

**75. F. Fittica: Ueber Azobenzoësäuren, eine vierte Mononitro- und eine fünfte Dinitrobenzoësäure.**

(Eingegangen am 27. Februar.)

Zur experimentellen Prüfung der in diesen Berichten <sup>1)</sup> ausgesprochenen Vermuthung, dass die Azobenzoësäure vielleicht mit der Parazobenzoësäure identisch sei, habe ich die Aether derselben verglichen, von denen der eine bereits von Strecker <sup>2)</sup> aus der gewöhnlichen Nitrobenzoësäure erhalten worden ist. Er zeigt rothgelbe Nadeln, die in Alkohol leicht löslich sind, und den Schmelzpunkt bei 97° (Strecker sagt: der Aether schmilzt einige Grade unter dem Siedepunkte des Wassers). Um den Aether der Parazobenzoësäure zu gewinnen, bereitete ich mir durch Oxydation des gewöhnlichen Nitrotoluols mit Salpetersäure Paranitrobenzoësäure vom Schmelzpunkt 238° – 240° führte diese in den Aether über (Schmelzpunkt 57°, wie in den Annalen angegeben) und behandelte den letzteren mit Natriumamalgam, Wasser und soviel Essigsäure, als zur successiven Abstumpfung des gebildeten Natriumhydrats erforderlich war. Dies ist die Strecker'sche Methode, wodurch das Entstehen brauner Zersetzungsprodukte verhindert wird. Nach vollendeter Einwirkung habe ich den Aether mit Wasser ausgefällt, mit kohlenurem Natron in der Wärme gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Er bildet dann gelbliche, dicke, prismatische Krystalle, die in Alkohol etwas weniger löslich sind, als der Azobenzoësäureäther von Strecker. Er zeigt den Schmelzpunkt bei 88°. Damit war meine Vermuthung als irrig erwiesen und die Isomerie der beiden Azobenzoësäuren bestätigt. Es erübrigt noch, dieselbe Vergleichung auch auf die Orthobenzoësäure auszudehnen, mit welcher ich mich zunächst zu beschäftigen gedenke.

Besüglich der Nitrobenzoësäuren hat zuerst Griess <sup>3)</sup> darauf aufmerksam gemacht, dass beim Nitriren der Benzoësäure nach der Gerland'schen durch Ernst <sup>4)</sup> verbesserten Methode neben der gewöhnlichen Metanitrobenzoësäure eine gewisse Menge Orthosäure zu gleicher Zeit entsteht, und hat er die Trennung derselben mit Hülfe der Bariumsalze bewerkstelligt. Als ich nach dieser Methode verfuhr, bemerkte ich, dass die aus dem schwerlöslichen Salze durch Salzsäure frei gemachte Metasäure nicht den Schmelzpunkt bei 141° zeigte, wie in den Lehrbüchern für sie angegeben ist, sondern dass sie nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser constant bei 125° schmolz.

Beim Nachschlagen der Literatur liefen mir die Notizen von

<sup>1)</sup> Berichte VII, S. 1360.

<sup>2)</sup> Annal. 129, S. 129.

<sup>3)</sup> Annal. 166, S. 129.

<sup>4)</sup> Jahresb. 1860, S. 299.

Fischer<sup>1)</sup> sowie Wilbrandt und Beilstein<sup>2)</sup> unter, welche für die gewöhnliche Nitrobenzoëssäure den Schmelzpunkt 127<sup>o</sup> angeben und auch die Eigenschaften derselben documentiren, schon beim Erhitzen mit Wasser unter diesem zu schmelzen, eine Eigenschaft, die ich auch bei meiner Säure antraf, und deren Erscheinung noch zu erklären bleibt. — Durch die Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf die Nitrosäure war ich erstaunt, nicht die bei 172<sup>o</sup> — 174<sup>o</sup> <sup>3)</sup> schmelzende, in kaltem Wasser schwer lösliche Metaamidobenzoëssäure zu gewinnen und nur der Aethyläther der Nitrobenzoëssäure zeigte die Eigenschaften und den Schmelzpunkt (40<sup>o</sup>) des Nitrobenzoëssäureäthers, wie ihn V. Meyer und Stüber angeben<sup>4)</sup>.

Um diese eigenthümlichen Beobachtungen mit den früheren Thatsachen in Uebereinstimmung zu bringen habe ich versucht, die bei 141<sup>o</sup>—142<sup>o</sup> schmelzende sogenannte Metanitrobenzoëssäure zu erhalten, aber indem ich sie wirklich erhielt, machte ich die Erfahrung, dass dieselbe ein Gemisch von 2 isomeren Säuren sei, von denen die eine im reinen Zustande bis jetzt nicht dargestellt zu sein scheint und eine neue vierte Mononitrobenzoëssäure repräsentirt, während die andere die gewöhnliche oben erwähnte bei 125<sup>o</sup> schmelzende Nitrobenzoëssäure ist.

Ueber Nitrobenzoëssäuren liegen eine ganze Reihe von Berichten vor. Die gewöhnliche Metanitrobenzoëssäure stellte der Entdecker Mulder bekanntlich aus Benzoëssäure mit rauchender Salpetersäure dar. Sie wurde dann erhalten durch Einwirkung von Salpeterschwefelsäure sowie von einem Gemisch von Salpeter und Schwefelsäure (Gerland, Ernst) auf Benzoëssäure. Die Beschreibungen ihrer Eigenschaften stimmen so ziemlich bei den meisten Beobachtern überein mit Ausnahme des Schmelzpunktes. Die erste Notiz über den Letzteren finde ich bei Fischer<sup>5)</sup> (127<sup>o</sup>), es folgt dann eine Angabe von Naumann<sup>6)</sup> (141<sup>o</sup>—142<sup>o</sup>), die noch jetzt für die Lehrbücher besteht. Eine zweite Mononitrobenzoëssäure (Para- Schmelzpunkt 240<sup>o</sup>) haben dann Fischer<sup>7)</sup> sowie Wilbrandt und Beilstein<sup>8)</sup> dargestellt; dabei ist zu bemerken, dass die Letzteren, welche rohes Nitrotoluol oxydirten, aus diesen Oxydationsprodukten neben Paranitrobenzoëssäure noch Metanitrobenzoëssäure erhielten, die ihrer Beschreibung nach mit meiner bei 125<sup>o</sup> schmelzenden Säure identisch war, welche ich kürzlich ebenfalls bei der Bereitung der Paranitrobenzoëssäure abschied.

<sup>1)</sup> Annal. 127, S. 140.

<sup>2)</sup> Annal. 128, S. 257.

<sup>3)</sup> Hübner und Biedermann Ann. 147, S. 268.

<sup>4)</sup> Annal. 165, S. 186.

<sup>5)</sup> Annal. 127, S. 140.

<sup>6)</sup> Annal. 133, S. 205.

<sup>7)</sup> Annal. 127, S. 137.

<sup>8)</sup> Annal. 128, S. 257.

E. J. Mills<sup>1)</sup> unterschied darauf vier verschiedene Mononitrobenzoësäuren.  $\alpha$ -Nitrobenzoësäure ist nach ihm die gewöhnliche (Schmelzpunkt  $128^{\circ}$ ),  $\beta$ -Säure gleicht der jetzigen Paranitrobenzoësäure;  $\gamma$ -Säure, entstanden durch Digestion von Benzoësäure mit Salpeterschwefelsäure bei  $100^{\circ}$  schmilzt nach Mills bei  $135^{\circ}$ — $142^{\circ}$  und endlich wird nach diesen Untersuchungen die  $\delta$ -Säure erhalten aus den Mutterlaugen der  $\gamma$ -Säure und schmilzt bei  $141^{\circ}$ . Sie ist wahrscheinlich gleich der heutigen Orthonitrobenzoësäure.

Ich habe eine bei  $138^{\circ}$ — $141^{\circ}$  schmelzende, unter heissem Wasser nicht zu einem Oele zusammenfliessende Nitrobenzoësäure erhalten, als ich genau nach Gerland 1 Theil Benzoësäure mit einem Gemisch von 2 Theilen Salpeter und zwei Theilen Schwefelsäure (nicht 3 Theile nach Ernst und Griess) bis zum Teigigwerden des Gemenges erwärmte. Diese Säure ist, wie sich ergeben wird, ein Gemenge von 2 Mononitrobenzoësäuren und da es mir nach dem Lesen der Mill'schen Berichte wahrscheinlich erschien, dass dasselbe vielleicht nur durch länger dauernde, gegenseitige Einwirkung der Substanzen oder durch Einfluss einer höheren Temperatur entstanden sei, so habe ich auch versucht, es aus Salpetersäure mit Schwefelsäure in der Hitze zu bereiten. Wenn auch diese Versuche noch nicht abgeschlossen sind, so scheinen sie doch meine Voraussetzung zu bestätigen.

Sättigt man die bei  $138^{\circ}$ — $141^{\circ}$  schmelzende Nitrobenzoësäure kochend mit Barytwasser und lässt auskrystallisiren, so gewinnt man aus dem schwerlöslichen Salz, wie oben erwähnt, die gewöhnliche, in heissem Wasser leichter, in kaltem Wasser sehr schwer lösliche, bitter schmeckende, bei  $125^{\circ}$  schmelzende Mononitrobenzoësäure. Die Mutterlauge der Salze kann sehr weit eingengt werden, ohne dass die andere Bariumverbindung auskrystallisirt, und es lässt sich hierdurch der Rest des schwer löslichen Salzes entfernen. Versetzt man nun die Mutterlauge mit Salzsäure, so erhält man eine neue, vierte Mononitrobenzoësäure, die aus heissem Wasser leicht umkrystallisirt werden kann und schon in kaltem Wasser ziemlich löslich ist. Aus der wässerigen Lösung fällt sie beim Erkalten in sehr schwach gelblich gefärbten, kleinen, sternförmig vereinigten Nadeln nieder. Sie ist fast geschmacklos, ihr Schmelzpunkt liegt bei  $178^{\circ}$ — $179^{\circ}$ , und sie erstarrt wieder bei  $175^{\circ}$ . Noch will ich bemerken, dass bei der Nitrirung speciell nach Gerland nicht alle Benzoësäure angegriffen wurde, dass ich die letztere aber durch lang fortgesetzte Destillation mit Wasserdampf aus dem rohen Nitroprodukt entfernt habe; hingegen lieferte die Methode von Ernst (drei Theile Schwefelsäure auf 2 Theile Salpetersäure) mir stets ein ganz nitrirtes Präparat, aus welchem keine Benzoësäure abdestillirt werden konnte.

<sup>1)</sup> Jahresb. 1866, S. 342.

Die Aehnlichkeit der Entstehung und die Eigenschaften der neuen Säure können vermuthen lassen, dass dieselbe eine verunreinigte Ortho-nitrobenzoesäure sei, indessen habe ich die letztere nach Griess ebenfalls erhalten und besonders in ihrem Schmelzpunkt ( $142^{\circ}$ — $143^{\circ}$ ), ihrem süßen Geschmack und ihrer Ueberführung in Anthranilsäure erkannt. Dass die neue Säure keine Anthranilsäure liefert, wird beschrieben werden.

Ueber Amidobenzoësäuren liegen ebenso wie über Nitrobenzoësäuren mannigfache Berichte vor. Metaamidobenzoësäure ist von Zinn zuerst aus Nitrobenzoësäure mit Schwefelammonium dargestellt worden, aber die späteren Chemiker haben sie zumeist mit Zinn und Salzsäure aus der Nitrosäure erhalten. Ihren Schmelzpunkt geben Wilbrandt und Beilstein<sup>1)</sup>, sodann aber Hübner und Biedermann<sup>2)</sup> zu  $172^{\circ}$ — $174^{\circ}$  an. Eine mit gleichen Eigenschaften begabte und einen ähnlichen Schmelzpunkt ( $173^{\circ}$ — $175^{\circ}$ ) zeigende Amidobenzoësäure hat auch Aug. Faust<sup>3)</sup> aus Nitrophtalsäure gewonnen. Alle Berichte geben an, dass die Metaamidobenzoësäure in kaltem Wasser schwer löslich ist und deshalb mit Essigsäure aus alkalischer, kalter Lösung ausfällt. Orthoamidobenzoësäure ( $144^{\circ}$ ) und Paramidobenzoësäure ( $186^{\circ}$ — $187^{\circ}$ ) sind als Anthranilsäure resp. Amidodracylsäure bekannt.

Bei der Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Nitrobenzoësäure von  $125^{\circ}$  Schmp. habe ich eine von den bekannten verschiedene, vierte Amidobenzoësäure erhalten. Dieselbe bildet ein ziemlich leicht lösliches Zinndoppelsalz in gelbbraunlichen Nadeln und fällt aus alkalischer Lösung durch Essigsäure nicht aus. Sie ist noch leichter in Wasser löslich als die Anthranilsäure, daher schwer rein darzustellen, und zeigt nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus wenig heissem Wasser mikroskopische, gelbliche Nadeln, die bei  $154^{\circ}$ — $156^{\circ}$  schmelzen und dann lange flüssig bleiben.

Ich habe auch die neue Nitrobenzoësäure mit Zinn und Salzsäure behandelt und gefunden, dass die daraus entstehende Amidosäure ein in prachtvollen, weissen, seidenglänzenden, langen Nadeln krystallisirendes Zinndoppelsalz giebt, in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich. Aus kalter, alkalischer Lösung wird sie durch Essigsäure als weisse Masse ausgefällt, und scheint es mir nach den bis jetzt gediehenen Untersuchungen, dass diese Amidosäure mit der bekannten Metamidobenzoësäure identisch ist.

Auch den Aether der Nitrobenzoësäure vom Schmelzpunkt  $125^{\circ}$  habe ich untersucht und dabei gefunden, dass derselbe, wie oben an-

1) Annalen 128, S. 265.

2) Annalen 147, S. 268.

3) Jahresb. 1869, S. 651.

gegeben, bei einer Temperatur ( $40^{\circ}$ ) schmilzt, die von V. Meyer u. O. Stüber<sup>1)</sup> als diesem Aether eigenthümlich angegeben ist. Aus demselben entsteht auch der oben erwähnte Strecker'sche Azobenzoësäureäther, und füge ich noch hinzu, dass auch aus dem Nitrobenzoësäuregemisch ( $138^{\circ}$ — $141^{\circ}$ ) derselbe gewonnen werden konnte neben einem in Wasser untersinkenden Oel, womit die Beobachtung von Hübner und Bente<sup>2)</sup> übereinstimmt.

Aus dem Vorbergehenden erhellt die Existenz einer vierten Mononitrobenzoësäure. Es erheischt aber die Vorsicht, Untersuchungen, welche, wie diese, einer ziemlich allgemein angenommenen Hypothese zuwider laufen, wiederholt auf ihre Richtigkeit zu prüfen. Ich behalte mir daher vor, meine obigen Untersuchungen zu bestätigen. Wird, woran ich nicht zweifle, dadurch dasselbe Resultat erhalten, so schliesst sich dieses unmittelbar an die in diesen Berichten VII, S. 1357 erwähnten Beobachtungen an, und damit würde, falls man nicht die Hypothese von der Verschiedenwerthigkeit der Wasserstoffe am Benzolkern zu Hülfe zöge, die Unhaltbarkeit der jetzigen Vorstellung über die Seitenketten im Benzol dargethan sein. Uebrigens scheint es mir, dass obige Untersuchungen bezüglich der Entstehung einer vierten Mononitrobenzoësäure anklagen an diejenigen Kolbe's<sup>3)</sup> über die Umwandlung von Salicylsäure in Paraoxybenzoësäure.

Ich habe versucht, aus Orthonitrotoluol (Siedep.  $221^{\circ}$ — $223^{\circ}$ ) eine Nitrobenzoësäure zu erhalten. Es ist bekannt, dass jenes durch Chromsäure völlig verbrannt wird; auch sind Versuche gemacht, dasselbe mit Salpetersäure zu oxydiren, und es wird angegeben, dass es dadurch kaum angegriffen werde. Ich habe das nicht bestätigt gefunden. Wird Orthonitrotoluol mit Salpetersäure von 1.2—1.3 spec. Gew. längere Zeit (5—8 Tage lang) am aufsteigenden Kühler gekocht, so bildet sich eine Nitrosäure, welche aus dem Gemisch durch Verdampfen der Salpetersäure im Wasserbade und Ausziehen des Rückstandes mit kohlen. Natron gewonnen werden kann. Durch Salzsäure fällt eine gelbliche Substanz aus, die in kaltem Wasser so gut wie unlöslich ist, aus vielem heissen Wasser aber in prachtvoll seidenglänzenden, dünnen, gelblichen Blättchen krystallisirt. Sie zeigt den Schmelzpunkt bei  $234^{\circ}$ . Eine Verbrennung gab fast genau die Zahlen für Dinitrobenzoësäure.

Die Entstehung einer Dinitrobenzoësäure aus einem Mononitrotoluol scheint mir interessant. Es wäre von Wichtigkeit, diese fünfte

<sup>1)</sup> Annalen 165, S. 186.

<sup>2)</sup> Diese Ber. VI, S. 806.

<sup>3)</sup> Journ. f. pract. Chemie 1375, S. 24.

Dinitrobenzoesäure in eine Amidosäure überzuführen, wodurch vielleicht eine der von Griess entdeckten und in diesen Berichten<sup>1)</sup> erwähnten Diamidobenzoësäuren entstehen könnte. Ich gedenke diesen Versuch in nächster Zeit auszuführen.

Stuttgart, I. chem. Laboratorium.

## Correspondenzen.

### 76. H. Schiff, aus Florenz, den 13. Februar 1875.

Im Jahresbericht pro 1874 der önologischen Station zu Asti giebt J. Macagno folgende Methode zur Bestimmung von Glycerin und Bernsteinsäure im Wein. Ein Liter Wein wird mit frisch bereitetem Bleioxydhydrat digerirt und mit demselben im Wasserbade abgedampft. Nach Zusatz einer weiteren, kleinen Menge von Bleioxyd zieht man mit absol. Weingeist aus, behandelt die weingeistige Lösung mit Kohlensäure, filtrirt vom gefällten Bleicarbonat und erhält dann beim Eindunsten fast reines Glycerin. Die mit Alkohol extrahirten Bleisalze werden mit einer 10 proc. wässrigen Lösung von Ammoniumnitrat ausgekocht, die Lösung durch  $H^2S$  entbleit, nach dem Wegkochen des  $H^2S$  genau mit  $NH^3$  neutralisirt und durch Eisenchlorid gefällt. In dieser Weise soll alle Bernsteinsäure als Eisensalz erhalten werden. Nach der Verbrennung des Salzes wird aus dem Eisengehalt die Bernsteinsäure berechnet. Nach diesem Verfahren fand sich in verschiedenen Weinen 5—6 p. m. Glycerin und 1—2 p. m. Bernsteinsäure. Bei grösserem Alkoholgehalt wurde im Allgemeinen auch grösserer Gehalt an den genannten beiden Stoffen gefunden.

Zur Bestimmung des Gerbstoffs schlägt E. Grassi (l. c.) vor, die mit Weingeist versetzte Flüssigkeit durch Aetzbaryt zu fällen. Wird der Niederschlag mit gesättigter Lösung von Salmiak oder Ammoniumnitrat erwärmt, so bleibt nach dem Erkalten nur Baryumtannat ungelöst. Letzteres wird in verdünnter Schwefelsäure gelöst und der Gerbstoff in dieser Lösung durch Kaliumpermanganat titirt. Die nur 1 p. m. starke Permanganatlösung ist bezüglich ihres Wirkungswerthes empirisch auf ein käufliches Tannin titirt. Grassi verbindet diese Bestimmung mit einer bereits beschriebenen Methode zur Bestimmung des Weinfarbstoffs (vgl. diese Ber. VII, p. 359). Nur bringt er für je 1 Gwth. verbrauchten Permanganats statt der früheren 1.5 jetzt nur 1.1 Gwth. Farbstoff in Rechnung. In beiden Bestimmungen stimmen die berechneten Resultate nicht mit der angegebenen Titerstellung des Permanganats überein.

<sup>1)</sup> Diese Berichte VII, S. 1227.