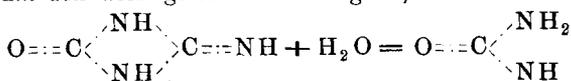


stitution, welche dem bis jetzt bekannten Verhalten derselben in der That den wichtigsten Ausdruck giebt, annimmt:



Wir haben mit dieser Reaction einen weiteren Analogiefall für den Uebergang des Cyanamids in Harnstoff und des Dicyandiamids in Dicyandiamidin, der unsere Kenntniss von den Beziehungen des Cyanamids und seiner Derivate zum Harnstoff und dessen Abkömmlingen in interessanter Weise ergänzt.

Ueber die Amidodicyansäure, die nach einigen andern Seiten ein bemerkenswerthes Verhalten zeigt, werde ich demnächst weiter berichten.

202. F. Fittica: Ueber die vierte Nitrobenzoësäure.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Marburg.)

(Eingegangen am 18. Mai; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Seit meiner Veröffentlichung auf Seite 252 dieser Berichte sind Stimmen laut geworden, welche theils gegen die Interpretation der dort erwähnten Beobachtungen, theils gegen diese selbst sich richteten. Ohne dieselben würde ich nicht Gelegenheit nehmen, die Resultate der Versuche, welche ich zur Bestätigung meiner Arbeiten unternahm, schon jetzt und an dieser Stelle niederzulegen.

Die Mononitrobenzoësäure vom Schmp. 178° habe ich zunächst in etwas grösserer Menge darzustellen versucht. Es gelingt dies, wenn man die Verhältnisse von Benzoësäure, Salpeter und Schwefelsäure nimmt, wie früher von mir angegeben ist und dafür sorgt, dass das Eintragen des feingepulverten Gemisches von Salpeter und Benzoësäure in die Schwefelsäure rasch genug geschieht, damit die sich erwärmende Masse nicht erstarren kann. Es entweichen einige rothe Dämpfe; zuletzt wird bis zum Schmelzen erhitzt. Verfährt man nicht auf diese Weise, so entsteht zugleich eine gewisse Menge Orthonitrobenzoësäure, von welcher die neue Säure, die fast die gleiche Löslichkeit in Wasser wie jene besitzt, schwierig getrennt werden kann. Man scheidet, wie früher angegeben, mittelst der Bariumsalze die Säure, deren Schmelzpunkt ich früher bei 125° fand, die aber nach meinen neueren Versuchen bei 127° schmilzt, ab. Da ich bemerkt habe, dass die unzersetzte Benzoësäure der neuen Substanz hartnäckig anhängt, so dass durch Destillation mit Wasserdampf die erstere nicht immer entfernt werden kann, so habe ich das aus dem leicht löslichen Bariumsalz frei gemachte Gemisch von Benzoësäure und Nitrobenzoësäure in die Calciumverbindung übergeführt. Die Calciumsalze dieser beiden Säuren krystallisiren in sternförmig vereinigten

Nadeln, welche bei der Benzoëssäure vielleicht nur durch ihre Stärke hervortreten; das nitrobenzoësaure Salz ist etwas schwieriger löslich in Wasser als die benzoësaure Verbindung und nur dann, wenn wenig Benzoëssäure zugegen ist, gewinnt man eine reine Krystallisation. Um noch ganz sicher zu gehen, dass kein paranitrobenzoësaures Salz mit unterlief, habe ich mich, ehe ich die Darstellung der Calciumsalze bewirkte, genau, um die Parasäure zu entfernen, an die Vorschrift von Griess¹⁾ gehalten. Aus der kleinen Menge Rückstand, die ich dabei erhielt, hoffe ich demnächst die letztere Säure zu gewinnen. Bezüglich des Schmelzpunktes und der Löslichkeit in Wasser fand ich meine früheren Angaben über die vierte Nitrobenzoëssäure bestätigt. Verbrennung und Stickstoffbestimmung gaben gute Zahlen für Mononitrobenzoëssäure. Ihr Calciumsalz ist oben beschrieben, das Bariumsalz ist seiner Löslichkeit wegen schwierig krystallinisch zu erhalten.

Meine Vermuthung, dass die neue Substanz bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure die gewöhnliche Metaamidobenzoëssäure geben würde, hat sich nicht bestätigt, wie denn überhaupt durch die neueren Mittheilungen von Erlenmeyer, Griess, Ladenburg, Hübner die Existenz der bei 142° schmelzenden Mononitrobenzoëssäure ausser Zweifel gesetzt ist. Nach einer, wie es scheint sehr merkwürdigen Reaction, deren Einzelverlauf ich demnächst zu constatiren beabsichtige, entsteht bei der Reduction der neuen Nitrobenzoëssäure ein Körper, welcher mit Basen, sowie mit Salzsäure Verbindungen eingeht, und demzufolge sich wie eine Amidosäure verhält. Sie liefert, wie schon früher erwähnt, eine Zinnverbindung, welche Chlor enthält, aus heissem Wasser in schönen, seidenglänzenden Nadeln krystallisirt und bei 123° schmilzt. Scheidet man das Zinn mit kohlenurem Natrium aus säuert mit Essigsäure an und lässt langsam erkalten, so schießt aus der wasserhellen Lösung der neue Körper in grossen, prachtvoll zu Büscheln vereinigten Blättern an. Er zeigt den Schmelzpunkt bei 125° und ist in heissem Wasser, sowie in Alkohol leicht löslich, schwierig dagegen in kaltem Wasser. Zwei Verbrennungen zufolge, von welchen die eine durch mich, die andere durch Hrn. Hartwig im hiesigen Laboratorium ausgeführt wurde, sowie nach einer Stickstoffbestimmung (I, C = 72.01; H = 6.23. II, C = 72.03; H = 6.40. III, N = 13.52.) hat dieser Körper die empirische Zusammensetzung $C_{12}H_{12}N_2O$. Es ist verständlich, dass ich es einstweilen unterlasse, über seine rationale Zusammensetzung zu speculiren, da ich die Versuche mit demselben fortzusetzen gedenke.

Weil ich keine Berechtigung mehr habe, an die Existenz der Metanitrobenzoëssäure (142°) zu zweifeln, so gedenke ich diese demnächst darzustellen, um Vergleiche auszuführen und zu untersuchen,

1) Diese Berichte VIII, S. 528.

unter welchen besonderen Umständen die Säure von 127° Schmp. entsteht. Das Bariumsalz der letzteren krystallisirt in grossen, glänzenden Blättchen und die Eigenschaften der aus ihr entstehenden Amidosäure, welche ich früher anführte und die sich nicht allein auf ihren Schmelzpunkt beziehen, halte ich einstweilen aufrecht.

Gegen die vielen mir gewordenen Reklamationen und Angriffe glaube ich nur wenig zu bemerken zu sollen. Mit Ausnahme von Griess scheinen sich die anderen Chemiker nicht daran haben stören wollen, dass ich mir die Revision meiner Arbeiten vorbehalten habe. Ich hoffe, dass noch von verschiedenen Seiten meine Körper einer practischen Kritik unterworfen werden, weil nichts erwünschter ist, als Licht und Wahrheit, wobei ich aber das leidenschaftslose Arbeiten empfehlen möchte. Wenn ein älterer, bewährter Forscher, wie Ladenburg, auch die Beobachtungen eines Jüngeren gerechter Weise in Zweifel ziehen kann, so scheint mir doch die Leichtigkeit, mit welcher er meine Arbeiten „berichtigt,“ nicht eben beweisend zu sein. Ich kann nur versichern, dass die beiden Körper von 127° resp. 178 Schmp., in ihren Eigenschaften und Salzen characteristisch genug von einander unterschieden, existiren, und dass sie die empirische Zusammensetzung der Mononitrobenzoësäure besitzen, mag man nun über ihre rationelle Constitution, welche ich noch aufzuklären hoffe, denken, wie man will.

203. Hans Hassenpflug: Ueber die Oxydation des Nitrobenzols.

(Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Marburg.)

(Eingegangen am 18. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Auf Anregen des verstorbenen Prof. Carius unternahm ich es, das Nitrobenzol einem Oxydationsgemisch von Braunstein und Schwefelsäure zu unterwerfen. Ich erhielt dabei relativ am reichlichsten einen Körper, dem ich bis jetzt fast ausschliesslich meine Aufmerksamkeit widmete. Derselbe bildet mit Alkalien leicht lösliche Salze und treibt die Kohlensäure aus ihren Alkaliverbindungen aus. Nach zwei Kohlenstoff- und Wasserstoff-, sowie zwei Stickstoffbestimmungen besitzt er die procentische Zusammensetzung der Mononitrobenzoësäure. Der Krystallform (grosse schillernde Blätter) und ihrer Löslichkeit in Wasser zufolge scheint aber die neue Substanz mit keiner der bekannten Mononitrobenzoësäuren identisch zu sein, obwohl ihr Schmelzpunkt (234°) demjenigen der Paranitrobenzoësäure (240°) sehr nahe kommt. Sie schwärzt sich beim Schmelzen. Die Untersuchung derselben, sowie diejenige der weiteren bei der Oxydation des Nitrobenzols entstehenden Produkte setze ich fort.