

Sitzungsberichte

der

königl. bayer. Akademie der Wissenschaften
zu München.

Jahrgang 1863. Band II.

München.

Druck von F. Straub (Wittelsbacherplatz 3).

1863.

In Commission bei G. Franz.

1333, 2

53 4

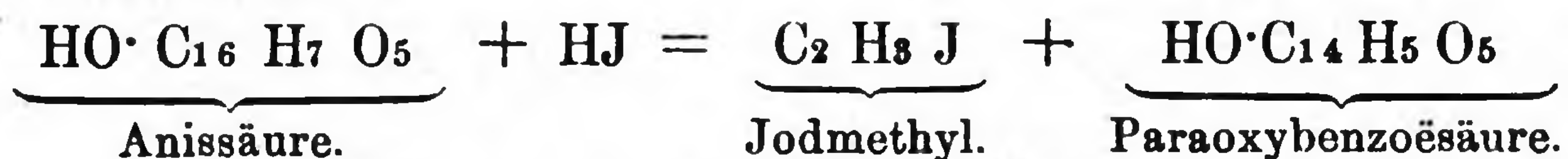
Mathematisch-physikalische Classe.

Sitzung vom 11. Juli 1863.

Herr Baron von Liebig referirte über einen Aufsatz, der ihm von Herrn Hermann Kolbe aus dem Marburger Laboratorium mitgetheilt worden, betitelt:

„Beobachtungen über neue bemerkenswerthe Isomerien organischer Verbindungen“.

Nachdem schon früher von Saytzeff¹⁾ nachgewiesen ist, dass sich beim Erhitzen der Anissäure mit Jodwasserstoff Jodmethyl erzeugt, hat derselbe jetzt auch die Säure untersucht, welche bei jenem Process zugleich mit dem Jodmethyl entsteht, und gefunden, dass dieselbe mit der Salicylsäure und Oxybenzoësäure gleiche Zusammensetzung hat. Die Anissäure erfährt demnach durch Jodwasserstoff eine andere Zersetzung, als die Glycolsäure, Milchsäure und andere Oxysäuren; sie verliert unter dem Einfluss dieses gewöhnlich reducierend wirkenden Agens keinen Sauerstoff, sondern erleidet bloss eine Substitution des darin vorhandenen Methyls durch Wasserstoff.



Die resultirende Paraoxybenzoësäure, welche man nach 16stündigem Erhitzen von Anissäure mit concentrirter Jodwasserstoffsäure auf 125 ° bis 130 ° C. ziemlich frei von Anissäure erhält, und welche durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser mit Thierkohle leicht zu reinigen

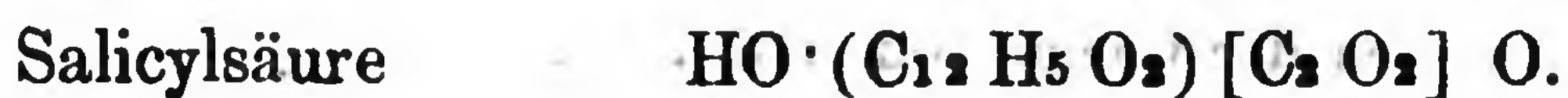
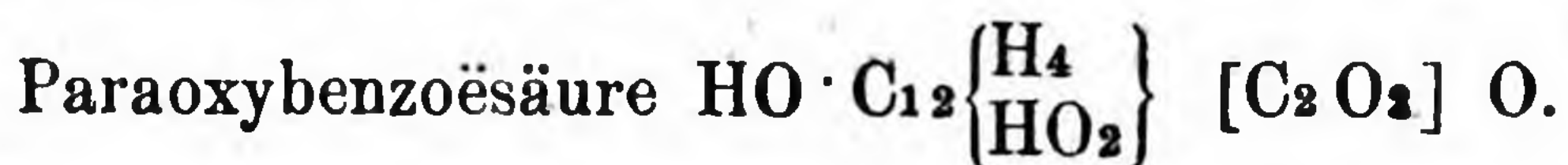
(1) Annalen der Chemie Bd. 118, S. 329.

ist, krystallisirt in kleinen rhombischen Tafeln, mit 2 At. Krystallwasser, welches bei 100 ° C. fortgeht. Sie schmilzt bei 210 ° C. und fängt schon bei 100 ° C. an, sich zu verflüchtigen. Sie wird von Alkohol, Aether und kochendem Wasser leicht gelöst. Bei 15 ° C. erfordert sie 125 Theile Wasser zur Lösung. Diese Lösung reagirt stark sauer.

Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt zerfällt sie noch leichter, als die isomere Salicylsäure, in Kohlensäure und Phenylsäure, und unterscheidet sich hierdurch allein schon wesentlich von der gleichfalls isomeren Oxybenzoësäure, welche, wie ein vergleichender Versuch ergab, bei derselben Temperatur kaum wahrnehmbare Spuren von Phenylsäure liefert. — Dass sie, ungeachtet der gleichen Zersetzung beim Erhitzen, auch nicht mit der Salicylsäure identisch ist, beweist unter Anderm ihr Verhalten gegen Eisenchlorid, womit sie einen gelben amorphen Niederschlag, aber durchaus keine violette Färbung erzeugt.

Die Paraoxybenzoësäure bildet mit den meisten Basen lösliche, grösstentheils krystallisirende Salze. Am besten krystallisirt das Cadmiumsalz: $\text{CdO} \cdot \text{C}_{14} \text{H}_5 \text{O}_5 + 4 \text{HO}$ in schönen grossen Rhomboëdern.

Die Isomerie der Paraoxybenzoësäure und Salicylsäure liesse sich etwa durch die Annahme erklären, dass erstere Phenyl enthält, worin eines der fünf Wasserstoffatome durch Oxyl: HO_2 substituirt ist, also Oxyphenyl: $\text{C}_{12} \left\{ \begin{smallmatrix} \text{H}_4 \\ \text{HO}_2 \end{smallmatrix} \right\}$; wogegen die letztere denkbarer Weise Phenoxyl: $(\text{C}_{12} \text{H}_5) \text{O}_2$ enthält, d. h. ein Radikal, welches als Oxyl betrachtet werden kann, worin Phenyl die Stelle des Wasserstoffatoms vertritt. Jene Isomerie wäre dann etwa durch folgende Formeln symbolisch auszudrücken:



Wenn, wie anzunehmen ist, neben dem Phenyl noch ein zweites isomeres Radikal existirt, welches vermuthlich der Benzoësäure angehört, so wird auch die von diesem Radikal sich ableitende Oxyverbindung einerseits von jenem Oxyphe-nyl und anderseits von dem Phenoxyl verschieden sein, und es wird dann noch eine jener Paraoxybenzoësäure analog constituirte Oxybenzoësäure und eine der Salicylsäure entsprechend zusammengesetzte, also vierte isomere Säure geben, von denen die eine (und wohl letztere) noch aufzufinden bleibt.

Bei der Behandlung von toluolhaltigem Benzol mit rauchender Salpetersäure entsteht neben Nitrobenzol und Nitro-toluol eine Nitrosäure, welche theils in der Salpetersäure enthalten ist, und daraus durch Vermischen mit Wasser ab- geschieden werden kann, theils von dem Nitrobenzol in Auf- lösung gehalten wird und durch Schütteln mit verdünnter Natronlauge leicht ausziehen ist.

Dr. Fischer hat diese Säure nebst ihren Abkömmlingen genauer untersucht und gefunden, dass sie mit der Nitroben- zoësäure gleich zusammengesetzt, aber nicht identisch ist. — Diese Paranitrobenzoësäure krystallirt in kleinen Blätt- chen, der Benzoësäure einigermaassen ähnlich. Sie ist in Alkohol, Aether und heissem Wasser löslich, wenig in kal- tem Wasser, schmilzt bei 240° C. (die Nitrobenzoësäure schmilzt bei 127° C.), sublimirt in kleinen Nadeln. Auch die Salze der Paranitrobenzoësäure erweisen sich zum grossen Theile sehr verschieden von denen der Nitrobenzoësäure. Das neutrale Ammoniaksalz erhält man leicht durch Ein- dampfen der wässrigen Lösung in Krystallblättchen. — Das Kalksalz: $\text{CaO} \cdot \text{C}_{14} (\text{H}_{11} \text{NO}_4) \text{O}_3 + 9 \text{HO}$ krystallisirt in grossen, zolllangen, glasglänzenden Prismen.

Durch Behandlung der stark ammoniakalischen Lösung der Paranitrobenzoësäure mit Schwefelwasserstoffgas resul-

tirt die der Amidobenzoësäure isomere Paramidobenzoësäure. Dieselbe scheidet sich beim Erkalten der heissen nicht zu concentrirten wässrigen Lösung in langen haarförmigen, glänzenden, schwachgelblichen Krystallfäden ab; sie hält sich sowohl im trocknen, wie im feuchten Zustande an der Luft unverändert, schmilzt bei 197° C. und vereinigt sich leicht sowohl mit Basen, wie mit starken Säuren zu krystallinischen Verbindungen.

Wird in die heisse wässrige Lösung der Paramidobenzoësäure, welche auf etwa 150 Theile Wasser 1 Theil Säure enthält, salpetrige Säure in feinem Strahle und nicht zu raschem Strome eingeleitet, so entwickelt sich Stickgas in grosser Menge. Wenn sich später die Stickgasentwicklung vermindert, so erscheinen braune Flocken einer harzartigen Substanz. Wird in diesem Zeitpunkt die Operation unterbrochen, und die von den Flocken abfiltrirte Flüssigkeit eingedampft, so erhält man neben neuen Mengen der durch abermalige Filtration zu entfernenden harzigen Substanz eine Oxysäure auskrystallisirt, welche nach wiederholtem Umkrystallisiren aus heissem Wasser mit etwas Thierkohle der von Saytzeff aus der Anissäure mittelst Jodwasserstoff erhaltenen Paraoxybenzoësäure gleicht, und sich mit dieser identisch erwiesen hat.

Bei jener Darstellung der Paraoxybenzoësäure kommt sehr viel auf den Grad der Concentration an, den die mit salpetriger Säure zu zersetzende Lösung der Paramidobenzoësäure hat. Bei grösserer Concentration als die angegebene, erhält man ganz andere Produkte, namentlich eine gelbe, schwachkrystallinische Substanz, welche sich gleich zu Anfang ohne Stickgasentwicklung in reichlicher Menge abscheidet, und die wahrscheinlich zu der von Griess entdeckten Classe der Diazoverbindungen gehört.

Durch Behandlung der eigentlichen Amidobenzoësäure in gleich stark verdünnter heisser wässriger Lösung mit sal-

petriger Säure hat Dr. Fischer reine Oxybenzoësäure erhalten, und sich überzeugt, dass dieselbe ganz andere Eigenschaften besitzt, als jene Paraoxybenzoësäure. Nach dem von Gerland²⁾ beschriebenen Verfahren hat Dr. Fischer eben so wenig wie Griess³⁾ und andere Chemiker Oxybenzoësäure darzustellen vermocht.

Die Glycolsäure ist nach den übereinstimmenden Angaben verschiedener Chemiker eine schwer krystallisirt zu erhaltende, äusserst leicht zerfliessliche Säure, und auch Schulze, welcher dieselbe neuerdings aus der Oxalsäure dargestellt hat, bestätigt die grosse Zerfliesslichkeit derselben.

Von der Ansicht ausgehend, dass die Glycolsäuren verschiedenen Ursprungs, nicht sämmtlich identisch, sondern zum Theil isomere Verbindungen sein möchten, hat Drechsel die nach Santemann's Vorschrift aus Alkohol und Salpetersäure dargestellte Glycolsäure untersucht und gefunden, dass dieselbe aus ätherischer Lösung leicht in deutlichen, messbaren Krystallen erhalten wird. Diese Krystalle halten sich an der Luft tagelang unverändert, und zerfliessen langsam nur an sehr feuchter Luft. An weniger feuchter Luft krystallisirt sie aus der zerflossenen Masse nach einiger Zeit wieder aus.

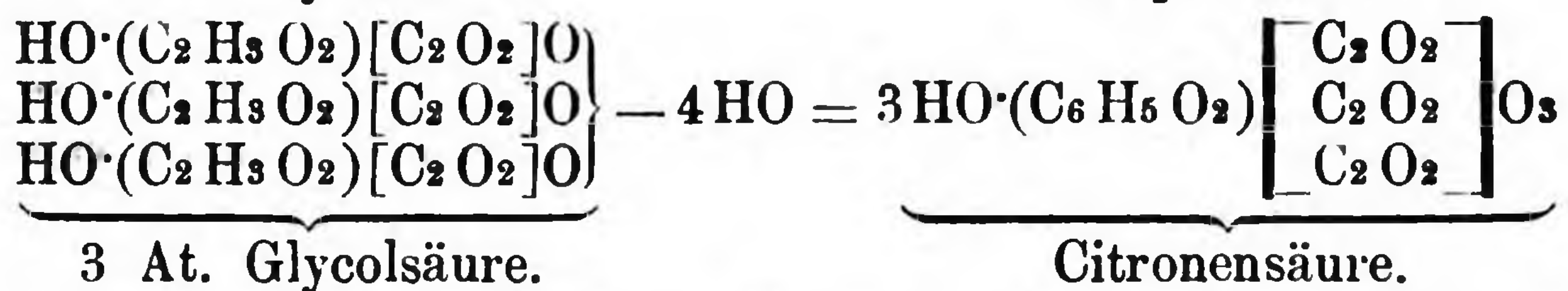
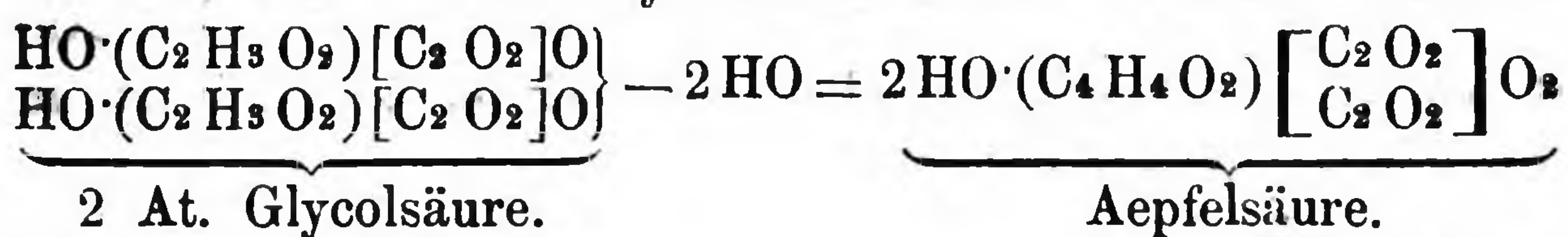
Diese Beobachtung scheint die Annahme der Existenz zweier isomerer Glycolsäuren zu bestätigen. Ausserdem hat Drechsel gefunden, dass die krystallisirte, bei 79 ° C. schmelzende Glycolsäure durch anhaltendes Erhitzen auf 100 ° C. sich in eine unkrystallisirbare, syrupartige, in kaltem Wasser unlösliche Verbindung verwandelt, deren heisse wässrige Lösung mit verschiedenen Basen Salze liefert, welche indess merkwürdiger Weise von den glycolsäuren Salzen nur wenig verschieden sind.

(2) *Annalen der Chemie*, Bd. 86, S. 149 und Bd. 91, S. 189.

(3) *Annalen der Chemie*, Bd. 117, S. 32.

A n h a n g.

Es ist, wie mir scheint, beachtenswerth, in wie einfacher Beziehung die Aepfelsäure und Citronensäure zur Zusammensetzung der Glycolsäure stehen. Die Aepfelsäure enthält nämlich die Bestandtheile von 2 Atomen Glycolsäure minus 2 Atomen Wasser, und die Citronensäure die Bestandtheile von 3 Atomen Glycolsäure minus 4 Atomen Wasser:



Ich bin eben im Begriff zu versuchen, ob es vielleicht gelingt, die Glycolsäure durch einfache Wasserentziehung direct in Aepfelsäure und Citronensäure umzuwandeln.

Nachdem Schulze gezeigt hat, wie leicht die Oxalsäure durch nascirenden Wasserstoff in Glycolsäure übergeht, gewinnt die Vermuthung einige Wahrscheinlichkeit, dass auch in den Pflanzen durch ähnliche Reductionsprocesse Glycolsäure aus Oxalsäure gebildet wird, und es wäre zu prüfen, ob dieselbe nicht in den Oxalisarten und verwandten Pflanzen vorkommt. Vielleicht ist die Glycolsäure das Material, woraus die Pflanze die Aepfelsäure und Citronensäure erzeugt.

Herr v. Siebold legt

„eine Uebersicht der ichthyologischen Ausbeute des Herrn Professors Dr. Mor. Wagner in Central-Amerika von Herrn Professor Rud. Kner in Wien“

vor. Er bemerkt dabei, dass Herr Kner beabsichtige, die ausführliche systematische Bearbeitung dieser Fische der k.