

Ich gebe diese unvollständigen Beobachtungen, weil ich in der vorhergehenden Mittheilung gezwungen war den Gegenstand zu berühren, und ich glaube auf die Zersetzbarkeit des Aethylacetesters als eines vielleicht manchmal mit Vortheil zu Darstellung von Erstern und Estersäuren und zum Studium von Isomerien solcher brauchbaren Mittels aufmerksam machen zu dürfen und bemerke noch, dass ich beabsichtige, auch Alkohole und Phenole auf diesen Körper einwirken zu lassen.

213. E. Frhr. v. Bibra: Geschwärztes Chlorsilber und Silberchlorür.

Bei einer grösseren Reihe von Untersuchungen über verschiedene Silberverbindungen bin ich, in Bezug auf das durch Belichten geschwärzte Chlorsilber, zu dem Schlussresultate gekommen, dass dasselbe nicht als Silberchlorür betrachtet werden darf. Bei der Analyse von Silberchlorür dagegen, dargestellt durch Behandlung von citronensaurem Silberoxydul mit Salzsäure, fand ich, im Mittel von 15 gut stimmenden Versuchen:

	Gefunden.	Berechnet.
AgCl	80.22	79.95
Ag	19.78	20.05,

was, wie ich glaube, ungezwungen zu der Formel führt: $\text{Ag}_4 \text{Cl}_3$.

Ausführlich wird die Arbeit an einem anderen Orte besprochen werden.

214. F. Fittica: Ueber die Nitrobenzoësäure vom Schmelzpunkte 127° und Berichtigung über die so betitelt fünfte Dinitrobenzoësäure.

(Aus dem chemischen Institut der Universität Marburg.)

(Eingegangen am 25. Mai.)

In meiner vorigen Mittheilung habe ich die weiteren Versuche über die vierte Mononitrobenzoësäure kurz beschrieben. Neuerdings erhielt ich nun auch den als Metanitrobenzoësäure gekannten Körper aus einem Gemisch, das neben diesem Letzteren noch die „vierte“ Nitrosäure enthielt und welches bei etwas höherer Temperatur entstanden war, als das früher von mir erwähnte ($138-141^\circ$ Schmp.). Aus dem schwerlöslichen Theil der Bariumsalze desselben wurde eine Nitrobenzoësäure abgeschieden, die genau bei 140° schmolz und einen mehr herben, als bitteren Geschmack besass. Die daraus gewonnene Amidosäure zeigte den Schmelzpunkt bei 174° , war in kaltem Wasser schwierig, in Alkohol und heissem Wasser leicht löslich, ganz nach

den Angaben von Hübner und Biedermann, und gab ein Zinndoppelsalz, aus weissen, kleinen Nadeln bestehend, welche bei höherer Temperatur als 250° unter Bräunung schmolzen und in Wasser, Alkohol und heisser Salzsäure leicht löslich waren.

Obgleich nun durch die kürzlichen Publikationen von Griess, Erlenmeyer, Ladenburg, Hübner schon die bei 141° schmelzende Metanitrobenzoësäure als einheitliche Substanz reclamirt worden ist, so habe ich doch diese meine Beobachtung zu veröffentlichen nicht unterlassen wollen, aus zweierlei Gründen. Erstens, weil ich es lebhaft bedauere, den oben genannten ausgezeichneten Forschern gegenüber vielleicht zu eifertig in meinen Schlüssen gewesen zu sein, zweitens aber, weil dadurch die Existenz der bei 127° schmelzenden Säure gesicherter erscheint. Ich habe begreiflicher Weise vergleichende Untersuchungen dieser beiden Körper angestellt, welche ich unter Anderem demnächst in den Annalen ausführlich niederzulegen gedenke, wovon ich aber hier kurz das Folgende anführe.

Diejenige, der Nitrosäure von 127° zugehörnde Amidosaure ist sehr unterschiedlich von der Metaamidobenzoësäure, obwohl sie dieselbe procentische Zusammensetzung, wie diese, besitzt. Weil sie so sehr leicht in Wasser, Alkohol und Aether sich löst und durch kochendes Wasser zersetzt wird, ist sie sehr schwer rein darzustellen und führe ich auch daher hier an, dass von mehreren Analysen nur zwei ziemlich gute Resultate für die Formel $C_6H_4 \begin{matrix} \{NH_2 \\ \{COOH \end{matrix}$ gegeben haben. Diese Amidosaure zeigt in ziemlich reinem Zustande den Schmelzpunkt bei 154° , wie früher von mir notirt, und entsteht unter heftiger Reaction beim Erwärmen der entsprechenden Nitrosäure mit Zinn und Salzsäure. Aus Alkohol krystallisirt sie in blumenkohlartigen, röthlichbräunlichen Massen, aus Wasser in mikroskopischen, gelbbraunlichen Nadeln. Von der Metaamidobenzoësäure ist sie ausserdem noch scharf durch ihr Zinndoppelsalz unterschieden, welches in gelblichen Nadeln krystallisirt, leicht in Wasser, Alkohol und heisser Salzsäure löslich ist und bei 143° schmilzt, während das entsprechende Salz der Metaamidobenzoësäure sich wie oben angegeben verhält. Der Aethyläther der Letzteren ist von V. Meyer und O. Stüber mit dem Schmelzpunkte $40^{\circ}.5$ angegeben. Ich fand kürzlich 39° bei dem Aether meiner neuen Säure, doch mache ich darauf aufmerksam, dass frühere Angaben von Kopp¹⁾ und Chancel²⁾ den Schmelzpunkt des Aethers der gewöhnlichen Nitrobenzoësäure zu 47° resp. 42° angeben.

Nach Obigem darf ich nun wohl mit einiger Sicherheit behaupten,

¹⁾ Jahresb. 1848, 737.

²⁾ Jahresb. 1849, 327.

dass noch eine fünfte Mononitrobenzoësäure existirt, welche aber schon längst und zwar von Allen die erste erhalten worden ist. (Mulder, Willbrandt und Beilstein, Mills.) Am leichtesten entsteht sie neben etwas Orthosäure dadurch, dass man in ein kalt gehaltenes Gemisch von 2 Thl. conc. gelblicher Salpetersäure und 2 Thl. Schwefelsäure 1 Thl. gepulverte Benzoësäure einträgt, welches ohne Entbindung rother Dämpfe vor sich geht.

Gegen die Beobachtung von H. Salkowski¹⁾ bemerke ich nur, dass, wenn eine Säure vom niedrigeren Schmelzpunkte nach zehnmaligem Umkrystallisiren denselben bedeutend erhöht, mindestens die Frage aufgeworfen werden darf, ob nun diese beiden Säuren noch identisch sind. Meinen, sowie den früheren Beobachtungen zufolge scheint wirklich die eine Säure in die andere (mit anderen Eigenschaften) durch höhere Temperatur übergeführt werden zu können, und werde ich die Versuche nach dieser Richtung hin noch weiter ausdehnen.

Obleich zu theoretischen Schlussfolgerungen obige Thatsachen noch nicht völlig berechtigen mögen, so erlaube ich mir doch der Ansicht von Erlenmeyer zu entgegnen, dass nicht einzusehen ist, warum denn die neuen Säuren, wenn sie Combinationen zweier oder mehrerer bekannter Nitrobenzoësäuren sind, nicht bei ihrer Reduction in zwei oder mehrere Amidosäuren zerfallen. Bei der Nitrobenzoësäure von 178° ein Doppelmolekül annehmen zu müssen, scheint mir einstweilen mehr als wahrscheinlich, aber in Betreff der Säure von 127° ist diese Annahme vielleicht nicht zutreffend.

Ich bedaure, eine Berichtigung über die „fünfte Dinitrobenzoësäure“ machen zu müssen. Die merkwürdig genau mit Dinitrobenzoësäure stimmende Kohlenstoffwasserstoffbestimmung hat mich zu einer Voreiligkeit verleitet. Wie VIII, S. 256 dieser Berichte angegeben ist, entsteht die Substanz aus Orthonitrotoluol durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure. Es ergab nun kürzlich die Stickstoffbestimmung gute Resultate für Mononitrophtalsäure. Weil aber der Kohlenstoffgehalt dieser letzteren ca. 5 pCt. höher ist, als derjenige der Dinitrobenzoësäure, so war offenbar meine Substanz noch nicht rein. Die Möglichkeit der Entstehung einer Nitrophtalsäure aus Nitrotoluol konnte mir natürlich kaum in den Sinn kommen, obwohl Carius aus Benzol Benzoësäure und Hr. Hassenpflug im hiesigen Laboratorium kürzlich aus Nitrobenzol eine Nitrobenzoësäure gewann, welche, beiläufig gesagt, eine „sechste“ zu werden verspricht. Jedenfalls werde ich demnächst grössere Mengen Orthonitrotoluol oxydiren und reservire mir diese Untersuchungen hiermit, welche die Constitution der fraglichen Säure hoffentlich aufklären werden.

¹⁾ Diese Ber. VIII, S. 637.