

That leicht von statten, aber nicht so leicht und nicht so vollständig wie beim Baryt, wahrscheinlich auch noch weniger leicht als beim Strontian, wenn man nur mit gleichen Mengenverhältnissen operirt, was bei meinen Versuchen nicht der Fall war, ich wandte viel weniger Strontianhydrat an. Doch kann ich dies dahin gestellt sein lassen, da es mir nur darauf ankam, darzuthun, dass auch Strontian durchaus nicht ohne Einwirkung ist. Aus der Lösung des gebildeten Calciumantimonsulfosalzes erhielt ich nach dem Filtriren und Erkalten sofort eine beträchtliche Menge dunkelbraun aussehenden Kermes, während Terreil nur eine geringe Ausscheidung eines chromgelben Körpers wahrnahm und die Beobachtung machte, dass sich das Sulfosalz erst allmählich durch Einwirkung der Luft und Kohlensäure zersetzt.

Markoldendorf, im März 1875.

145. Peter Griess: Ueber Nitrobenzoësäure.

(Eingegangen am 16. April.)

Schon vor etwa 2 Jahren habe ich angegeben¹⁾, dass die beim Nitriren der Benzoësäure nach der Gerland'schen Methode entstehende Nitrobenzoësäure nicht homogen sei, sondern dass sie aus einem Gemische von Ortho- und Metanitrobenzoësäure²⁾ bestehe. Die Trennung beider Säuren konnte ich leicht durch Behandlung ihrer Bariumsalze mit Wasser, worin sie eine sehr ungleiche Löslichkeit zeigen, bewerkstelligen. Den Schmelzpunkt der dem sehr schwer löslichen Bariumsalz entsprechenden Metanitrobenzoësäure, welche bei der in Rede stehenden Reaction stets in bei weitem überwiegender Menge entsteht, fand ich bei 140⁰, also nahezu bei derselben Temperatur wie Hr. Naumann, welcher dafür 141⁰ angiebt. Ganz kürzlich hat nun Hr. Fittica in diesen Berichten (VIII, 252) einen sehr wichtigen Aufsatz veröffentlicht, in welchem er unter anderm auch darzuthun sucht, dass eine Nitrobenzoësäure mit diesem Schmelzpunkte, als einheitliche Verbindung, nicht existire, sondern dass das, was man bisher dafür gehalten habe, ein Gemisch sei von zwei isomeren Nitrobenzoësäuren, von denen die eine bei 125⁰, die andere aber bei 175⁰ schmelze. Schon seit einer Reihe von Jahren habe ich mich in ziemlich ausgedehnter Weise mit den Abkömmlingen, besonders der Metanitrobenzoësäure, bez. der ihr entsprechenden Amidosäure, beschäftigt, und es sind die Resultate meiner Untersuchungen, wie ich wohl behaupten darf, vielfach zu Schlussfolgerungen bezüglich der Erklärung gewisser

¹⁾ Journal für practische Chemie. Neue Folge 6, 384.

²⁾ Ich bediene mich in dieser Abhandlung der Fittig'schen Nomenklatur.

Isomeriefälle der Benzolderivate benutzt worden. Natürlich ging man dabei von der Voraussetzung aus, dass die mir als Ausgangspunkt dienende Metanitrobenzoësäure wirklich auch ein einheitliches Produkt war, indem ja ohne diese Bedingung alle die erwähnten Schlussfolgerungen vollständig werthlos sein mussten. Obwohl ich nun, wie ich glaube, die Wichtigkeit dieses Punktes bei meinen Untersuchungen nie ausser Acht gelassen habe, so muss mich doch die mit so grosser Sicherheit aufgestellte Behauptung des Hrn. Fittica, bezüglich der Nichtexistenz der Metanitrobenzoësäure vom Schmelzpunkt $140 - 141^{\circ}$, nicht wenig beunruhigen, weshalb ich es sofort unternahm, die Richtigkeit meiner früheren Beobachtungen zu prüfen. Ich habe zu diesem Zwecke eine grössere Menge von mir für rein gehaltene Metanitrobenzoësäure, die genau bei 141° schmolz, wiederum in das Bariumsalz übergeführt, und dieses dann noch viermal aus viel heissem Wasser umkrystallisirt, und zwar so, dass die Mutterlaugen, welche bei den einzelnen Krystallisationen abfielen, bei Seite gestellt wurden. Die ursprüngliche Quantität des Bariumsalzes war auf diese Weise auf ungefähr $\frac{1}{4}$ zusammengeschrumpft. Ich habe dann aus diesem Reste die Nitrobenzoësäure wieder in Freiheit gesetzt, sie darauf in viel heissem Wasser gelöst, dann erkalten lassen und nun von den erhaltenen Krystallen den Schmelzpunkt bestimmt. Er wurde wie zuvor bei 141° gefunden, und bei ganz derselben Temperatur schmolz auch diejenige Portion der Säure, welche beim Einengen der Mutterlauge gewonnen wurde, aus welcher sich die Krystalle ausgeschieden hatten. Auch durch noch einmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist¹⁾ wurde keine Veränderung des Schmelzpunktes bewirkt. Schliesslich habe ich auch noch die oben erwähnten Mutterlaugen, welche sich beim viermaligen Umkrystallisiren des Bariumsalzes gebildet hatten, gemeinschaftlich eingedampft, und auch daraus die Säure wieder abgeschieden und deren Schmelzpunkt bestimmt. Ich fand ihn in allen Fällen bei 141° .

Man wird mir zugestehen, dass die hier mitgetheilten Thatsachen mich zu dem Schlusse berechtigen, dass die Behauptung des Hrn. Fittica, nach welcher eine Nitrobenzoësäure vom Schmelzpunkt 141° als einheitliche Verbindung nicht existire, nicht wohl haltbar ist, dass sie aber im Gegentheile die von Hrn. Naumann und mir bezüglich dieser Säure gemachten Beobachtungen vollkommen bestätigen²⁾.

¹⁾ Man erhält sie auf diese Weise in kleinen, dicken, beinahe würfelartig aussehenden Täfelchen. Aus heissem Wasser schießt sie dagegen in dünnen, zarten, vierseitigen Blättchen an.

²⁾ Sehr beweisend für meine Ansicht ist auch noch das Nachstehende. Hr. H. Salkowski hat die Nitroanissäure durch Behandlung mit Ammoniak in Nitroparamidobenzoësäure übergeführt. Er hat diese dann in Nitroparadiabenzobenzoësäure verwandelt, und letztere darauf durch Kochen mit Alkohol zersetzt, wobei er Meta-

Welcher Natur übrigens die beiden von Hrn. Fittica erhaltenen Nitrobenzoësäuren von den Schmelzpunkten 125 und 175^o sind, darüber mich auszusprechen, würde ich vorläufig für vermessen halten, und zwar um so mehr, da Hr. Fittica sich selbst erst noch eine weitere Bestätigung seiner, diese Säuren betreffenden Versuche vorbehalten hat. Vielleicht aber erweise ich Hrn. Fittica einen Dienst, wenn ich ihn auf folgende Thatsache aufmerksam mache.

Ich habe nämlich neuerdings gefunden, dass beim Nitriren der Benzoësäure nach der Gerland'schen Methode¹⁾, neben Meta- und Orthonitrobenzoësäure, auch noch Paranitrobenzoësäure, obwohl nur in verhältnissmässig sehr geringer Menge, gebildet wird. Die Trennung dieser letzteren von ihren beiden Isomeren bietet durchaus keine Schwierigkeiten dar. Man versetzt das Gemisch der drei Nitrosäuren mit beiläufig der zwanzigfachen Menge Wasser, erhitzt zum Kochen und neutralisirt mit Barythydrat. Nach dem Erkalten wird von dem ausgeschiedenen metanitrobenzoësäurem Barium abfiltrirt, die die Bariumsalze der beiden andern Säuren enthaltende Mutterlauge bis fast zur Trockene verdampft, und der Rückstand dann mehrmals mit geringen Mengen Wasser ausgezogen, wodurch das vorhandene Orthonitrobenzoësäure Barium mit Leichtigkeit aufgenommen wird, während paranitrobenzoësäures Barium, natürlich noch gemengt mit metanitrobenzoësäurem Barium, ungelöst bleibt. Wird nun das Gemisch dieser beiden letzten Salze noch einmal in etwa der zwanzigfachen Menge heissem Wasser gelöst, und nach dem Erkalten und Abfiltriren des auskrystallisirten metanitrobenzoësäuren Bariums die Flüssigkeit mit Salzsäure übersättigt, so scheidet sich die Paranitrobenzoësäure sofort als weisse, krystallinische Masse ab. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser kann sie leicht von den letzten Resten der noch beigemengten beiden andern Nitrosäuren, und auch von etwa gegenwärtiger, unveränderter Benzoësäure, befreit werden, indem sie darin bei weitem schwerer löslich ist, als irgend eine dieser beiden Säuren. Auch durch Alkohol kann diese Trennung bewirkt werden.

Ich habe die so dargestellte Paranitrobenzoësäure, nach noch weiterer, sorgfältiger Reinigung, direct mit der durch Oxydation des festen Nitrotoluols erhaltenen Nitrosäure verglichen und sie in jeder Beziehung genau übereinstimmend gefunden. Beide Säuren krystallisirten in denselben länglichvierseitigen Blättchen, oder auch in kurzen, sechsseitigen, kleinen Prismen, die dieselbe Löslichkeit in Wasser zeigten, ebenso bitter schmeckten und genau bei derselben Temperatur

nitrobenzoësäure erhielt, deren Schmelzpunkt er ebenfalls bei 140^o fand. (Ann. Ch. u. Ph. 173, 61).

¹⁾ Ich habe dabei stets auf 1 Theil Benzoësäure, 2 Theile Salpeter und 3 Theile englische Schwefelsäure genommen.

(233°) schmolzen¹⁾. Ich habe auch noch die Bariumsalze beider Säuren dargestellt und auch zwischen ihnen nicht den geringsten Unterschied beobachten können. Ich erhielt sie beide in sehr kleinen, etwas gelblich gefärbten, glänzenden Prismen, welche von heissem Wasser ziemlich leicht, von kaltem aber ziemlich schwer aufgenommen wurden.

Das Bariumsalz der nach meiner Methode erhaltenen Säure habe ich der Analyse unterworfen, und es nach der Formel $(C_7H_4NO_2O_2)_2Ba + 5H_2O$ zusammengesetzt gefunden.

0.483 Gr. zwischen Fliesspapier getrocknet, verloren bei 140° = 0.078 Gr. Wasser und gaben 0.170 Gr. kohlenaures Barium.

Berechnet.		Gefunden.	
$[C_7H_4(NO_2)O_2]_2$	332	—	—
Ba	$\frac{137}{469}$	29.21	29.18
5 H ₂ O	$\frac{90}{559}$	16.10	16.15.

Das Bariumsalz der Paranitrobenzoësäure aus Nitrotoluol wurde bereits von Wilbrand und Beilstein²⁾ analysirt. Sie fanden dafür genau dieselbe Formel.

Schliesslich habe ich auch noch die von mir aus Benzoësäure dargestellte Paranitrobenzoësäure in die entsprechende Amidosäure übergeführt. Ich erhielt dieselbe in langen, in kaltem Wasser sehr schwer löslichen, weissen, glänzenden Nadeln von schwach saurem Geschmack, deren Schmelzpunkt bei 184° lag. Für die Paramidobenzoësäure aus Nitrotoluol geben Wilbrand und Beilstein 186—187° als Schmelzpunkt an. Ich erwähne noch, dass ich den Schmelzpunkt der aus der oben erwähnten, reinen Metanitrobenzoësäure dargestellten Metamidobenzoësäure, in Uebereinstimmung mit mehreren andern Chemikern, bei 172—174° gefunden habe.

¹⁾ Nach Fischer liegt der Schmelzpunkt der Paranitrobenzoësäure bei 240°, nach Mills bei 236—240°. Unter Wasser schmilzt sie bekanntlich nicht, wogegen dieses mit Ortho- und Metanitrobenzoësäure der Fall ist.

²⁾ Ann. Ch. und Ph. Bd. 128.