

Eine theilweise Zerstörung des Aethers kann in diesem Fall nur befürchtet werden, wenn in Folge der Anwendung sehr schlechten Cyankaliums oder eines unnöthigen Ueberschusses von letzterem die Flüssigkeit sehr stark alkalisch wird. Aber selbst dieser Schädlichkeit lässt sich steuern, wenn man die Flüssigkeit vor der Destillation mit Wasser annähernd neutralisirt. Dass nun Wasser den Aether bei längerer (d. h. Tage und Wochen langer) Berührung merklich zersetzt, ist richtig; dass indess kaltes Wasser den Aether so erheblich lösen soll, dass man ihn möglichst schnell davon trennen muss, kann ich durch meine Beobachtungen nicht bestätigen. Im Gegentheil wird der Aether, wie ich früher schon angegeben habe, besonders vortheilhaft (wenn auch vielleicht mit geringem Verlust) durch Destillation mit Wasser gereinigt.

Was nun endlich die Darstellung der freien Dichloressigsäure aus ihrem Aether betrifft, so möchte ich gegenüber der von Cech und Schwebel gemachten Mittheilung bei dieser Gelegenheit darauf hinweisen, dass ich vor einiger Zeit (IX, 1212) in Gemeinschaft mit F. Oppenheim eine Methode zur Darstellung dieser Verbindung mitgetheilt habe, welche sehr zufriedenstellende Resultate giebt. Wir erhielten u. a. aus 29 Gr. dichloressigsäurem Kalium 21 Gr. wasserfreie Dichloressigsäure, so dass also diese Methode vor den bis jetzt bekannten den Vorzug verdienen dürfte.

124. H. Hübner und K. Buchka: Ueber Phenoxylsäure.

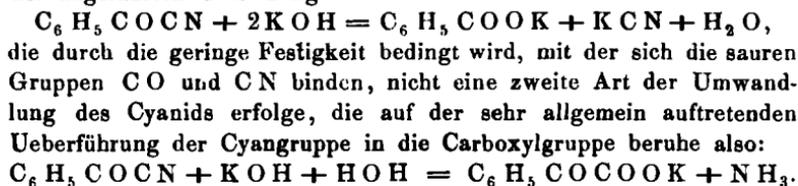
(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 17. März.)

Im Jahrgang 1876, S. 680 der Nachrichten von der kgl. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, haben wir eine Untersuchung über eine Säure aus Cyanbenzoyl veröffentlicht. Mit einer Mittheilung über diese von uns Phenoxylsäure genannte Verbindung in diesen Berichten haben wir gezögert, um über dieselbe nach ihrer vollständigen Untersuchung, im Zusammenhang berichten zu können. Da aber der eine von uns durch eine Verwundung der Hand am Arbeiten verhindert ist und wir kürzlich von befreundeter Seite hörten, dass auch andere Chemiker dieser Säure auf der Spur sind, theilen wir unsere bereits weiter vorgeschrittene Arbeit kurz hier mit.

Das zuerst von Wöhler und Liebig dargestellte Benzoylcyanid C_6H_5COCN zerfällt, wie diese Forscher nachwiesen, bei der Behandlung mit Wasser oder leichter bei Erwärmung mit wässrigen Lösungen von Alkalien oder Säuren in Benzoësäure und Cyanwasserstoff, oder Alkalibenzoat und Cyanmetall.

Strecker wiederholte diese Versuche um zu prüfen, ob neben der angeführten Umsetzung:



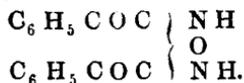
Es fragte sich also, ob hier wie in der Oxalsäure oder der zuerst von Wöhler und Liebig beobachteten Mesoxalsäure, Kohlenoxyd mit einer Carboxylgruppe vereint bleiben könne.

Strecker wollte es nicht gelingen die Säure $\text{C}_6\text{H}_5\text{.COCOOH}$ aufzufinden.

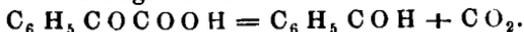
Wir haben schön krystallisirtes, bei 32—33° schmelzendes Benzoylcyanid in zugeschmolzenen Röhren mit Eisessig, der mit trockenem Salzsäuregas gesättigt worden war, 2—3 Stunden lang auf 140° erhitzt.

Es bildeten sich dann einige Salmiakkrystalle und aus der von diesen abgegossenen gelben Flüssigkeit wurde durch Wasser eine tiefgelbe, stickstoffhaltige Masse gefällt, die selbst bei sehr starker Vergrößerung nicht krystallisirt erscheint.

Die mit Wasser gewaschene, gelbbraune Verbindung konnte leicht in Alkohol oder Essigsäure gelöst werden und schied sich aus diesen Lösungen in sehr kleinen, wie es scheint, gelben Krystallanhäufungen aus. Diese Verbindung ist nach unseren Analysen



Durch kochendes Wasser wird diese gelbe Verbindung nur sehr langsam verändert, wässrige Lösungen der Alkalien oder Salzsäure wandeln dieselbe schneller in eine Säure um, die in farblosen Nadeln krystallisirt und nach einer vorläufigen, aber mit Säuremengen verschiedener Darstellungen wiederholten Prüfung, bei 111° zu schmelzen scheint. Diese Säure scheint in Wasser leichter löslich zu sein als Benzoësäure und ist im Gegensatz zu dieser letztgenannten Säure nicht oder kaum mit Wasserdampf flüchtig. Bei der Darstellung der neuen Säure bemerkt man stets den Geruch nach Benzoylwasserstoff, sie scheint daher in folgender Art zu zerfallen:

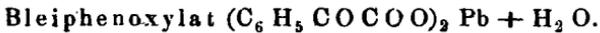


Das in farblosen Tafeln krystallisirende Bariumsalz



ist, wie es scheint, weniger löslich wie Bariumbenzoat und giebt bei 150° kein Krystallwasser ab, sondern bleibt ganz unverändert, wie

dies die sehr genau stimmende Analyse zeigte. Bariumbenzoat verliert bekanntlich bei 110° schon zwei Moleküle Krystallwasser. Das Bariumphenoxylat giebt mit Bleiacetat:



Dies Salz bildet einen aus höchst kleinen Nadeln bestehenden weissen Niederschlag, der bei 160° Wasser abgiebt.

Eine ausführliche Untersuchung der Säure hoffen wir in nächster Zeit folgen lassen zu können.

Göttingen, 15. März 1877.

125. F. Fittica: Ueber Nitrobenzoessäuren.

(Eingegangen am 14. März.)

Im folgenden theile ich die letzten Ergebnisse meiner jetzt zum definitiven Abschluss gekommenen Untersuchung über die vier isomeren Nitrobenzoessäuren mit, deren Existenz ich bereits im Jahre 1875 darthat und die ich seitdem durch sorgfältige Wiederholung sowie Ausdehnung meiner Versuche bestätigen konnte.

1) Ich habe zunächst, nach vielen vergeblichen Versuchen, auf directem Wege durch Einhalten gewisser Reactionsbedingungen aus der Benzoessäure die bei 127° schmelzende Nitrobenzoessäure zu erhalten, dieselbe endlich nach folgender zuverlässigen Methode auf indirectem Wege gewonnen. Durch Einwirkung von Aethylnitrat auf eine ätherische Lösung von Benzoessäure bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure nach der unten zu gebenden Vorschrift¹⁾ wird anfangs eine Masse bereitet, aus welcher man mittelst Eingiessen in Wasser Abheben der an der Oberfläche sich ansammelnden ätherischen Schicht, Entfernung des Aethers von der letzteren und Ausziehen des so gewonnenen Rückstandes durch kohlen-saures Natron ein Oel von einer alkalischen Flüssigkeit scheidet. Diese letztere zersetzt man mit Salzsäure in der Wärme, krystallisirt die beim Erkalten ausfallende Masse mit Hülfe von Thierkohle um und verwandelt sie durch kohlen-saures Barium in ein Bariumsalz. Dieses besteht zum grössten Theile aus benzoësäurem und zum übrigen aus nitrobenzoësäurem Salz der Säure von 127° Schmelzpunkt. Um dieselbe rein zu gewinnen, verfährt man so, dass man die aus der heissen Auflösung des Salzgemisches, wie man sie durch Sättigung der Rohmasse in der Hitze und Filtration erhält, beim Erkalten abgeschiedenen Krystalle so lange mit kaltem Wasser abwäscht, bis eine Probe der ablaufenden Flüssigkeit durch Zusatz von Salzsäure keine, von Schwefelsäure nur eine fast unmerk-

¹⁾ Siehe auch diese Berichte IX. 794.