

## Mittheilungen.

### 250. A. Ladenburg: Ueber isomere Bisubstitutionsderivate des Benzols.

(Eingegangen am 20. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Die verschiedenen Abhandlungen, welche seit meiner letzten Mittheilung (S. 535) über diesen Gegenstand erschienen sind haben im Ganzen meinen damaligen Standpunkt gerechtfertigt. Sowohl Hlasiwetz als Limpricht haben ihre Angaben bezüglich eines vierten isomeren Bisubstitutionsderivats des Benzols dahin berichtet, dass sie dieses mit einem der früheren drei identisch erklären. Hlasiwetz macht dabei die auffallende Bemerkung, dass meine Vermuthung, die Pyrogentisinsäure sei identisch mit Hydrochinon sehr nahe gelegen habe — auffallend deshalb, weil ich dann nicht begreife, warum sie Hlasiwetz in seiner ausführlichen Abhandlung über diesen Körper nicht aussprach, warum er dort nur dem Interesse Ausdruck gab, welches die Entdeckung eines vierten Dioxybenzols besitze.

Fittica hält dagegen einen Theil seiner früheren Behauptungen aufrecht und fügt diesen neue hinzu. Er spricht jetzt nicht mehr von 4, sondern von 6 isomeren Nitrobenzoëssäuren, dabei nimmt er Gelegenheit, „die Leichtigkeit mit der ich seine Arbeit berichtet habe als nicht beweisend“ anzuführen und den Chemikern, die sich mit diesem Gegenstand beschäftigen, ein leidenschaftsloses Arbeiten anzurathen. Gerade dies aber veranlasst mich hier Einiges zu erwidern. Ich werde weiter unten zeigen, dass die „Leichtigkeit“ meiner Berichtigung wenigstens keine oberflächliche war, hier aber möchte ich zunächst Hrn. Fittica anheim geben, ob es für ihn nicht angemessener wäre, ehe er Anderen so weiße Rathschläge ertheilt, seine eigenen Publicationen so einzurichten, dass er nicht nach wenigen Wochen genöthigt ist, einen Theil davon zurückzunehmen, er wird sonst auch nicht von uns verlangen können, dass wir seinen Mittheilungen irgend welches Vertrauen schenken.

Schon jetzt hat nämlich Fittica drei früher ausgesprochene Angaben berichtet.

1. Er giebt jetzt die bestrittene Existenz der bei  $141^{\circ}$  schmelzenden Nitrobenzoëssäure zu und widerlegt damit auch seine frühere Angabe, wonach diese Säure sich spalten lasse in eine bei  $127^{\circ}$ , und eine bei  $178^{\circ}$  schmelzende Nitrobenzoëssäure.

2. Die bei  $178^{\circ}$  schmelzende Nitrobenzoëssäure liefert bei der Reduction nicht eine Amidbenzoëssäure, welche ihm Anfangs mit Mctamidobenzoëssäure identisch erschien, sondern einen Körper von der Formel  $C_{12}H_{12}N_2O$

3. Die „fünfte Dinitrobenzoesäure“ aus Orthonitrotoluol erscheint Fittica jetzt als Nitrophtalsäure.

Meine Behauptung, dass eine bei  $178^{\circ}$  schmelzende Nitrobenzoesäure nicht existire, ist zwar heute schon durch Fittica selbst gerechtfertigt (da dieselbe sonst durch Reduction eine Amidobenzoësäure liefern müsste) allein da Fittica jetzt schon wieder eine neue bei  $127^{\circ}$  schmelzende Nitrobenzoësäure gefunden haben will, so möchte ich doch einige Einzelheiten über meine Versuche veröffentlichen, welche wie ich glaube zur Genüge beweisen, dass bei der Nitrirung der Benzoësäure nur die 3 bekannten Nitrobenzoësäuren auftreten.

Ich habe verschiedene Portionen von Benzoësäure nitrirt und zwar sowohl nach Ernst (1 Theil Benzoësäure, 2 Theile Salpeter- und 3 Theile Schwefelsäure) als auch nach Gerland, (1 Theil Benzoësäure, 2 Theile Salpeter- und 2 Theile Schwefelsäure) da auch Fittica nach beiden Methoden gearbeitet zu haben scheint. Bei allen Operationen habe ich im Wesentlichen dieselben Resultate erzielt, bei einer derselben, nach der ersten Methode ausgeführt, wurde jedoch so gearbeitet, dass keine Mutterlauge vernachlässigt wurde und ich daher über Alles, was bei der Reaction entstand, Kenntniss erhielt. Ich lasse kurz die Resultate folgen.

Die rohe nitrirte Säure schmolz bei  $110-115^{\circ}$ , sie wurde in Barytsalz verwandelt und dieses umkrystallisirt. Die Krystalle *a* wurden von der Mutterlauge *b* getrennt. Ein Theil von *a* wurde in Säure verwandelt, welche bei  $138-140^{\circ}$  schmolz, dann wurde *a* von Neuem umkrystallisirt, wobei ein Theil *c* zurückgelassen wurde. Die gewonnenen Krystalle *d* wurden von Mutterlauge *e* getrennt und *d* in Säure verwandelt, die bei  $141.5^{\circ}$  schmolz, welcher Schmelzpunkt sich bei weiterer Krystallisation nicht mehr änderte (reine Metanitrobenzoësäure). *c* wurde nun auch in Säure verwandelt, deren Schmelzpunkt zu  $141.5^{\circ}$  gefunden wurde, die Säure wurde von Neuem in Barytsalz übergeführt und dieses durch Krystallisation in einen schwer löslichen Theil und eine Mutterlauge geschieden. Letztere gab selbst nach starkem Abdampfen keinen Niederschlag mehr mit HCl, der erstere aber lieferte eine Säure, die wieder bei  $141.5^{\circ}$  schmolz (reine Metanitrobenzoësäure). (Beweis dass dieselbe nicht in zwei Säuren spaltbar ist.)<sup>1)</sup>

Mutterlauge *e* wurde nach starkem Eindampfen und Erkalten von dem auskrystallisirten Barytsalz *f* getrennt. Die Mutterlauge in Säure verwandelt gab ein Produkt, welches 5mal umkrystallisirt wurde und dabei folgende Schmelzpunkte zeigte: I.  $164-180^{\circ}$ , II.  $218^{\circ}$ . III.  $227-231^{\circ}$ , IV.  $228-231^{\circ}$ , V.  $229-232^{\circ}$ . (Nicht ganz reine

<sup>1)</sup> Fittica behauptet aus dem schwerlöslichen Barytsalz die bei  $127^{\circ}$  schmelzende Säure erhalten zu haben, während er die bei  $140^{\circ}$  schmelzende, die in sehr grosser Menge entsteht, Anfangs übersah.

Paranitrobenzoësäure, die wegen Mangel an Material nicht weiter gereinigt werden konnte). Aus den Mutterlaugen dieser Krystallisationen konnte nichts gewonnen werden. Aus dem Bariumsals *f* wurde die Säure abgeschieden, die bei 138—140° schmolz und selbst nach wiederholter Krystallisation diesen Schmelzpunkt nicht veränderte, sie wurde von Neuem in Barytsalz verwandelt und auch hier die Krystalle von der Mutterlauge getrennt, doch liessen sich aus letzterer nur Spuren von Säure gewinnen, die nicht weiter untersucht werden konnte. Die Krystalle jedoch gaben eine Säure, die nach der ersten Krystallisation bei 137—141°, bei der zweiten bei 138—141° schmolz. (Fast reine Orthonitrobenzoësäure die leicht an ihrem süssen Geschmack erkannt wurde.) Die Mutterlaugen dieser Krystallisationen konnten nicht weiter verarbeitet werden.

Die Mutterlauge *b* wurde nach starkem Eindampfen durch HCl zerlegt und lieferte dabei eine bei 127—132° schmelzende Säure. Diese wurde abermals in Barytsalz verwandelt und auch diesmal die Krystalle *g* von der Mutterlauge getrennt. Die letztere lieferte eine Säure, die 5 mal umkrystallisirt, und jedesmal auf den Schmelzpunkt untersucht, folgende Zahlen gab I. 125—170°, II. 220—225°, III. 226—228°, IV. 228—230°, V. 228—230°. (Fast reine Paranitrobenzoësäure.) Die Krystalle *g* lieferten eine Säure, die bei zwei aufeinanderfolgenden Krystallisationen die Schmelzpunkte 132—135° zeigte und deshalb abermals in Barytsalz verwandelt wurde, das sich sehr leicht in Wasser löste. Nach Abscheidung eines unbedeutenden schwerlöslichen Theils wurde es zerlegt und gab eine Säure, die nach einer Krystallisation den Schmelzpunkt 137—140° und den süssen Geschmack der Orthonitrobenzoësäure besass.

Ich will noch hinzufügen, dass ich mir bei grösseren Operationen sowohl Para- als Orthonitrobenzoësäure, wenn auch in kleiner Menge, doch in reinem Zustande verschaffen konnte.

Was schliesslich die sechste Nitrobenzoësäure von Fittica betrifft, so wird dieselbe von Hassenpflug wohl bereits als Paranitrobenzoësäure erkannt sein.

## 251. Otto N. Witt: Ueber Diphenylnitrosamin.

(Erste Mittheilung).

(Eingegangen am 20. Juni; verles. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Durch resultatlose Versuche über die Einwirkung des Aethylnitrits auf Acetylverbindungen chlorirter Aniline ward ich veranlasst, auch andere secundäre Amine der Einwirkung dieses Reagens zu unterwerfen. Aus dem Verlaufe dieser Untersuchungen erlaube ich