

## 115. E. Widmann: Zur Kenntniss der Nitrobenzoësäuren.

(Mitgetheilt von E. Erlenmeyer.)

(Eingegangen am 27. März.)

Im Jahre 1861 hatte ich <sup>1)</sup> gefunden, dass Amidobenzoësäure, welche nach dem von L. Ernst <sup>2)</sup> angegebenen Verfahren dargestellt war, beim Behandeln mit chlorsaurem Kali und Salzsäure Chloranil liefert. Nachdem nun Griess <sup>3)</sup> mitgetheilt hatte, dass die nach der Methode von Ernst dargestellte Nitrobenzoësäure ein Gemenge von Ortho- (1. 2) und Meta-(1. 3)nitrobenzoësäure ist, und demnach wohl auch die aus der ursprünglichen Nitrosäure erhaltene Amidosäure ein Gemenge aus Ortho- und Metaverbindung sein musste, war es mir interessant, zu ermitteln, ob nicht am Ende nur die Orthoamidobenzoësäure bei meinem oben erwähnten Versuch die Muttersubstanz des Chloranils gewesen sei.

Ich veranlasste deshalb Hr. E. Widmann, reine Ortho- und reine Metanitrobenzoësäure nach dem Verfahren von Griess darzustellen, um die daraus gewonnenen Amidosäuren auf ihr Verhalten zu chlorsaurem Kali und Salzsäure zu prüfen. Bei einem Versuch mit 100 Grm. Nitrirungsprodukt der Benzoësäure erwies sich die Griess'sche Trennungsmethode als zu umständlich, um auf grössere Mengen von Material mit Vortheil angewendet zu werden. Ich schlug deshalb Hr. Widmann vor, zu versuchen, das rohe Nitrirungsprodukt durch Decken mit kaltem Wasser in seine Gemengtheile zu trennen. Die ablaufenden Flüssigkeiten wurden sehr häufig durch Abdampfen und Prüfen des Rückstandes auf seinen Schmelzpunkt untersucht. Im Allgemeinen enthielten die ersten Filtrate die niedrigst schmelzenden Produkte, die beobachteten Schmelzpunkte schwankten zwischen 119° und 147°. Trotzdem dass die Rückstände der Filtrate, deren Schmelzpunkte nicht mehr als um 5° differirten, einer neuen Auswaschung unterworfen wurden, liessen sich doch keine Fraktionen von scharfen Schmelzpunkten erzielen.

Nachdem nun das Auslaugen einer grossen Quantität Rohprodukt lange Zeit fortgesetzt worden war, zeigte sich der Rückstand aus einem Gemenge von 1—1½ Mm. grossen Kryställchen von rhomboëdrischem Habitus und feinem Pulver bestehend, das sich leicht durch Abschlämmen mit kaltem Wasser entfernen liess. Die gröberen Kryställchen konnten nur in der Art durch Umkrystallisiren wieder gewonnen werden, dass man die kalt gesättigte Lösung der freiwilligen Verdunstung überliess. Die so gewonnene Substanz war, wie die

<sup>1)</sup> Ztschr. Chem. 1861, 674.

<sup>2)</sup> Dasselbst 1860, 477.

<sup>3)</sup> Liebig's Annalen 166, 129. Griess hat dieselbe Methode wie Ernst angewendet, ohne die Angabe von Ernst, Ztschr. 1860, 477, zu kennen.

Stickstoffbestimmung erwies, in der That Mononitrobenzoësäure. Ihr Schmelzpunkt lag bei  $139^{\circ}$  uncorr., sie sublimirte schon bei der Wärme des Wasserbades, und das Sublimat und der Rückstand zeigten ebenfalls den Schmelzpunkt  $139^{\circ}$ , so dass man wohl die Substanz für homogen halten darf.

Zur Gewinnung von Orthonitrobenzoësäure wurde nun das Verfahren von Beilstein und Kuhlberg <sup>1)</sup>, Oxydation von Orthonitrozimmetsäure, anzuwenden versucht, die Ausbeute war aber sehr wenig befriedigend. Es wurde deshalb die Methode von Weith <sup>2)</sup> zur Oxydation von Orthoverbindungen auf Orthonitrotoluol in Anwendung gebracht. Obgleich die Oxydation sehr langsam von statten geht, so ist die Ausbeute doch befriedigend. Die so erhaltene Orthosäure schmolz bei  $143^{\circ}$ , ein daraus dargestelltes Sublimat wie der Rückstand hatten genau denselben Schmelzpunkt. Ich will noch bemerken, dass die verschiedenen Schmelzpunktsbestimmungen mit demselben Thermometer und unter sonst gleichen Umständen angestellt aber nicht corrigirt wurden.

Hr. Widmann hat auch für die Untersuchung über Chloranil- resp. Chinonbildung Paranitrobenzoësäure aus Paranitrotoluol dargestellt und deren Schmelzpunkt bei  $238^{\circ}$  gefunden.

Zur Veröffentlichung dieser Notiz bin ich, wie man leicht errathen wird, durch die Mittheilung veranlasst worden, welche F. Fittica in dem 4. Heft dieser Berichte (VIII, 252) über die Nitrobenzoësäure gemacht hat. Ich möchte damit vor Allem Hrn. Widmann das Recht wahren, seine Untersuchungen fortzusetzen, dann aber möchte ich auch, um den Beweis „der Unhaltbarkeit der jetzigen Vorstellung über die Seitenketten im Benzol“ noch zu suspendiren, auf zwei Punkte aufmerksam machen, die vielleicht auf kürzerem Wege zur Erklärung der verschiedenen von Fittica zum Theil zusammengestellten, zum Theil selbst gemachten Beobachtungen führen:

- 1) es ist möglich, dass bei der Nitrirung der Benzoësäure neben Ortho- und Meta- auch eine gewisse Menge Paranitrobenzoësäure entsteht.
- 2) Es ist möglich, dass die verschiedenen Nitrobenzoësäuren ähnliche Combinationen bilden, wie z. B. Benzoësäure und Zimmetsäure, Palmitin- und Stearinsäure etc.

<sup>1)</sup> Ann. 163.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VII, 1058.