sorgt, dass die Lösung immer etwas überschüssiges Ammoniak enthält, kann man das Salz aus concentrirter Lösung, wie schon oben erwähnt, in breiten, glänzenden Nadeln erhalten.

Das *Baryumsalz*, aus dem Ammoniumsalz durch Fällung dargestellt, bildet einen weissen, amorphen Niederschlag; sind die Lösungen sehr verdünnt und heiss, so scheiden sich kleine Blättchen ab.

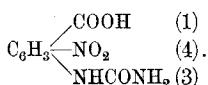
Das *Silbersalz* bildet ein feines, weisses Pulver, welches in Ammoniak löslich ist.

Der *Methylester*, aus dem Silbersalz durch Jodmethyl dargestellt, krystallisirt aus Methylalkohol in schmalen, glänzenden Blättchen; er schmilzt bei 223° unter Zersetzung. In Alkohol und Methylalkohol ist er löslich, in Aether, Benzin und Benzol dagegen nicht.

0,2460 g gaben 0,5600 CO<sub>2</sub> und 0,1127 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
C	62,16	62,10
H	4,91	5,13

*p*-Nitro-*m*-Uramidobenzoësäure,



Die Darstellung dieser Säure geschieht mit Hülfe der entsprechenden *Dinitrouramidobenzoësäure*, welche sich zugleich mit zwei isomeren Säuren bei der Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf *m*-Uramidobenzoësäure bildet.

Man trägt die Uramidobenzoësäure in etwa das siebenfache Gewicht Salpetersäure von 1,52 spec. Gew. ein, welche möglichst farblos sein muss, gegebenenfalls also in geeigneter Weise von den rothen Stickoxyden zu befreien ist. Beim Eintragen der Säure darf keine nennenswerthe Gasentwicklung eintreten, was der Fall sein wird, wenn die Säure die vorgeschriebene Beschaffenheit besitzt. Durch Abkühlen ist dafür zu sorgen, dass die Temperatur nicht über 15° steigt. Ist alle

Säure eingetragen und in Lösung gegangen, so giesst man auf viel Eis, filtrirt die ausgeschiedenen Dinitrosäuren ab und zersetzt sie durch Kochen mit Ammoniak, wobei Stickoxydul frei wird (vergl. über diese Reaction die Einleitung). Die ammoniakalische Lösung wird dann mit Baryumchlorid versetzt, wodurch das Baryumsalz der *p-Nitro-m-Uramidobenzoësäure* in feinen, gelben Nadeln ausfällt, während die Baryumsalze der beiden isomeren Säuren in Lösung bleiben. Das Baryumsalz wird in das Ammoniumsalz übergeführt und dieses mit Salzsäure zersetzt. Zur Reinigung wird die ausgeschiedene Säure nochmals in das Baryumsalz übergeführt und dieses in derselben Weise behandelt.

Die Säure ist fast unlöslich in Aether und Aceton, schwer löslich in Alkohol, Eisessig und Wasser. Aus letzterem, sowie aus 50 procentiger Essigsäure krystallisirt sie in feinen gelben Nadeln, welche sich, ohne zu schmelzen, bei 220° unter Rothfärbung zersetzen. Längeres Kochen mit Wasser zersetzt die Säure, es entsteht *p-Nitro-m-Amidobenzoësäure* (siehe unten).

I. 0,1617 g gaben 0,2550 CO<sub>2</sub> und 0,0438 H<sub>2</sub>O.

II. 0,1513 g „ 24,3 ccm Stickgas bei 12° und 750 mm Druck.

	Berechnet für C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> O <sub>5</sub> N <sub>3</sub>	Gefunden	
		I.	II.
C	42,64	43,02	—
H	3,13	3,03	—
N	18,70	—	18,89
O	35,52	—	—
	<u>99,99</u>		

Das *Ammoniumsalz* krystallisirt in goldgelben, glänzenden Nadeln. Es ist ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, viel leichter in heissem.

Das *Baryumsalz* bildet kleine gelbe Nadelchen, die nach dem Trocknen über Schwefelsäure wasserfrei sind. Es ist schwer löslich in Wasser.

0,1643 g gaben 0,0651 BaSO<sub>4</sub>.

	Berechnet für (C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Ba	Gefunden
Ba	23,41	23,29

Der *Methylester*, mit Hülfe von Salzsäuregas dargestellt, krystallisirt aus Methylalkohol in schwefelgelben Nadeln. Er ist leicht löslich in Aethyl- und Methylalkohol, Aceton, Eisessig, ziemlich löslich in Chloroform, sehr schwer löslich in Aether und Benzol. Der Schmelzpunkt liegt bei 184°.

0,1314 g gaben 0,2181 CO<sub>2</sub> und 0,0454 H<sub>2</sub>O.

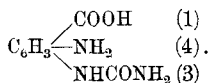
	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
C	45,16	45,28
H	3,79	3,87

*Ueberführung in p-Nitro-m-Amidobenzoësäure.* Wird die p-Nitro-m-Uramidobenzoësäure längere Zeit mit Wasser oder verdünnter Essigsäure gekocht, so tritt Zersetzung unter Abspaltung von CO<sub>2</sub> und NH<sub>3</sub> ein, es bildet sich die entsprechende Nitroamidosäure. Rascher vollzieht sich diese Zersetzung, welche Griess nicht erwähnt, beim Kochen mit Barytwasser. Die durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigte Säure bildet kleine, gelbrothe Nadeln, welche noch nicht bei 270° schmelzen. Sie ist identisch mit der durch Nitriren von m-Amidobenzoësäure erhaltenen Säure.

0,1489 g gaben 0,2524 CO<sub>2</sub> und 0,0483 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	
C	46,13	46,24
H	3,32	3,63

*p-Amido-m-Uramidobenzoësäure,*



Erwärmt man p-Nitro-m-Uramidobenzoësäure mit Zinn und mässig concentrirter Salzsäure, so tritt Reduction ein und man erhält die Amidosäure. Durch Lösen in kohlen saurem Natron und Wiederausfällen mit Salzsäure wird sie von überschüssigem Zinn befreit und zur weiteren Reinigung, über die Griess nichts angiebt, aus Wasser umkrystallisirt, wobei sie feine, kleine Nadelchen liefert. Längeres Kochen ist zu vermeiden,

da sich leicht *Amidocarboxamidobenzoësäure* bildet, empfehlenswerth auch ein rasches Abkühlen der heissen Lösung, Spuren von Salzsäure entfernt man durch Zusatz von etwas Calciumcarbonat.

Die Säure ist schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem, sehr schwer in Aethyl- und Methylalkohol, leicht in Eisessig. Aus Alkohol scheidet sie sich in mikroskopischen Nadelchen, aus Eisessig als sandiges Pulver aus. Sie reducirt Platinchlorid in der Kälte langsam, in der Wärme schnell. Bei 270° ist sie noch nicht geschmolzen.

I. 0,1589 g gaben 0,2852 CO<sub>2</sub> und 0,0695 H<sub>2</sub>O.

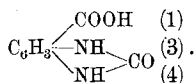
II. 0,1132 g „ 21,2 ccm Stickgas bei 11° und 736 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden	
	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	I.	II.
C	49,19	48,96	—
H	4,65	4,90	—
N	21,58	—	21,71
O	24,59	—	—
	<u>100,01</u>		

Ihr *Ammoniumsalz* ist löslich in Wasser; auch das *Baryumsalz*, welches Griess nicht erwähnt, ist ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, sodass es aus wässriger Lösung durch Alkohol gefällt werden kann. War die Lösung heiss, so erhält man es in weissen Nadeln.

Das *Silbersalz*, von dem Griess nur mittheilt, dass es ein unlöslicher Niederschlag ist, bildet sich aus dem Ammoniumsalz durch salpetersaures Silber als voluminöser, weisser Niederschlag, der am Lichte schnell schwarz wird. Aus heisser Lösung gefällt, wird es sofort schwarz und giebt beim Kochen einen Silberspiegel, ebenso verhält es sich in essigsaurer Lösung.

*m,p-Amidocarboxamidobenzoësäure,*



Entsteht durch Kochen von m-Amido-p-Uramidobenzoësäure mit Wasser oder besser mit verdünnter Salzsäure <sup>21)</sup>. Gereinigt

<sup>21)</sup> Griess, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **5**, 196.

wird sie durch Lösen in Ammoniak und geringes Eindampfen der Lösung, wobei das Ammoniumsalz in weissen Nadeln auskrystallisirt. Aus einer Lösung dieses Salzes mit Salzsäure in der Wärme abgeschieden, bildet die Säure einen weissen, pulverigen Niederschlag. Sie ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslich und schmilzt noch nicht bei 270°.

I. 0,2099 g gaben 0,4135 CO<sub>2</sub> und 0,0661 H<sub>2</sub>O.

II. 0,1539 g „ 21 cem Stickgas bei 12° und 744 mm Druck.

	Berechnet für C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gefunden	
		I.	II.
C	53,90	53,74	—
H	3,40	3,52	—
N	15,76	—	15,92
O	26,94	—	—
	<u>100,00</u>		

Das *Ammoniumsalz* ist schon erwähnt, es ist nicht ganz leicht löslich in Wasser und zersetzt sich beim Eindampfen theilweise, falls nicht überschüssiges Ammoniak vorhanden ist.

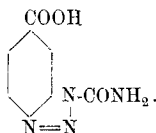
Das *Baryumsalz* und das *Silbersalz* bilden amorphe, voluminöse Niederschläge. Nadeln des Baryumsalzes, die Griess beobachtet hat, konnten wir nicht erhalten.

Der *Methylester*, aus dem Silbersalz dargestellt, scheidet sich aus Methylalkohol, in welchem er ziemlich schwer löslich ist, körnig ab. Leichter löst er sich in Eisessig, aus dem man ihn als feines Pulver gewinnt.

0,1660 g gaben 0,3415 CO<sub>2</sub> und 0,0681 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gefunden
H	4,20	4,59

*Azimido-m-Uramidobenzoësäure,*



Wie schon in der Einleitung erwähnt wurde, ist es uns nicht gelungen, diese Säure in reinem Zustande zu erhalten,



gleichwohl glauben wir, sie als verschieden von der p-Verbindung ansehen und durch obige Formel ausdrücken zu dürfen.

Zur Darstellung der Säure wurde die p-Amido-m-Uramidobenzoësäure in so viel heissem Wasser gelöst, dass beim Erkalten alles in Lösung blieb, die nöthige Menge Natriumnitrit zugesetzt und schliesslich mit Salzsäure schwach angesäuert. Die Azimidverbindung scheidet sich dabei als weisser, flockiger Niederschlag ab, der abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet wurde.

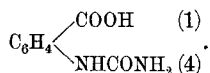
Die Säure bildet so ein weissliches, amorphes Pulver, welches ohne zu schmelzen auf 270° erhitzt werden kann; sie ist unlöslich in Aether, Benzol und Benzin, schwer löslich in Aethyl- und Methylalkohol, sowie in Aceton, etwas leichter löst sie sich in Eisessig. Beim Erhitzen mit den genannten Lösungsmitteln tritt Zersetzung ein: unter Aufnahme von Wasser zerfällt die Säure in Azimidobenzoësäure, Kohlendioxyd und Ammoniak. Dieselbe Zersetzung findet schon in der Kälte statt, wenn die Säure in Ammoniak, Soda oder Alkalien gelöst wird. Auch bei längerem Stehen mit Methylalkohol haben wir diese Zersetzung beobachtet, es findet allmähliche Lösung statt. Von der entstandenen Azimidosäure kann man sie leicht unterscheiden, man löst in Ammoniak und säuert an: findet Entwicklung von Kohlendioxyd statt, so ist noch die Azimido-Uramidobenzoësäure vorhanden.

Die durch Zersetzung erhaltene Azimidobenzoësäure ist identisch mit der aus m-Amido-p-Uramidobenzoësäure erhaltenen. (Vergl. hierüber später.)

## II.

### p-Uramidobenzoësäure und ihre Umwandlungsproducte.

*p-Uramidobenzoësäure,*



Die Darstellung dieser Säure aus p-Amidobenzoësäure und Kaliumcyanat wird in derselben Weise ausgeführt, wie die der

m-Säure. Sie fällt als fast weisses, krystallinisches Pulver nieder und kann mit Hülfe des Ammoniumsalzes leicht gereinigt werden. Aus der heissen Lösung dieses Salzes scheidet sie sich in schönen, glänzenden Blättchen ab, während Griess<sup>22)</sup> sie nicht krystallisirt erhalten konnte. In heissem Eisessig löst sich die Säure ziemlich leicht, beim Erkalten krystallisirt sie körnig aus; schwerer löslich ist sie in Aethyl- und Methylalkohol, aus welchen sie sich flockig abscheidet. Schwer löslich ist sie in Aceton, sehr schwer in Wasser und Aether. Sie schmilzt noch nicht bei 270°.

I. 0,1266 g gaben 0,2486 CO<sub>2</sub> und 0,0556 H<sub>2</sub>O.

II. 0,1086 g „ 14,6 ccm Stickgas bei 13° und 748 mm Druck.

	Berechnet für C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gefunden	
		I.	II.
C	53,30	53,56	—
H	4,48	4,92	—
N	15,59	—	15,70

Das *Ammoniumsalz* krystallisirt aus der concentrirten warmen Lösung in dicken, monoklinen Tafeln. Es ist leicht löslich in Wasser, schwer in absolutem Alkohol. Beim Eindampfen der wässrigen Lösung tritt Zersetzung ein, welche durch einen geringen Ueberschuss von Ammoniak leicht verhindert werden kann.

Das *Baryumsalz* ist in Wasser leicht löslich, durch Alkohol wird es flockig gefällt.

0,2160 g, im Vacuum getrocknet, gaben 0,1002 BaSO<sub>4</sub>.

Ba	Berechnet für	Gefunden
	(C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Ba	
	27,66	27,27

Beim längerem Kochen der Lösung des Baryumsalzes entsteht *p-uramidodibenzoösaures Baryum*.

Das *Silbersalz* fällt als amorpher Niederschlag aus, der sich in Ammoniak leicht löst und beim Kochen mit Wasser feine Nadeln bildet.

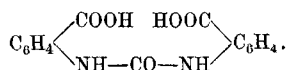
<sup>22)</sup> Journ. f. pract. Chem. [2] 5, 369.

Der *Methylester* wurde aus dem Silbersalz dargestellt. Er löst sich nur langsam in Methylalkohol und Weingeist und scheidet sich aus der concentrirten Lösung in Krystallkörnern, welche bei 252° schmelzen, ab. In Aceton, Aether und Benzol ist der Ester schwer löslich.

0,1777 g gaben 0,3604 CO<sub>2</sub> und 0,0775 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
C	55,63	55,32
H	5,19	4,88

*p*-Uramidodibenzoësäure,



Bei längerem Kochen einer Lösung von *p*-uramidobenzoësaurem Baryum entsteht, ganz wie in der *m*-Reihe, *p*-uramidodibenzoësaures Baryum als schwer löslicher Niederschlag. Zur Reinigung wird das Baryumsalz in das Ammoniumsalz übergeführt und dieses mit Salzsäure zersetzt. Die Säure ist weiss, amorph und in den gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich bis unlöslich; sie schmilzt noch nicht bei 270°.

I. 0,2062 g gaben 0,4536 CO<sub>2</sub> und 0,0750 H<sub>2</sub>O.

II. 0,2069 g „ 17,2 ccm Stickgas bei 12° und 744 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden	
		I.	II.
	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> O <sub>5</sub> N <sub>2</sub>		
C	59,97	60,01	—
H	4,03	4,07	—
N	9,35	—	9,70

Griess hat diese Säure nur als Nebenproduct beim Zusammenschmelzen von Harnstoff und *p*-Amidobenzoësäure erhalten<sup>23)</sup>.

Das *Ammoniumsalz* krystallisirt aus der concentrirten, schwach ammoniakalischen Lösung in glänzenden Blättchen; ohne Zusatz von Ammoniak tritt Zersetzung ein.

Das *Calcium*-, *Baryum*- und *Silbersalz* bilden, aus dem

<sup>23)</sup> Journ. f. pract. Chem. [2] 5, 370.

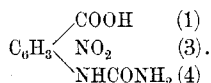
Ammoniumsalz durch Fällung hergestellt, weisse, voluminöse Niederschläge.

Der *Methylester* wurde aus dem Silbersalz dargestellt, er krystallisirt aus Methylalkohol in kleinen, weissen Täfelchen, deren Schmelzpunkt unter Gasentwicklung bei 246° liegt. In Aethyl- und Methylalkohol, wie in Eisessig ist er leicht löslich, in Aether und Aceton schwer löslich.

0,1784 g gaben 0,4108 CO<sub>2</sub> und 0,0768 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet	Gefunden
C	62,16	62,81
H	4,91	4,82

*m*-Nitro-*p*-Uramidobenzoësäure,



Dieselbe kann, wie die *p*-Nitro-*m*-Uramidobenzoësäure, nicht direct erhalten werden, sondern man muss sich auch hier der *Dinitro-Uramidobenzoësäure* als Durchgangsproduct bedienen.

Letztere entsteht, wenn man *p*-Uramidobenzoësäure in die zehnfache Menge Salpetersäure vom spec. Gew. 1,52 einträgt, welche man vorher von Stickoxyden befreit hat. Giesst man über Eis, so scheidet sie sich in weissgelben, winzigen Nadelchen aus. Sie ist schwer löslich in Alkohol, sehr schwer in Eisessig, Aceton und Wasser, unlöslich in Aether, Benzin und Benzol. Zu ihrer Reinigung wurde sie mehrmals kalt in Ammoniak gelöst und mit Salzsäure wieder ausgefällt. Bei etwa 190° färbt sich die Säure dunkler gelb, bei 268° beginnt sie zu schmelzen, doch ist bei 270° noch nicht alles geschmolzen.

I. 0,2543 g gaben 0,3280 CO<sub>2</sub> und 0,0603 H<sub>2</sub>O.

II. 0,1533 g „ 27,4 ccm Stickgas bei 12° und 752 mm Druck.

	Berechnet für C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> N <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	Gefunden	
		I.	II.
C	35,53	35,18	—
H	2,24	2,65	—
N	20,78	—	21,08
O	41,44	—	—
	<hr/> 99,99		

Das *Ammoniumsalz* ist leicht löslich in Wasser, die ammoniakalische Lösung zersetzt sich beim Erhitzen unter Entwicklung von Stickoxydul und Bildung von *m*-Nitro-*p*-Uramidobenzoësaure.

Kocht man die *Dinitrosäure* mit Alkali, so findet ebenfalls Gasentwicklung statt, es entsteht aber *m*-Nitro-*p*-*Amidobenzoësaure*.

Um aus der Dinitro-*p*-Uramidobenzoësaure die *m*-Nitro-*p*-Uramidobenzoësaure<sup>24)</sup> zu erhalten, kocht man sie mit verdünntem Ammoniak, dabei findet eine lebhaft Gasentwicklung von Stickoxydul statt, was man, wie in der *m*-Reihe, daran erkennt, dass ein brennender Spahn in dem Gase lebhaft weiter brennt. Nach beendeter Reaction versetzt man die Lösung noch warm mit Salzsäure, wodurch ein gelber Niederschlag entsteht. Beim Lösen desselben in kaltem Ammoniak bleibt ein geringer Rückstand, der wahrscheinlich von einer isomeren Säure herrührt, jedoch noch nicht genügend untersucht ist. Die wieder ausgefällte Säure wurde nochmals gelöst und dies so oft wiederholt, bis kein Rückstand blieb; zur Analyse wurde aus 50 procentiger Essigsäure umkrystallisirt. Kleine, gelbe Nadelchen, in Eisessig ziemlich löslich, viel schwerer in Wasser und Alkohol, sehr schwer in Aether. Die Säure zersetzt sich bei 221° unter Schmelzen, doch wird die Masse sofort wieder fest.

I. 0,2025 g gaben 0,3188 CO<sub>2</sub> und 0,0575 H<sub>2</sub>O.

II. 0,1154 g „ 18,4 ccm Stickgas bei 12° und 748 mm Druck.

	Berechnet für C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	Gefunden	
		I.	II.
C	42,64	42,92	—
H	3,13	3,18	—
N	18,70	—	18,78
O	35,52	—	—
	<u>99,99</u>		

Das *Ammoniumsalz* ist leicht löslich in Wasser.

<sup>24)</sup> Ueber diese Säure sowie ihr Reductionsproduct, die *m*-Amido-*p*-Uramidobenzoësaure, liegen von Griess keine Angaben vor.

Das *Baryumsalz*,  $\text{Ba}(\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_3\text{O}_5)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , erhält man durch Fällen des Ammoniumsalses mit Chlorbaryum; es löst sich in viel heissem Wasser und krystallisirt daraus in feinen, gelben Nadelchen.

0,4977 g, über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,1813  $\text{BaSO}_4$ .

0,5396 g verloren 0,0467 g bei  $120^\circ$ .

	Berechnet	Gefunden
Ba	21,43	21,42
$\text{H}_2\text{O}$	8,45	8,65

Ein wasserfreies Salz erhält man in Form eines dunkelrothen, krystallinischen Pulvers, wenn man die Säure mit überschüssigem Barytwasser kocht.

0,2071 g, über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,0834  $\text{BaSO}_4$ .

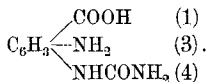
	Berechnet	Gefunden
Ba	23,41	23,68

Der *Methylester*, mit Hilfe des Silbersalzes dargestellt, krystallisirt aus Methylalkohol in gelben Nadelchen vom Schmelzpunkt  $189^\circ$ . Er ist leicht löslich in Eisessig, ziemlich löslich in Aethyl- und Methylalkohol, sehr schwer in Aether.

0,1646 g gaben 0,2731  $\text{CO}_2$  und 0,0601  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_5$	
C	45,16	45,26
H	3,79	4,09

*m*-Amido-*p*-Uramidobenzoësäure,



Dargestellt durch Reduction aus der *m*-Nitro-*p*-Uramidobenzoësäure. Man verfährt in derselben Weise, wie bei der isomeren, vorhin beschriebenen Säure. Die *m*-Amido-*p*-Uramidobenzoësäure krystallisirt aus heissem Wasser in weissen Nadelchen, welche noch nicht bei  $270^\circ$  schmelzen. In Methylalkohol ist sie ziemlich löslich, weniger in Aethylalkohol, Aceton und Eisessig, unlöslich in Aether, Benzol und Benzin.

Platinchlorid wird von der Säure in der Kälte langsam, rasch dagegen beim Erhitzen reducirt.

- I. 0,1977 g gaben 0,3552 CO<sub>2</sub> und 0,0879 H<sub>2</sub>O.  
 II. 0,1257 g „ 23,5 ccm Stickgas bei 14° und 746 mm Druck.

	Berechnet für C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	Gefunden	
		I.	II.
C	49,19	49,01	—
H	4,65	4,98	—
N	21,58	—	21,69
O	24,59	—	—
	<u>100,01</u>		

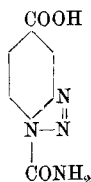
Beim längeren Kochen der wässrigen Lösung, rascher nach Zusatz von Salzsäure, geht sie in die schon früher beschriebene *m,p*-Amidocarboxamidobenzoësäure über<sup>25</sup>).

Das *Ammoniumsalz* ist in Wasser ziemlich löslich, aus concentrirter, etwas ammoniakalischer Lösung krystallisirt es in feinen, weissen Nadeln; beim Eindampfen zersetzt es sich theilweise.

Das *Baryumsalz*, durch Lösen der Säure in Baryumhydroxyd dargestellt, krystallisirt aus der heissen, mit Alkohol versetzten, wässrigen Lösung in feinen Nadelchen. In Wasser ist es leicht, in Alkohol schwer löslich.

Das *Silbersalz* wird aus dem Ammoniumsalz durch Silbernitrat als weisser Niederschlag erhalten, der in der Wärme sehr schnell, in der Kälte nur langsam schwarz wird.

*Azimido-p-Uramidobenzoësäure,*



Die Darstellung dieser Säure geschieht auf dieselbe Weise, wie die der *m*-Reihe; sie ist etwas bequemer, weil die *m*-Amido-*p*-Uramidobenzoësäure in Wasser leichter löslich ist, wie die isomere Säure. Wie diese wird sie zunächst in Form eines

<sup>25</sup>) Die Säure ist genau mit der früher erhaltenen verglichen worden, ebenso der Methylester; es fand, ganz in Uebereinstimmung mit den theoretischen Voraussetzungen, vollständige Uebereinstimmung statt. Säure und Ester sind auch analysirt worden.

flockigen Niederschlages erhalten, dessen Reinigung aber keine Schwierigkeiten bietet. Man erhitzt die trockne Säure mit der 40—50fachen Menge absoluten Alkohols zum Sieden und filtrirt sofort; beim Erkalten scheiden sich kleine Nadelchen aus.

Die Säure ist also besser charakterisirt, wie die vorher beschriebene, auch bezüglich der Lösungsverhältnisse treten Verschiedenheiten zu Tage, sie ist in Methyl- und Aethylalkohol etwas leichter löslich, aus Aceton konnte sie in mikroskopischen Nadelchen erhalten werden, was bei der anderen Säure in keiner Weise möglich war. Ein Schmelzpunkt konnte bis 270° nicht beobachtet werden.

I. 0,1357 g gaben 0,2305 CO<sub>2</sub> und 0,0388 H<sub>2</sub>O.

II. 0,1352 g „ 31,7 ccm Stickgas bei 13° und 748 mm Druck.

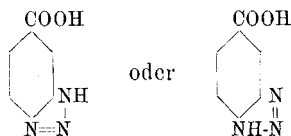
	Berechnet für C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	Gefunden	
		I.	II.
C	46,56	46,34	—
H	2,93	3,20	—
N	27,23	—	27,39
O	23,27	—	—
	<u>99,99</u>		

In ihrem Verhalten zeigt sie im Uebrigen grosse Uebereinstimmung mit der *m*-Säure; bei längerem Kochen mit Wasser, mit Alkohol oder Eisessig tritt Bildung von *Azimidobenzoësäure* ein, ebenso beim Lösen in Ammoniak, Soda und Natronlauge in der Kälte.

### III.

#### *m,p*-Azimidobenzoësäure.

*Azimidobenzoësäure aus o-Diamidobenzoësäure,*



Dargestellt wird diese Säure durch Einwirkung von Natriumnitrit auf eine wässrige Lösung von salzsaurer *o*-Diamidobenzoësäure. Die *Azimidobenzoësäure* scheidet sich als weisser Nieder-



schlag ab, welcher aus heissem Wasser oder aus Eisessig umkrystallisirt werden kann. Aus Wasser erhält man kleine Nadelchen, aus Eisessig glänzende Blättchen, welche ein Molekül Essigsäure enthalten. Sie ist ziemlich leicht löslich in Alkohol, heissem Eisessig, schwer in Wasser, Aether, Aceton, unlöslich in Benzin und Benzol. Sie schmilzt noch nicht bei 270°. Die Analyse der Eisessig enthaltenden Säure ergab:

- I. 0,1700 g gaben 0,3020 CO<sub>2</sub> und 0,0659 H<sub>2</sub>O.  
 II. 0,2164 g „ 34 ccm Stickgas bei 11° und 750 mm Druck.  
 III. 0,4543 g verloren bei 135° 0,1208 g.

	Berechnet für C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> N <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	48,39	48,46	—	—
H	4,07	4,43	—	—
Cl	18,87	—	18,76	—
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	26,90	—	—	26,59

Das *Natriumsalz*, erhalten durch Neutralisation der Säure mit Natronlauge und Eindampfen der Lösung bis fast zur Trockne, ist sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, etwas leichter in Methylalkohol, aus dem es in kleinen, körnigen Krystallen anschießt, welche ein Molekül Methylalkohol enthalten.

- I. 0,2176 g gaben 0,0753 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.  
 II. 0,7637 g verloren bei 100° 0,0587 CH<sub>3</sub>OH.

	Berechnet für C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Na, 1/2 CH <sub>3</sub> OH	Gefunden	
		I.	II.
Na	11,46	11,22	—
CH <sub>3</sub> OH	7,96	—	7,69

Das *Baryumsalz* ist in Wasser löslich, scheidet sich aber schon aus etwas concentrirter Lösung in Krystallkörnern ab, die nach dem Trocknen im Vacuum noch vier Moleküle Krystallwasser enthalten. In Alkohol ist es schwer löslich, in Eisessig leicht, aus letzterem krystallisirt es in Nadelchen.

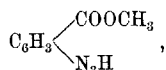
- I. 0,2924 g gaben 0,1274 BaSO<sub>4</sub>.  
 II. 0,9467 g verloren bei 135° 0,1251 g.

	Berechnet für (C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Ba, 4H <sub>2</sub> O	Gefunden	
		I.	II.
Ba	25,69	25,61	—
H <sub>2</sub> O	13,51	—	13,22

Das *Silbersalz* erhält man aus dem Natriumsalz mit salpetersaurem Silber als weissen, voluminösen Niederschlag, der sich in Ammoniak löst.

Mit concentrirter Salzsäure liefert die Azimidobenzoësäure beim Erwärmen und Eindampfen der Lösung bis fast zur Trockne ein in Nadeln krystallisirendes *salzsaures Salz*, das sich sehr leicht in Wasser löst, aber schon beim Trocknen über Schwefelsäure Salzsäure verliert.

Der *Methylester*,



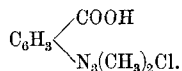
wurde mit Hülfe von Salzsäure dargestellt. Die Azimidobenzoësäure wird in Methylalkohol suspendirt und unter guter Kühlung so lange Salzsäuregas eingeleitet, bis fast alles in Lösung gegangen ist, einige Zeit stehen gelassen, filtrirt und verdunstet. Der Rückstand wird aus Methylalkohol umkrystallisirt. Der Ester bildet charakteristische rhombische Täfelchen vom Schmelzpt. 170—171°. Es ist leicht löslich in Methylalkohol und Alkohol, schwerer in Aceton und sehr schwer in Aether, Benzin und Benzol.

I. 0,1756 g gaben, nach Messinger verbrannt, 0,3475 CO<sub>2</sub>.

II. 0,0988 g „ 19,4 ccm Stickgas bei 9° und 762 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden	
	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	I.	II.
C	54,19	53,98	—
N	23,77	—	23,77

*Benzoësäuredimethylazammoniumchlorid*,



Wurde in bekannter Weise aus dem Jodmethyladditionsproducte dargestellt und durch Lösen in Methylalkohol und Fällen mit Aether gereinigt. Es bildet feine, weisse Nadelchen, welche in Wasser sehr leicht löslich sind, auch in Aethyl- und Methylalkohol lösen sie sich leicht; sie schmelzen unter Zersetzung bei 238°.

0,2244 g gaben 0,1373 AgCl.

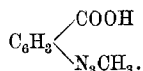
	Berechnet für	Gefunden
	$C_9H_{10}N_3O_2Cl$	
Cl	15,57	15,13

Das aus dem Chlorid dargestellte *Platindoppelsalz* krystallisierte in orangegelben Würfeln und Blättchen. Da diese Erscheinung durch das Vorhandensein isomerer Verbindungen hervorgerufen sein konnte, so wurden die Krystalle sorgfältig ausgesucht; beim Umkrystallisiren gaben aber beide Formen wieder Blättchen und Würfel. Isomere Verbindungen lagen also nicht vor.

0,1426 g gaben 0,0352 Pt.

	Berechnet für	Gefunden
	$(C_9H_{10}N_3O_2)_2PtCl_6$	
Pt	24,60	24,68

*Methylazimidobenzoësäure,*

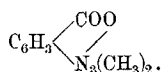


Erhitzt man das Dimethylbenzoësäureazammoniumchlorid vorsichtig, so spaltet sich Chlormethyl ab und man erhält eine grauweisse Schmelze, die man durch Umkrystallisiren aus Wasser reinigt, aus dem sie in mikroskopischen, rundlichen Gebilden krystallisirt. Aus verdünnter Lösung wurden auch einmal zu Warzen gruppirte, ganz kleine Nadelchen erhalten. Die Säure ist löslich in Methylalkohol, Alkohol und Eisessig, schwerer in Aceton, sehr schwer in Aether, Benzin und Benzol. Ihr Schmelzpunkt liegt über 270°.

0,1532 g gaben 0,3035 CO<sub>2</sub> und 0,0564 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_8H_7N_3O_2$	
C	54,19	54,04
H	3,98	4,12

*Benzoësäuredimethylazammoniumbetain,*



Schüttelt man die beim Erhitzen von Azimidobenzoësäure mit Methylalkohol und Jodmethyl erhaltene und mit Wasser

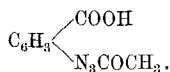
versetzte Lösung mit frisch gefälltem Silberoxyd, so erhält man die freie Azammoniumbase, welche stark alkalisch reagirt. Beim Abdampfen der Lösung findet Abspaltung von Wasser statt, es bildet sich ein dem Betain analoges Anhydrid. Dasselbe ist leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Methylalkohol, unlöslich in Aether und Benzin. Aus absolutem Alkohol krystallisirt es in feinen Nadeln, welche bei 247° schmelzen.

I. 0,1343 g gaben, nach Messinger verbrannt, 0,2802 CO<sub>2</sub>.

II. 0,1036 g „ 19 cem Stickgas bei 13,8° und 744 mm Druck.

	Berechnet für C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	Gefunden	
		I.	II.
C	56,49	56,91	—
N	22,03	—	21,13

*Acetazimidobenzoësäure,*



Kocht man Azimidobenzoësäure mit Essigsäureanhydrid, so scheidet sich beim Erkalten ihre Acetylverbindung aus. Sie ist löslich in Alkohol und Eisessig, aus ersterem krystallisirt sie in kleinen Nadelchen, aus letzterem in körnigen Aggregaten. In Aether und Benzin ist sie sehr schwer löslich. Sie schmilzt bei 232° unter Zersetzung.

0,1008 g gaben 18 cem Stickgas bei 13° und 749 mm Druck.

	Berechnet für C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	Gefunden
N	20,53	20,80

*Azimidobenzoësäure aus m- und p-Azimidouramidobenzoësäure.*

Bei der Umwandlung der beiden Azimidouramidosauren in Azimidosaure wurde, um eine etwaige Umlagerung zu verhindern, sorgfältig jede Erwärmung vermieden, da es von vornherein nicht ausgeschlossen war, dass zwei verschiedene Azimidosauren entstanden.

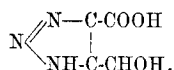
Die Azimidouramidobenzoësäuren wurden in kaltem Ammoniak gelöst, einige Zeit stehen gelassen und die Flüssigkeit

angesäuert, es trat unter Freiwerden von Kohlensäure sofort Abscheidung der Azimidobenzoësäuren ein. Sie zeigten, durch nochmaliges Lösen in Ammoniak und Wiederausfällen gereinigt, ganz übereinstimmende Eigenschaften mit der Säure aus *m-p-Diamidobenzoësäure*.

Um sicher zu gehen, wurden beide Säuren in die *Methylester* und in die *Acetylverbindungen* (vergl. oben) übergeführt. Die Methylester zeigten gleiche Krystallform und schmolzen bei derselben Temperatur (170—171°). Ganz dasselbe zeigte sich bei den Acetylverbindungen, der Schmelzpunkt beider lag bei 232°.

Somit entsteht bei der Zersetzung der beiden Azimidoramidobenzoësäuren ein und dieselbe Azimidobenzoësäure und diese wieder ist identisch mit der aus *m-p-Diamidobenzoësäure* entstehenden.

*Azimidoäthylendicarbonensäure (Osotriazondicarbonensäure),*



Diese, von Bladin bereits beschriebene Säure lässt sich aus der Azimidobenzoësäure mit Leichtigkeit darstellen; man löst die Azimidoverbindung in verdünnter Natronlauge, verdünnt mit etwas Wasser, erhitzt auf dem Wasserbade und setzt nach und nach die achtfache Menge Kaliumpermanganat in zehnpromcentiger Lösung hinzu. Findet keine Einwirkung mehr statt, so wird mit etwas Alkohol entfärbt, abfiltrirt und das Filtrat in der Hitze mit Bleiacetat ausgefällt. Der Bleiniederschlag lässt sich gut auswaschen, er wird, wenn dies geschehen ist, in Wasser suspendirt, mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat vom Schwefelblei zur Trockne verdampft. Durch Umkrystallisiren aus heisser concentrirter Salzsäure wird die Säure leicht rein erhalten.

Sie krystallisirt in farblosen Blättchen oder Tafeln, welche bei 200 — 201° unter stürmischer Gasentwicklung schmelzen. In Wasser ist sie leicht löslich, schwieriger in Salzsäure oder Salpetersäure, fast unlöslich in Aether, Benzol, Aceton. Auch

Alkohol löst nur geringe Mengen. Zur Analyse wurde bei 140° getrocknet.

I. 0,1820 g gaben 0,2037 CO<sub>2</sub> und 0,035 H<sub>2</sub>O.

II. 0,1183 g „ 27,6 ccm Stickgas bei 16° und 750 mm Druck.

	Berechnet für C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Gefunden	
		I.	II.
C	30,55	30,53	—
H	1,92	2,15	—
N	26,80	—	27,03
O	40,72	—	—

Von einer Untersuchung der Säure haben wir in Rücksicht auf die Versuche von Bladin abgesehen.

## Zur Kenntniss der Terpene und der ätherischen Oele;

von *O. Wallach*.

[Siebenunddreissigste Abhandlung.]

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingelaufen am 2. März 1896.)

### I. Ueber die Oxydationsproducte des Terpeneols.

[Mitarbeitet von G. M. Kerr.]

Von den beiden früher von mir beschriebenen<sup>1)</sup> neutralen Oxydationsproducten des Terpeneols C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub> und C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> war von Anbeginn das erstere als ein Trioxyhexahydrocymol angesprochen worden, während die Natur der wasserstoffärmeren Verbindung C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> noch aufzuklären blieb. Eine Notiz darüber, auf welche Weise diese Aufgabe gelöst worden ist, habe ich schon anderen Orts<sup>2)</sup> gegeben. Das experimentelle und analytische Material soll hier daher nur kurz aufgeführt werden.

Die bei 62—63° schmelzende, in schönen monoklinen Formen krystallisirende Verbindung C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> wird beim Er-

<sup>1)</sup> Diese Annalen **275**, 150; **277**, 110.

<sup>2)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 1773.