

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CXXVII. Bandes zweites Heft.

Untersuchungen aus dem academischen
Laboratorium in Marburg.

XXIX. Ueber Paraoxybenzoësäure, Zersetzungs-
product der Anissäure durch Jodwasserstoffsäure;
von *Constantin Saytzeff* aus Kasan.

In der Absicht, wo möglich Aufschluß darüber zu erhalten, ob die Anissäure Methyloxybenzoësäure (Oxymethylbenzoësäure nach Kolbe) *), oder Methylsalicylsäure sei, habe ich vor zwei Jahren auf Veranlassung des Professor Butlerow zu Kasan begonnen, das Verhalten der Anissäure gegen Jodwasserstoffsäure zu studiren und damals bereits gefunden **), dafs hierbei Jodmethyl erzeugt wird. Ich habe diese Versuche während des letzten Winters in *Marburg* fortgesetzt, und theile nachstehend die Ergebnisse derselben mit.

Erhitzt man Anissäure mit concentrirter wässeriger Jodwasserstoffsäure in hermetisch verschlossenen Röhren 12 bis

*) Lehrbuch der organischen Chemie II, 135.

**) Diese Annalen CXVIII, 329.

16 Stunden lang auf 125 bis 130° C., so ist dieselbe ziemlich vollständig zersetzt, und das gebildete Jodmethyl ist in dem gefärbten Säuregemisch als dunkles, schwer bewegliches Oel deutlich zu erkennen. Beim Oeffnen der mit aufgesetztem Gasleitungsrohr versehenen Röhren entweicht kein Gas. Beim nachherigen Erhitzen im Wasserbade destillirt das Jodmethyl farblos ab. Ich habe für dieses nach dem Trocknen über Chlorcalcium rectificirte Product als Siedetemperatur 43,4° C. beobachtet, und außerdem nach der Methode von Carius eine Jodbestimmung gemacht.

0,7121 Grm. gaben 1,1772 Jodsilber. Hieraus berechnen sich 89,2 pC. Jod. Das Jodmethyl enthält 89,4 pC. Jod. — Die Identität jenes Oeles mit dem Jodmethyl erscheint mir hiernach genügend erwiesen.

Wird der Röhreninhalt, nachdem das Jodmethyl abdestillirt ist, zur Verjagung der überschüssigen Jodwasserstoffsäure in einer Porcellanschale erhitzt, so krystallisirt beim Erkalten eine ziemlich stark gefärbte Säure aus, welche durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser oder Alkohol allein nicht gut zu entfärben ist. Die vollständige Entfärbung gelingt jedoch leicht durch ein- oder zweimaliges Umkrystallisiren aus heissem, mit gereinigter Thierkohle versetztem Wasser.

Diese Säure besitzt folgende Eigenschaften: Sie krystallisirt aus Wasser oder Alkohol in kleinen verschobenen Prismen, welche dem monoklinometrischen System angehören und Combinationen sind von ∞P , $0 P$, $\infty P \infty$, mit *annähernden* Winkeln von:

$$\infty P : \infty P = 140^\circ \text{ im orthodiagonalen Hauptschnitt}$$

$$\infty P \infty : \infty P = 110$$

$$0 P : \infty P \infty = 105^\circ 30' \quad (\text{daher } C, \text{ der spitze Neigungswinkel der Hauptaxe zur Klinodiagonale} = 74^\circ 30').$$

$$0 P : \infty P = 85$$

Ich verdanke diese krystallographischen Bestimmungen der Gefälligkeit des Herrn Professor Knop in Gießen.

Sie ist in heißem Wasser, Alkohol und Aether leicht, in kaltem Wasser weniger löslich. Durch Titriren einer bei 15° C. gesättigten wässerigen Lösung habe ich gefunden, daß bei dieser Temperatur 1 Theil Säure 126 Theile Wasser zur Auflösung bedarf. Sie schmeckt und reagirt sauer, ist geruchlos und bei gewöhnlicher Temperatur nicht flüchtig, verliert bei 100° C. Krystallwasser, und fängt über 100° C. an in geringer Menge zu sublimiren. Die entwässerte Säure schmilzt bei 210° C., erleidet dabei jedoch immer eine partielle Zersetzung, welche sich durch einen schwachen, aber deutlich bemerkbaren Geruch nach Phenylsäure zu erkennen giebt. Der Erstarrungspunkt liegt zwischen 160 und 170° C.

Die Analyse der krystallisirten, lufttrockenen, wasserhaltigen Säure gab folgende Zahlen. (Die Verbrennung geschah hier, wie überall, mit Kupferoxyd zuletzt im Sauerstoffstrome.)

0,5912 Grm. gaben 1,163 Grm. Kohlensäure und 0,284 Grm. Wasser, woraus sich folgende procentische und atomistische Zusammensetzung berechnet :

	berechnet		gefunden
C ₁₄	84	53,8	53,6
H ₈	8	5,1	5,3
O ₈	64	41,1	41,1
	156	100,0	100,0

Von dieser Säure wurden 0,7383 Grm. auf 100° C. erhitzt, bis keine merkliche Gewichtsabnahme mehr erfolgte. Der Gewichtsverlust betrug 0,085 Grm. Bei einem zweiten Versuch verloren 0,688 Grm. Substanz 0,0785 Wasser. Hiernach beträgt der Wasserverlust 11,5 resp. 11,4 pC. Aus der Formel : C₁₄H₈O₆ + 2HO berechnen sich für die zwei Atome Krystallwasser 11,5 pC.

Sie unterscheidet sich von der Salicylsäure ferner sehr wesentlich dadurch, daß sie mit Eisenchlorid durchaus nicht die für diese charakteristische, schön violette Färbung erzeugt; sie giebt damit vielmehr einen gelben, amorphen Niederschlag, der sich im Ueberschuß des Fällungsmittels wieder löst. — Auch ist sie durch Erhitzen noch leichter zersetzbar, als die Salicylsäure. Letztere läßt sich vollkommen unzersetzt schmelzen und bei vorsichtigem Erwärmen unverändert sublimiren. Die neue isomere Säure giebt, wie oben bemerkt, schon beim Schmelzen den Geruch nach Phenylsäure aus, und erleidet auch bei behutsam geleitetem Sublimationsproceß eine Zersetzung in Kohlensäure und Phenylsäure. Durch rasches starkes Erhitzen in einer Glasröhre wird sie sogleich fast vollständig in diese Producte zerlegt. — Beim Erhitzen mit starker Salpetersäure färbt sie sich gelb und verwandelt sich in Nitrosäure.

Eben so wenig wie mit der Salicylsäure ist jene Verbindung, wie ich weiter unten zeigen werde, mit der Oxybenzoësäure identisch, wenschon sie ihr in manchen Punkten näher steht. Ich nenne sie zur Unterscheidung von dieser „*Paraoxybenzoësäure*“.

Die Paraoxybenzoësäure ist eine ziemlich starke Säure. Sie bildet mit den Alkalien sehr leicht lösliche, schwer krystallisirbare Salze, mit den alkalischen Erden, so wie mit Zinkoxyd und Cadmiumoxyd ebenfalls lösliche, aber gut krystallisirende Verbindungen. Keines jener Salze wird aus concentrirter wässriger Lösung durch Alkohol gefällt. — Die neutrale wässrige Lösung des Ammoniaksalzes erzeugt mit essigsaurem Bleioxyd einen weißen, mit Kupfervitriol einen blaugrünen Niederschlag; beide lösen sich in heißem Wasser und setzen sich daraus beim Erkalten krystallinisch ab, erleiden aber durch Kochen leicht eine Zersetzung. Durch Zinnchlorür wird das Ammoniaksalz weiß gefällt.

Ich habe von diesen Salzen die Kalk-Baryt-, Cadmium- und Silberverbindung etwas genauer untersucht.

Paraoxybenzoesaurer Kalk ist durch Kochen der wässrigen Säurelösung mit Kalkmilch und Fällen des überschüssigen Kalks bei Siedehitze mit Kohlensäure bereitet. Er krystallisirt aus der durch Eindampfen gehörig concentrirten Lösung in zu großen Gruppen vereinigten Nadeln.

0,4002 Grm. dieses im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Salzes hinterließen beim Glühen 0,1313 kohlen-sauren Kalk. Diefes entspricht 13,0 pC. Calcium. Die Formel $\text{CaO} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_5$ verlangt 12,7 pC. Calcium.

Paraoxybenzoesaurer Baryt, durch Neutralisiren der wässrigen Säure mit kohlen-saurem Baryt dargestellt, ist sehr leicht löslich, und hinterbleibt beim Eindampfen der Lösung als krystallinische Salzmasse. 0,4262 Grm. desselben, mit Schwefelsäure gefällt, gaben 0,2375 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 32,8 pC. Baryum. Die Formel $\text{BaO} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_5$ verlangt 33,3 pC.

Paraoxybenzoesaures Cadmiumoxyd ist durch Kochen der wässrigen Säure mit kohlen-saurem Cadmiumoxyd gewonnen; es krystallisirt unter allen Salzen der *Paraoxybenzoesäure*, welche untersucht wurden, am schönsten, in großen deutlichen Rhomboëdern. Es ist leicht löslich in Wasser, daraus durch Alkohol nicht fällbar. Die Krystalle enthalten 4 At. Wasser, welche bei 100° C. fortgehen.

1,114 Grm., anhaltend bei 100° C. im Luftbade getrocknet, verloren 0,193 Grm. an Gewicht, 17,3 pC. entsprechend. Die Formel $\text{CdO} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_5 + 4\text{HO}$ verlangt 17,0 pC. für das Krystallwasser.

Von dem trockenen Salze wurden 0,2485 Grm. mit Kupferoxyd verbrannt und davon 0,395 Grm. Kohlensäure und 0,069 Grm. Wasser erhalten.

0,933 Grm. wurden mit kohlensaurem Natron gefällt und der Niederschlag geglüht. Das zurückbleibende Cadmiumoxyd wog 0,309 Grm., 29,0 pC. Cadmium entsprechend.

C ₁₄	84,0	43,5	43,4
H ₅	5,0	2,6	3,0
Cd	55,8	29,0	29,0
O ₆	48,0	24,9	—
	192,8	100,0.	

Paraoxybenzoësaures Silberoxyd. Es fällt beim Vermischen des Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silberoxyd als weißer krystallinischer Niederschlag zu Boden. Derselbe wird ziemlich leicht in kochendem Wasser gelöst. Beim Erkalten krystallisirt daraus das Salz in schönen langen Nadeln. Bei fortgesetztem Kochen erleidet es Zersetzung und schwärzt sich.

Die Krystalle enthalten 5 At. Krystallwasser, welches sie bei 100° C. abgeben. 0,878 Grm. derselben, bei 100° C. getrocknet, verloren 0,1572 Grm. an Gewicht, 17,8 pC. Wasser entsprechend. Die Formel $\text{AgO} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_5 + 5\text{HO}$ verlangt 17,5 pC.

0,2967 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes hinterließen beim Glühen 0,1307 Grm. metallisches Silber, gleich 44 pC., welche Zahl mit dem berechneten Procentgehalt genau übereinstimmt.

Zu derselben Zeit, wo ich mit obigen Versuchen beschäftigt war, hat Dr. Fischer im hiesigen Laboratorium chemisch-reine Oxybenzoëssäure aus der Amidobenzoëssäure durch Behandlung mit salpetriger Säure dargestellt (siehe die folgende Abhandlung), und ich hatte hierdurch Gelegenheit, die Paraoxybenzoëssäure genau mit dieser zu vergleichen.

Die Paraoxybenzoëssäure krystallisirt, wie oben angegeben, stets mit 2 At. Wasser in rhombischen Tafeln, die Oxybenzoëssäure dagegen ohne Wasser in sehr kleinen

rechtwinkligen Prismen. Jene schmilzt bei 210° C., diese bei 200° C. — Beim Erhitzen zerlegt sich erstere sehr leicht in Kohlensäure und Phenylsäure, letztere sublimirt unter gleichen Bedingungen, auch bei sehr starker, rascher Erhitzung fast ganz unverändert und giebt dabei so äufserst wenig Phenylsäure aus, dafs dieselbe durch den Geruch kaum wahrnehmbar ist. — Endlich krystallisirt das Cadmiumsalz der Oxybenzoesäure in unansehnlichen, aus kleinen Nadeln bestehenden Warzen, wogegen das paraoxybenzoesaure Cadmiumoxyd stets sehr schön in grofsen rhomboëdrischen Krystallen anschiefst.

Es unterliegt hiernach keinem Zweifel, dafs die Paraoxybenzoesäure und die eigentliche Oxybenzoesäure isomere Verbindungen und nicht identisch sind. Einen weiteren Beleg hierzu liefern die Beobachtungen Fischer's, welcher nachgewiesen hat (siehe die folgende Abhandlung), dafs neben der Nitrobenzoesäure eine isomere Paranitrobenzoesäure existirt, dafs ferner aus dieser sich eine von der Amidobenzoësäure durchaus verschiedene Paramidobenzoësäure darstellen läfst, und dafs die aus dieser Paramidobenzoësäure durch Behandlung mit salpetriger Säure hervorgehende Paraoxybenzoesäure von der eigentlichen Oxybenzoesäure verschieden, aber identisch ist mit der von mir aus der Anissäure gewonnenen Paraoxybenzoesäure.

Was die obige Bildungsweise der Paraoxybenzoesäure durch Behandlung der Anissäure mit Jodwasserstoffsäure betrifft, so besteht dieselbe in einer einfachen Substitution von Methyl durch Wasserstoff. Es scheint auf den ersten Blick einiger Mafsen befremdend, dafs nicht zugleich auch die 2 At. Sauerstoff des übrig bleibenden Radicals $C_{12}H_5O_2$ der Paraoxybenzoesäure $HO.(C_{12}H_5O_2)[C_2O_2]O$, eben so wie aus dem Radical $C_1H_5O_2$ der Milchsäure durch den Wasserstoff der Jodwasserstoffsäure weggenommen werden. Indessen

hat bereits die Erfahrung gelehrt, dafs nicht alle Oxysäuren in diesem Sinne durch Jodwasserstoff reducirt werden, namentlich gelingt es nicht, die Salicylsäure auf diese Weise in Salylsäure zu verwandeln. Es wäre der Mühe werth, zu prüfen, wie sich in dieser Beziehung die isomere Oxybenzoësäure verhält.

Nach obigem Verhalten darf man die Anissäure als Methyloxyparabenzoësäure betrachten, und kann man ihre Zusammensetzung durch die Formel $\text{HO} \cdot (\text{C}_{12} \left\{ \begin{smallmatrix} \text{H}_4 \\ \text{C}_2\text{H}_3 \end{smallmatrix} \right\} \text{O}_2) [\text{C}_2\text{O}_2] \text{O}$ ausdrücken. — Ich bin eben damit beschäftigt, Monojodbenzoësäure auf Methyloxyd-Natron einwirken zu lassen, in der Hoffnung, auf diese Weise die der Anissäure isomere Oxy-methylbenzoësäure zu erhalten.

XXX. Ueber Paranitrobenzoësäure, eine neue der Nitrobenzoësäure isomere Säure, und deren Abkömmlinge;

von Dr. *Georg Fischer* aus Frankfurt a. M.

Wird das aus toluolhaltigem Benzol mit rauchender Salpetersäure gewonnene rohe Nitrobenzol zur Entfernung der beigemengten Säure mit verdünnter Natronlauge geschüttelt, und die alkalische wässerige Flüssigkeit hernach mit Salzsäure neutralisirt, so fällt eine Säure in gelben Flocken nieder, welche nach wiederholtem Umkrystallisiren aus heifsem Wasser mit etwas Thierkohle, einige Aehnlichkeit mit der Benzoësäure hat, aber stets schwach gelb gefärbt ist.