

## Ueber die Anilidverbindungen der Brenzweinsäure;

von A. E. Arppe.

(Aus einer vor der finnländischen Societät der Wissenschaften zu Helsingfors am 25. November 1853 gelesenen Abhandlung.)

---

Da man in dem *Handbuche der Chemie* von L. Gmelin die Brenzweinsäure unter den zweibasischen Säuren aufgeführt (Bd. IV, S. 171) und als eine solche beschrieben (Bd. V, S. 595) findet, dieselbe aber in meiner Dissertation „*de acido pyrotartarico*“, der gewöhnlichen Annahme gemäß, als eine einbasische betrachtet wurde, habe ich, um für die Beurtheilung des *Basenvermögens* dieser Säure bestimmtere Anhaltspunkte zu gewinnen, einige neue Versuche angestellt und in der Hinsicht zuvörderst ihre Amid- und Anilidverbindungen untersucht.

Gleichwie die Ergebnisse der schon früher von mir veröffentlichten Untersuchung über das Bipyrotartamid \*) (oder Pyrotartimid, wie diese Verbindung wohl heißen muß), sind auch die in der folgenden Abhandlung anzuführenden That- sachen für die Ansicht, daß die Brenzweinsäure eine zwei- basische sey, günstig, ja, sie könnten für entscheidend gelten, wenn die Regel, daß einbasische Säuren weder Anile noch Imide hervorbringen, als eine in allen Fällen stichhaltige sich bewähren sollte.

Brenzweinsäure und Anilin scheinen sich zu einem eigent- lichen Salz mit einander nicht verbinden zu können; denn sowohl die wässrige wie die alkoholische Lösung beider Körper trocknet zu einem braunen, zähen Syrup ein.

Wenn man dagegen krystallisirte Brenzweinsäure mit Anilin zusammenschmilzt und während ungefähr zehn Minuten

---

\*) Acta Soc. Scient. Fennicae. Tom. IV, p. 13.

die Mischung in einer Temperatur von einigen und hundert Graden erhitzt, so bekommt man zwar auch jetzt eine braune, dickflüssige Masse, welche sich selbst überlassen in diesem Zustande lange beharrt, aber nach dem Umrühren mit einem Glasstabe allmählig zu krystallisiren anfängt und ganz fest und hart wird, wenn man auf 1 Aeq. Anilin ( $C^{12}H^9N$ ) 2 Aeq. der Säure ( $C^6H^4O^4$ ) genommen hat. Sie hat eine schmutzig rothe Farbe und ist unreines *Pyrotartanil*.

Gießt man Anilin tropfenweise unter Umrühren zum Brenzweinsäure-Anhydrid, so tritt eine so starke Erhitzung ein, daß die Masse brennend heiß wird. Darunter gesteht sie zu einem krystallinischen Brei, welcher durch hinlänglichen Zusatz von Anilin sich bröckelt und fast ganz eintrocknet. Diese röthliche Masse ist unreine *Pyrotartanilsäure*. Im Zusammenhange mit diesen zwei Aniliden werde ich in der folgenden Beschreibung auch einige von denselben hergeleitete Körper anführen.

### 1. *Pyrotartanil*.

Die Reindarstellung dieses Körpers wird dadurch erzielt, daß man das rohe Product in kochendem Wasser auflöst, die Lösung mit Thierkohle versetzt und filtrirt. Es scheidet sich aus der gelblichen Flüssigkeit ein fast weißer, pulverförmiger Körper aus, welcher nach dem Erkalten sehr kleine, krystallinische Körner darstellt. Behandelt man den so gewonnenen, mit kaltem Wasser gewaschenen Niederschlag noch einmal mit Thierkohle, so wird er vollkommen schneeweiß.

Der weiße, geschmack- und geruchlose pulverförmige Körper zeigt sich bei näherer Betrachtung krystallinisch und unter dem Mikroscope als aus feinen Nadeln bestehend.

Das Pyrotartanil schmilzt schon bei  $98^{\circ}$  und fließt in kochendem Wasser wie ein Oel, das beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Die feste Masse ist im Bruche eben,

fühlt sich fett an und besitzt auch den matten Glanz der Fette.

Es ist ohne Zersetzung flüchtig; schon bei 140° sublimirt es ziemlich rasch unter Entwicklung eines schwach riechenden Dampfes, der in Form einer sehr zarten Krystallisation an kalte Körper sich anlegt. Beim Kochen, wobei die Temperatur allmählig bis nahe 300° steigen kann, wird es theilweise zersetzt, wobei jedoch der grösste Theil als ein ziemlich reines, mehr oder weniger deutlich krystallinisches Sublimat, oder als ein erstarrtes Destillat im Retortenhalse wieder erhalten wird. Ein sehr unreines Pyrotartanil kann demnach zweckmäfsig durch eine langsame Destillation gereinigt werden.

Sogar im kochenden Wasser ist das Pyrotartanil schwer auflöslich; Alkohol nimmt es dagegen sehr leicht auf und unterstützt im hohen Grade das Lösungsvermögen des kochenden Wassers, ohne die Abscheidung des Pyrotartanils beim Erkalten zu verhindern. Schwacher Weingeist ist demnach das beste Lösungsmittel, wenn man unreines Pyrotartanil durch Thierkohle zu entfärben hat. Auch in Aether ist es leicht auflöslich, dergleichen in den gewöhnlichen Säuren.

Von den Alkalien wird es ohne Veränderung aufgenommen, beim Erwärmen aber erst in die Pyrotartanilsäure verwandelt und dann durch die festen Alkalien in Anilin und Brenzweinsäure zersetzt.

Mit einer sehr concentrirten Salpetersäure wird Pyrotartanonitril gewonnen, welches weiter unten beschrieben werden soll.

Die Zusammensetzung des Pyrotartanils wurde durch eine in dem Liebig'schen Apparate ausgeführte Bestimmung des Kohlen- und Wasserstoffs gefunden, wobei 0,293 Grm. der bei 100° geschmolzenen Substanz 0,75 Kohlensäure und 0,156 Wasser lieferten.

Diese Zahlen bestätigen vollkommen die theoretisch vorausgesetzte Formel des Pyrotartanils :



oder :  $\text{C}^{12}\text{H}^7\text{N}$ ,  $\text{C}^{10}\text{H}^4\text{O}^3$  — 4 HO, wie folgende Zusammensetzung zeigt :

			gefunden
C <sup>22</sup>	132	69,84	69,81
H <sup>11</sup>	11	5,82	5,92
N	14	7,41	—
O <sup>4</sup>	32	16,93	—
	<hr/>	<hr/>	
	189	100,00.	

## 2. Pyrotartanilsäure.

Aus dem rohen Präparate, zu dessen Gewinnung man das durch Destillation der Brenzweinsäure erhaltene wässerige Oel verwenden kann, wird diese Säure nach der eben für die Reindarstellung des Pyrotartanils gegebenen Vorschrift farblos erhalten, wobei man als Auflösungsmittel entweder 20 bis 24 Theile Wasser, oder vortheilhafter wässerigen Wein-geist anwendet.

Aus der kochend heißen, mit Thierkohle behandelten Auflösung schlägt sich die Pyrotartanilsäure beim Erkalten in großer Menge nieder. Sie ist sehr voluminös und besteht aus glänzenden Krystallnadeln, welche in einer weniger concentrirten Auflösung sich sternförmig an einander legen und, wie das Mikroskop darthut, die Gestalt rectangulärer Säulen mit gerade angesetzten Endflächen besitzen.

Die Pyrotartanilsäure kann bis 140° fast ohne Gewichtsverlust erhitzt werden; ihr Schmelzpunkt liegt bei 147°; sie giebt dabei Wasser ab und wird theilweise in das leichter schmelzbare Pyrotartanil übergeführt; die einmal geschmolzene Säure schmilzt demzufolge schon bei 140°.

In Wasser ist diese Säure ziemlich schwerlöslich, doch wird sie in größerer Menge als das Pyrotartanil davon aufgenommen; von Alkohol dagegen wird sie leicht aufgelöst und aus dieser Auflösung durch Wasser krystallinisch niedergeschlagen. Zu Aether und den Säuren bietet sie kein Verhalten dar, das von dem des Pyrotartanils wesentlich verschieden wäre. Mit einem Ueberschuss von Kali gekocht wird sie zersetzt. Es mag endlich angeführt werden, dass weder das Pyrotartanil noch die Pyrotartanilsäure mit Chlorkalklösung die charakteristische Reaction des Anilins hervorbringen.

Die Pyrotartanilsäure ist eine sehr beständige, wenn auch eine ziemlich schwache Säure; sie röthet Lackmuspapier, treibt aus den Carbonaten die Kohlensäure aus; giebt mehrere krystallisirbare Salze, sie wird aber von anderen Säuren, sogar der Essigsäure, aus den Salzlösungen krystallinisch abgeschieden. Die Salze der Alkalien und alkalischen Erden sind leicht auflöslich, die der Metalloxyde schwerlöslich.

In einer Auflösung von neutralem pyrotartanilsaurem Ammoniak bringen daher weder Chlorbarium oder Chlorcalcium, noch Baryt- oder Kalkwasser Niederschläge hervor; schwefelsaures Zinkoxyd giebt erst nach einer Zeit eine Trübung. Schwefelsaures Kupferoxyd giebt einen bläulich - grünen, Quecksilberchlorid einen weissen, Eisenchlorid einen gelblich-rothen Niederschlag.

Bei der Elementaranalyse erhielt ich folgende Resultate :

1) 0,411 Grm., bei 140° getrocknet, gaben 0,962 Kohlensäure und 0,242 Wasser.

2) 0,3233 Grm., bei 100° getrocknet, gaben 0,754 Kohlensäure und 0,184 Wasser.

In 100 Theilen hat man demnach gefunden :

	1.	2.
Kohlenstoff	63,84	63,60
Wasserstoff	6,54	6,32,

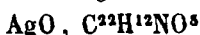
Zahlen, die zu der Formel :



d. h.  $C^{12}H^7N$ ,  $C^{10}H^6O^6$  — 2 HO führen. Sie erfordert nämlich nach der Berechnung :

C <sup>22</sup>	132	63,77
H <sup>13</sup>	13	6,28
N	14	6,76
O <sup>6</sup>	48	23,19
	207	100,00.

Von dem bei 100° getrockneten Silbersalze wurden 0,4205 Grm. verbrannt und daraus 0,1445 metallisches Silber als Rückstand erhalten, eine Quantität, die 34,36 pC. entspricht. Das Aequivalentgewicht der Säure wird nach dieser Analyse 207,5; die Verbindung



verlangt nach der theoretischen Berechnung 34,42 pC. Silber (Ag = 108,1).

Von den Salzen der Pyrotartanilsäure habe ich folgende dargestellt :

*Pyrotartanilsaures Ammoniak* trocknet zu einer krystallinisch-strahligen Masse ein, verliert leicht Ammoniak und wird von Wasser in der Wärme zersetzt; in der Kälte, wenn es vollkommen neutral ist, wird es leicht aufgelöst; entsteht auch durch Kochen des Pyrotartanils mit Ammoniak.

*Pyrotartanilsaures Kali* gleicht dem Ammoniaksalz und ist in Wasser leicht auflöslich.

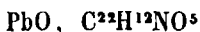
*Pyrotartanilsaures Natron* trocknet zu einer verworrenen Krystallmasse ein.

*Pyrotartanilsaurer Baryt* wird nach langem Trocknen im Exsiccator körnig krystallinisch.

*Pyrotartanilsaurer Kalk* bildet matte seideglänzende Nadeln.

*Pyrotartanilsaures Bleioxyd* bildet einen weissen Niederschlag, der durchs Kochen klebrig, sich selbst überlassen aber körnig krystallinisch wird und dann erst bei einer

höheren Temperatur schmilzt; ist löslich in essigsaurem Bleioxyd und in kochendem Wasser. Eine Bestimmung des Bleioxyds hat zu der Formel :



geleitet.

*Pyrotartanilsaures Silberoxyd* stellt einen pulverförmigen weißen Körper dar, der mit Wasser eine Auflösung giebt, woraus sich beim Verdampfen kleine runde Krystallaggregate ausscheiden, welche unverändert die Zusammensetzung des neutralen Salzes besitzen.

### 3. *Pyrotartanonitril.*

Diese Verbindung, wo 1 Aeq. Wasserstoff im Pyrotartanil durch 1 Aeq. Untersalpetersäure ersetzt ist, entsteht mit der größten Leichtigkeit bei der Auflösung von Pyrotartanil in der höchst concentrirten, durch Rectification mittelst Schwefelsäure gewonnenen Salpetersäure. Die Lösung wird vorübergehend roth und erscheint, wenn diese Reaction nicht mehr eintritt, gelb gefärbt; sie läßt durch Zusatz von Wasser ein allmählig erstarrendes Oel sich abscheiden, welches in kochendem Alkohol gelöst, mit Thierkohle entfärbt und filtrirt, zu langen, kugelförmig zusammengestellten Krystallnadeln anschießt und das reine Pyrotartanonitril darstellt.

Diese Verbindung schmilzt bei 155° und erstarrt schon bei 153°-krystallinisch, ist bei vorsichtiger Erhitzung unzersetzt sublimirbar, in Alkohol und Aether auflöslich, in Wasser fast unlöslich; wird durch Kochen mit Ammoniak in eine Säure übergeführt, die auch durch die Einwirkung der fixen Alkalien entsteht, von diesen aber leicht in eine gelbe krystallisirende Substanz zersetzt wird.

Bei der Elementaranalyse wurde aus 0,3596 Grm. im Exsiccator über Schwefelsäure getrockneter Substanz 0,743 Kohlensäure und 0,1405 Wasser erhalten.

Die Berechnung nach der Formel



gestaltet sich folgendermaßen :

			gefunden
C <sup>22</sup>	132	56,41	56,35
H <sup>10</sup>	10	4,27	4,34
N <sup>2</sup>	28	11,97	—
O <sup>4</sup>	64	27,35	—
	234	100,00.	

#### 4. Pyrotartaronitransäure.

Das Pyrotartanil,  $\text{C}^{22}\text{H}^{11}\text{NO}^4$ , steht in gewisser Beziehung sehr nahe dem von Gottlieb dargestellten Citraconanil \*),  $\text{C}^{22}\text{H}^9\text{NO}^4$ , welches durch Salpeter - Schwefelsäure in Citracondinitranil \*\*) verwandelt wird. Da Gottlieb aus dieser Verbindung durch die Einwirkung der Alkalien die entsprechende Säure dargestellt und auch das Dinitranilin isolirt hat, konnte man leicht auf die Vermuthung gerathen, daß man in dem Pyrotartanonitränil ein Mittel haben würde, das Nitränilin zu gewinnen, die von Hofmann und Muspratt \*\*\*) durch ein sehr umständliches Verfahren erhaltene Base, deren Auftreten im gegenwärtigen Falle von besonderem Interesse zu seyn schien. Wie die Versuche diese Vermuthung bestätigt haben, wird die folgende Darstellung zeigen.

Wenn man in eine etwas verdünnte kochende Auflösung von kohlensaurem Natron Pyrotartanonitränil einträgt, so wird dieses sehr bald aufgelöst, während die Lösung eine hellgelbe Farbe annimmt und eine schwache Entwicklung von

\*) Diese Annalen LXXVII, 277.

\*\*) Ebendaselbst LXXXV, 21.

\*\*\*) Ebendaselbst LVII, 215.



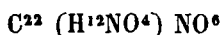
Kohlensäure wahrnehmbar ist Läßt man die gelbe Auflösung erkalten, so scheiden sich aus derselben gelbe Krystalle aus, auf welche ich weiter unten zurückkommen werde.

Die klare gelbe Auflösung enthält hauptsächlich Pyrotarttonitransilsäure, welche Salpetersäure, im Ueberschuß zugesetzt, in gelblichen Flocken niederschlägt. Sie wird theils durch Kochen mit Thierkohle, theils durch Umkrystallisiren entfärbt, ist aber nur mit Schwierigkeit vollkommen rein zu erhalten.

Sie ist sogar im kochenden Wasser sehr schwer auflöslich, dagegen löst sie sich leicht in Weingeist und in Aether; aus einer gesättigten Auflösung scheidet sie sich deutlich krystallinisch aus und stellt, unter dem Mikroscope betrachtet, rhombische Tafeln, deren Winkel 60 und 120° betragen, dar. Sie schmilzt bei etwas über 150°. Sie ist eine so schwache Säure, daß sie die Kohlensäure nur mit Schwierigkeit austreibt.

Die Analyse der im Exsiccator über Schwefelsäure getrockneten Verbindung ergab folgendes Resultat :

0,2225 Grm. gaben 0,428 Kohlensäure und 0,098 Wasser, woraus die Formel :



entwickelt wird, wie folgende Vergleichung darthut :

			gefunden
C <sup>22</sup>	132	52,38	52,46
H <sup>12</sup>	12	4,76	4,89
N <sup>2</sup>	28	11,11	—
O <sup>10</sup>	80	31,75	—
	<hr/> 252	<hr/> 100,00.	

Die Salze dieser Säure sind theils sehr unbeständig, theils unkrystallisirbar.

Das *Kalialsalz* existirt kaum in fester Form; denn die Lösung der Säure in Kali wird leicht zersetzt und dabei intensiv gelb gefärbt.

Das *Ammoniak*salz trocknet zu einem Syrup ein.

Das *Silber*salz fällt in weissen Flocken nieder und enthält 30,13 pC. metallisches Silber, wodurch die für die Säure aufgestellte Formel bestätigt wird, da sie 30,10 Metall im Silber-salz voraussetzt.

### 5. Nitranilin.

Mit diesem Namen bezeichne ich den gelben Körper, der durch Einwirkung fixer Alkalien auf die Pyrotartornitransäure entsteht, obgleich derselbe mit dem von Muspratt und Hofmann so benannten organischen Alkali nicht identisch zu seyn scheint.

Wie schon oben angeführt wurde, wird das Pyrotartornitränil von kohlen-saurem Natron aufgelöst und durch Aufnahme von 2 Aeq. Wasser in die Pyrotartornitransäure übergeführt, welche allmählig in Brenzweinsäure und Nitranilin zerfällt. Um diese Zersetzung vollständig zu bewirken, muß das Kochen mehrere Stunden unterhalten werden, auch wenn man nur mit einigen Grammen Pyrotartornitränil arbeitet. Die Operation ist beendigt, wenn Salpetersäure keinen Niederschlag von Pyrotartornitransäure mehr hervorbringt.

Die gelbe Lösung giebt beim Erkalten eine reichliche Krystallisation von schönen, gelben, äusserst dünnen rhombischen Tafeln, deren Winkel annähernd 125 und 55 Grade betragen. Sie werden auf einem Filtrum gesammelt, mit kaltem Wasser gewaschen und durch Umkrystallisiren gereinigt.

Um die Zersetzung des Pyrotartorniträns zu beschleunigen, kann man das kohlen-saure Natron durch kaustisches Kali ersetzen, wodurch man beim Erwärmen fast augenblicklich eine gelbe Auflösung erhält, die bald roth wird und Nitranilin in Nadeln abscheidet. Das so erhaltene Präparat muß aber

mehrmals umkrystallisirt werden, um mit der reinen gelben Farbe der erwähnten Tafeln zu erscheinen.

Aus einer Auflösung in kochendem Wasser krystallisirt das Nitranilin in gelben, glänzenden Nadeln, welche zolllang werden können, wenn die Lösung nicht allzu concentrirt war. Das Nitranilin tritt demnach sowohl ausgezeichnet nadelförmig als tafelförmig ausgebildet auf, und kann beide diese Gestalten beim Sublimiren annehmen. Es schmilzt nämlich bei  $144^{\circ}$ , verflüchtigt sich bei derselben Temperatur und bildet zwischen zwei Uhrgläsern und im Kolben ein schönes, aus glänzenden Nadeln und Tafeln bestehendes Sublimat. Rascher erhitzt stößt es einen gelben Rauch aus, der kalte Körper schwefelgelb beschlägt.

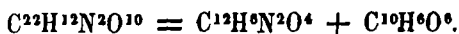
In kaltem Wasser ist das Nitranilin schwer auflöslich, hat aber ein ausgezeichnetes Vermögen, dasselbe gelb zu färben; im kochenden löst es sich viel leichter und krystallisirt beim Erkalten fast vollständig aus. Auch in Alkohol und Aether ist es auflöslich.

Das Nitranilin ist eine schwache Salzbasis, welche mit den Säuren krystallisirbare Salze liefert, die von Wasser wie von Alkalien zersetzt werden, in fester Form farblos, in Auflösungen gelb erscheinen. Das Chlorplatin-Doppelsalz ist in Wasser und Alkohol auflöslich.

Bei der Elementaranalyse erhielt ich aus 0,233 Grm. der bei  $100^{\circ}$  getrockneten Substanz 0,4445 Kohlensäure und 0,093 Wasser, welche Zahlen zu der von Muspratt und Hofmann für das von ihnen untersuchte Nitranilin aufgestellten Formel führen, was man aus folgender Vergleichung ersehen kann.

			gefunden
C <sup>12</sup>	72	52,17	52,03
H <sup>1</sup>	6	4,35	4,44
N <sup>2</sup>	28	20,29	—
O <sup>4</sup>	32	23,19	—

Wie man leicht findet, enthält die Pyrotartaronitransäure die Bestandtheile des Nitransilins und der wasserfreien Brenzweinsäure; es ist nämlich :



Vergleicht man nun mit den obigen Angaben die Beschreibung, welche Muspratt und Hofmann von dem Nitransilin gegeben haben, so findet man, daß die von uns untersuchten Körper, was die Farbe, Krystallisation, Zusammensetzung, das allgemeine Verhalten bei dem Erhitzen und zu den Lösungsmitteln betrifft, vollkommen oder sehr nahe mit einander übereinstimmen; die große Verschiedenheit aber, welche in gewissen andern Beziehungen unter denselben herrscht, wird die folgende Zusammenstellung anschaulich machen :

*Nitransilin von Muspratt und Hofmann :*

»Der Geschmack ist brennend süß.«

»Sublimirt am schönsten, wenn man es in einem Wasserbade erhitzt.«

»Der Schmelzpunkt liegt ungefähr bei 110° C.«

»Destillirt fast ohne Rückstand.«

»Salpetersäure zerlegt das Nitransilin mit Heftigkeit.«

»Beim Auflösen in Salzsäure verschwindet die Farbe vollkommen.«

»Das chlorwasserstoffsäure Nitransilin ist außerordentlich löslich in Wasser.«

*Nitransilin von Arppe :*

Der Geschmack ist so schwach, daß darüber nichts Bestimmtes angegeben werden kann.

Sublimirt in kaum wahrnehmbarer Menge auf dem Wasserbade.

Schmilzt bei 144°.

Hinterläßt bei der Destillation einen sehr bedeutenden kohligen Rückstand.

Wird von Salpetersäure, sogar der sehr concentrirten, ohne sichtbare Zersetzung aufgelöst.

Die Auflösung in Salzsäure ist gelb; nur wenn die Säure sehr vorwaltet, ist die Lösung farblos; Zusatz von Wasser bringt die gelbe Farbe wieder hervor.

Das salzsaure Salz wird von Wasser zersetzt, wobei das Nitransilin niedergeschlagen wird.

Diese letzte Reaction halte ich für eine sehr characteristische; das chlorwasserstoffsäure Nitranilin bildet nämlich schöne farblose Krystalle, welche von der geringsten Menge Feuchtigkeit gelb werden; durch Zusatz von mehr Wasser werden sie vollständig zersetzt.

Da aber das Nitranilin zu den Anilidverbindungen der Brenzweinsäure, dem eigentlichen Gegenstande dieser Abhandlung, nur in entfernterer Beziehung steht, will ich die Beschreibung desselben hier abbrechen, und erst nach neuen Untersuchungen, nachdem ich mir das Präparat von Muspratt und Hofmann verschafft und das Verhalten anderer, möglicherweise leichter zu gewinnenden Nitranilsäuren zu den Alkalien untersucht, zu entscheiden versuchen, ob die Formel des Nitranilins zweien verschiedenen Körpern zukommt, oder ob die angeführten Verschiedenheiten auf irgend eine Weise ausgeglichen werden können.

---

### Heizkraftbestimmung des Torfes von Seifenberg und Schleepern bei Riga; von Dr. R. Kersting.

---

Die zu beschreibenden Versuche hatten einen rein practischen Zweck. Sie wurden angestellt um zu erfahren, ob die Torflager der Rigaer Ländereien zum Vorthail der Stadt ausgebeutet werden können. Demnach sollte nicht die ganze Wärmemenge gemessen werden, welche der Brennstoff im Stande ist zu erzeugen, sondern nur der Theil davon, der bei Anwendung in gewöhnlichen Oefen nutzbar wird. Im täglichen Leben braucht man die Brennstoffe zu zweierlei Zwecken: zum Stubenheizen und Kochen. Beim Heizen ist