

177. H. Salkowski: Ueber Nitrobenzoësäure.

(Eingegangen am 1. Mai.)

Obwohl die Entdeckung einer vierten Nitrobenzoësäure durch Fittica (diese Ber. S. 252) schon von verschiedenen Seiten beleuchtet worden ist, so erlaube ich mir der Gesellschaft noch folgende Mittheilung über diesen Gegenstand zu machen, zu der ich durch die von Erlenmeyer (diese Ber. S. 393) ausgesprochene Vermuthung, dass eine gewisse Menge von Paranitrobenzoësäure beim Nitriren der Benzoësäure entstehen und sich hierdurch die Beobachtungen Fittica's erklären möchten, sowie durch die Bestätigung der Bildung von Paranitrobenzoësäure durch Griess (diese Ber. S. 528) und Ladenburg (daselbst S. 536) veranlasst bin.

Ich habe mich in der letzten Zeit vielfach mit Nitrobenzoësäure beschäftigt, nicht um die Isomerien dieser Säure zu studiren, sondern zu anderweitigen Zwecken und habe dabei einmal (bei einer vor längerer Zeit in kleinem Maassstabe ausgeführten Darstellung nach der von Griess benutzten Abänderung des Gerland'schen Verfahrens) ebenfalls eine Säure von 180° Schmelzpunkt beobachtet, die ich bei Seite legte, weil ich sie für eine Dinitrobenzoësäure hielt; bei der jetzt angestellten genaueren Untersuchung hat sie sich als ein Gemisch von Benzoësäure und Paranitrobenzoësäure erwiesen.

Die bei der erwähnten Darstellung erhaltene rohe Nitrobenzoësäure wurde mehrmals mit heissem Wasser ausgezogen und die Auszüge mit Baryt gesättigt. Aus der heissen Lösung des Barytsalzes wurden nach einander folgende Krystallisationen erhalten. Erste Krystallisation (Hauptmenge), schwerlöslich, die durch Salzsäure abgeschiedene Säure schmilzt gegen 140°. Zweite Krystallisation, hellgelbe Warzen, untermischt mit einigen braunen Nadeln. Einmal umkrystallisirt, dann durch Salzsäure gefällt. Die erhaltene Säure schmolz bei 126°. Dritte Krystallisation aus der schon stark concentrirten Mutterlauge. Einmal umkrystallisirt, dann durch Salzsäure zersetzt. Die erhaltene Säure schmolz bei 180°, sie roch beim Kochen mit Wasser nach Benzoësäure. Die Mutterlauge gab dann beim Fällen mit Salzsäure wesentlich Orthonitrobenzoësäure.

Die bei 180° schmelzende Säure wurde nun in das Barytsalz übergeführt, welches sich beim langsamen Concentriren seiner Lösung in fast farblosen Blättchen abschied (die Mutterlauge gab mit Salzsäure eine Fällung, deren reicher Gehalt an Benzoësäure sich schon durch den beim Erhitzen der Flüssigkeit auftretenden Geruch erkennen liess und durch den Schmelzpunkt des Sublimates (122°) constatirt wurde); die lufttrocknen Blättchen verloren bei 180° nichts an Gewicht und enthielten 32.9 pCt. Barium. Die durch Salzsäure daraus abgeschiedene Säure schmolz bei 192°, nach eini-ger Zeit fortgesetztem

Kochen mit Wasser zur Verflüchtigung der Benzoësäure jedoch bei 235°, nochmals aus kochendem Wasser umkrystallisirt ebenfalls bei 235°, also wie Paranitrobenzoësäure. Da das Barytsalz ganz homogen aussah und sich als wasserfrei erwies (das der Benzoësäure, sowie aller Nitrobenzoësäuren enthält Krystallwasser), bin ich geneigt, es für ein eigenthümliches Doppelsalz der Benzoësäure und Paranitrobenzoësäure zu halten (die Formel $C_6H_5CO_2 \cdot Ba \cdot CO_2C_6N_4(NO_2)$) erfordert 32.3 pCt. Barium) möchte mich jedoch noch nicht bestimmt dafür aussprechen, da mir nur eine sehr geringe Menge davon zu Gebote stand. Es wäre also möglich, dass Fittica's Säure von 179° Schmelzpunkt ein ähnliches Gemenge ist, wiewohl er freilich angeibt, aus seinem Rohprodukt alle Benzoësäure durch fortgesetztes Destilliren mit Wasser entfernt zu haben.

Was die Säure Fittica's vom Schmelzp. 125° betrifft, so hebt er allerdings hervor, dass der Schmelzpunkt bei wiederholtem Umkrystallisiren aus Wasser constant blieb, aber andererseits ist es bekannt, wie schwer es gerade bei der Metanitrobenzoësäure hält, durch blosses Umkrystallisiren auf den richtigen Schmelzpunkt zu kommen. Bei einem vor mehreren Jahren von mir angestellten Versuch mit Nitrobenzoësäure, die vermittelst Salpeter-Schwefelsäure dargestellt war, stieg der Schmelzpunkt erst nach 10maligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser auf 140 bis 141° und blieb nun constant. Wenn Fittica ferner behauptet, dass die Säure des schwerlöslichen Barytsalzes, welche nach ihm bei 125° schmilzt, bei der Reduction nicht die gewöhnliche Metaamidobenzoësäure, sondern eine neue Amidosäure vom Schmelzpunkte 154 bis 156° giebt, so habe ich dazu zu bemerken, dass ich grössere Quantitäten der aus dem schwerlöslichen Barytsalz abgeschiedenen Säure reducirt und dabei durchschnittlich 50 pCt. der theoretischen Menge an einer Amidobenzoësäure gewonnen habe, deren Schmelzpunkt gewöhnlich etwas über 172° (einmal bei 176°) lag. Berücksichtigt man die bei der Darstellung der Amidosäure unvermeidlichen Verluste, so folgt daraus, dass mindestens der grösste Theil der Nitrosäure des schwerlöslichen Barytsalzes der bei 172 bis 174° schmelzenden Amidobenzoësäure entspricht.

Ich erwähne bei dieser Gelegenheit, dass ich beim Nitriren der Orthonitrobenzoësäure nach Griess¹⁾ und Ueberführen der erhaltenen Säuren in das Barytsalz styphninsäuren Baryt von der Formel $C_6H(NO_2)_3O_2Ba + 1H_2O$ erhalten habe (ber. 34.42 Ba und 4.52 H_2O ; gef. 34.73 Ba und 4.39 H_2O). Es entstand bei dem Versuch, die zuerst erhaltene Krystallisation aus der Lösung der gemischten Barytsalze aus heissem Wasser umzukrystallisiren, wobei sich dieselbe in kleine, schön orangefarbene, selbst in siedendem Wasser fast un-

¹⁾ Diese Ber. VII, S. 1223.

lösliche Schüppchen von obiger Formel verwandelte. Die Säure dieses Salzes schmolz bei 177°.

Königsberg i. Pr., Universitätslaboratorium, den 30. April 1875.

178. E. Salkowski: Ueber das Verhalten des Sarkosins im Thierkörper.

Ich möchte mir einige Bemerkungen zu den Mittheilungen des Hrn. v. Mering erlauben, welche vielleicht geeignet sind, dieselben in etwas zu ergänzen. Zunächst hebe ich die Uebereinstimmung mit meinen Resultaten bezüglich der Bildung der Methylhydantoinensäure hervor, die mir deshalb besonders werthvoll ist, weil ich nicht verkenne, dass negativen Resultaten gegenüber positiven doch immer nur eine sehr beschränkte Beweiskraft zukommt. — Den Nachweis des unveränderten Sarkosin im Harn habe ich direct führen können, indem ich den vorher mit Bleiessig behandelten und entbleiten Harn eindampfte und fractionirte Fällungen mit Alkohol resp. Alkohol-Aether machte. Verschiedene dieser Fällungen zeigten süßen Geschmack, eine derselben war ausserdem fast frei von unorganischen Salzen; es gelang aus derselben durch Behandeln mit $\left. \begin{matrix} \text{Cu} \\ \text{H}_2 \end{matrix} \right\} \text{O}_2$ das wohlkrystallisirte Sarkosinkupfer darzustellen.

0.252 Grm. gab in H_2O gelöst und mit einem Tropfen HCl versetzt u. s. w. 0.0738 $\text{Cu}_2\text{S} = 23.49$ pCt. Die Formel $\text{C}_3\text{H}_6\text{CuNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ erfordert 23.02 pCt.

Aus dem Filtrat krystallisirte nach Entfernung von HCl durch Ag_2O u. s. w. beim Einengen sofort Sarkosin aus, das durch den süßen Geschmack und Sublimation festgestellt wurde. Später habe ich noch mehr von der Verbindung erhalten, — weitere Bestimmungen schienen mir überflüssig. — Ich stimme also mit den HH. Baumann und v. Mering überein, dass das Sarkosin unverändert ausgeschieden wird; — etwas anders stellte ich mich aber zu der Frage, wie gross der Antheil des unverändert ausgeschiedenen Sarkosin sei. Ausser der unveränderten Ausscheidung und der Ausscheidung als Methylhydantoinensäure waren als weitere Möglichkeiten noch in Betracht zu ziehen: die Bildung von Methylhydantoin und von Methylharnstoff, analog der Bildung von Harnstoff aus Glycocoll. Ich bin der Ansicht, dass ein nicht unerheblicher Theil des Sarkosin als Methylharnstoff austritt. Dieselbe stützt sich vor Allem auf das Resultat der Harnstoffbestimmung nach der Bunsen'schen Methode: nach dieser erhielt ich nämlich in dem Fütterungsharn fast $1\frac{1}{2} \times$ soviel Harnstoff, wie in dem Harn der vorbergehenden Normalperiode (ich bemerke dabei, dass die Menge des vom Stoffwechsel herrührenden Harnstoffs