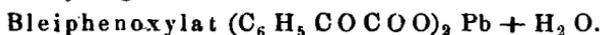


dies die sehr genau stimmende Analyse zeigte. Bariumbenzoat verliert bekanntlich bei 110° schon zwei Moleküle Krystallwasser. Das Bariumphenoxylat giebt mit Bleiacetat:



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.

liche Abscheidung kundgiebt. Dadurch wird das benzoësaure Barium, welches schon in kaltem Wasser leicht löslich ist, vollständig entfernt und das in kaltem Wasser fast unlösliche nitrobenzoësaure Barium fast sämmtlich zurückgehalten. Letzteres zeigt gelbliche Nadeln oder Blättchen und krystallisirt wie das metanitrobenzoësaure Barium mit 4 Mol. Krystallwasser.

1) 0.8085 lufttrockene Substanz verloren nach vierstündigem Trocknen bei 140—150° 0.1085 H₂O = 13.4 pCt. H₂O.

2) 0.700 wasserfreie Substanz gaben 0.3558 BaSO₄ = 29.89 pCt. Ba.

3) 0.2586 wasserfreie Substanz gaben 0.1290 BaSO₄ = 29.33 pCt. Ba.

(Die Berechnung für (C₆H₄NO₂COO)₂Ba + 4H₂O ergibt 13.3 pCt.

H₂O und für (C₆H₄NO₂COO)₂Ba 29.21 pCt. Ba.

Aus dem Bariumsalz erhält man die reine, bei 127° schmelzende Nitrobenzoësäure durch Zersetzen mit Salzsäure in der Siedehitze und dreimaliges Umkrystallisiren der abgeschiedenen Substanz. Die Analyse der Säure, welche sich im Uebrigen mit der früher direct erhaltenen von demselben Schmelzpunkt¹⁾ gleich verhielt, ergab

1) 0.349 Substanz gaben 0.645 CO₂ = 50.4 pCt. C und 0.1048 H₂O = 3.33 pCt. H.

2) 0.1927 Substanz gaben 14.5 Cc. N (b = 742.5 Mm; w = 8.29 Mm; t = 5.5°) = 8.95 pCt. N.

(Berechnung für C₆H₄NO₂COOH: C = 50.3 pCt.; H = 2.99 pCt.;

N = 8.38 pCt.)

1 Th. Säure wird bei 16° von 379.7 Th. Wasser gelöst. (1 Th. Metanitrobenzoësäure bedarf 425 Th. Wasser derselben Temperatur zur Auflösung.)

Ich habe mich längere Zeit hindurch vergeblich bemüht, aus dieser Nitrobenzoësäure den entsprechenden Aether zu gewinnen und, wie ich schon früher²⁾ angegeben, entsteht daraus nach der gewöhnlichen Methode der Aetherificirung stets der Metanitrobenzoësäureäther (41° Schmp.). Es ist mir indess endlich geglückt, durch Vermeidung jeglicher Temperaturerhöhung über 18° hinaus aus dem Silbersalz der Säure mittelst Jodäthyl den neuen Aether zu gewinnen. Man verfährt zu dem Ende folgendermassen. Die Nitrosäure wird bei gewöhnlicher Temperatur in verdünntem, wässrigen Ammoniak gelöst und durch salpetersaures Silber als Silbersalz daraus gefällt. Letzteres wird nach dem Auswaschen im Exsiccator getrocknet, mit wasser- und alkoholfreiem Aether zu einem dünnen Brei vertheilt, der Masse

¹⁾ Diese Berichte VIII 741.

²⁾ Diese Berichte IX, 788.

die berechnete Menge Jodäthyl hinzugefügt und das Ganze bei gewöhnlicher Temperatur hingestellt. Nach der Einwirkung, die ca. 8 Tage in Anspruch nimmt, entfernt man die ätherische Lösung vom Jodsilber und verdunstet den Aether von der letzteren durch einen Luftstrom. Die rückständige feste, gelbliche Masse kann aus wenig Alkohol zweckmässig zweimal umkrystallisirt werden, wodurch man den neuen (vierten) Nitrobenzoessäureäther in kleinen, schwach gelblichen, geruchlosen Nadeln erhält vom Schmelzpunkte 37° . In Alkohol und Aether löst er sich leicht, in Wasser ist er unlöslich. Bis jetzt konnte nur eine Kohlenstoff-Wasserstoff-Analyse des Körpers ausgeführt werden, da die Stickstoffbestimmung unglücklicherweise viermal verloren ging.

0.1042. Substanz gaben $0.2104 \text{ CO}_2 = 55.07 \text{ pCt. C}$ und $0.047 \text{ H}_2\text{O} = 5.01 \text{ pCt. H}$.

(Berechnung für $\text{C}_6 \text{H}_4 \frac{\text{NO}_2}{\text{COO}} \cdot \text{C}_2 \text{H}_5$ ergibt $\text{C} = 55.38 \text{ pCt.}$ und $\text{H} = 4.61 \text{ pCt.}$)

Dieser Aether unterscheidet sich durch seinen Schmelzpunkt von dem gewöhnlichen Nitrobenzoessäureäther (41° Schmp.). Da indess V. Meyer und Stüber¹⁾ einmal durch Nitriren des mittelst einer Reaction von Benzamid gegen Salpetrigsäureäther gewonnenen Benzoessäureäthers einen Nitrobenzoessäureäther vom Schmp. 40.5° gewonnen haben, so nahm ich die Güte des Hrn. Meyer in Anspruch, um auch diesen letzteren Aether mit meinem neuen Körper zu vergleichen. An meinem Thermometer schmolz derselbe wie der von mir dargestellte Metanitrobenzoessäureäther bei 41° .

Was die Darstellung der vierten Amidobenzoessäure (156° Schmp.) aus der soeben beschriebenen Nitrobenzoessäure anlangt, so habe ich neuerdings durch verschiedene Beobachtungen, nach welchen manchmal statt der erwarteten Säure die gewöhnliche Metamidobenzoessäure bei der Amidirung entstand, folgende von der früher²⁾ gegebenen ein wenig abweichende Vorschrift zu ihrer Bereitung angewendet. Man stellt zunächst das Ammoniaksalz der molekularen Verbindung der Formel $\text{C}_6 \text{H}_4 \frac{\text{NO}_2}{\text{COOH}} \cdot \text{C}_6 \text{H}_4 \frac{\text{NH}_2}{\text{COOH}}$ (Amidonitrobenzoessäure)³⁾ dar, fügt zu ihrer Lösung wenig wässriges Ammoniak und leitet bei einer Temperatur von 70° bis 80° so lange Schwefelwasserstoff in dieselbe, bis eine vom Schwefel abfiltrirte Probe durch verdünnte Schwefelsäure in der Kälte nicht mehr gefällt wird, das heisst sämmtliche Amidonitrobenzoessäure in die neue Amidobenzoessäure verwandelt ist. Ihre Abscheidung geschieht sodann nach der früher gegebenen Methode.

¹⁾ Ann. d. Chem. 165, 186.

²⁾ Diese Berichte IX, 791.

³⁾ Diese Berichte IX, 793.

Zu den bekannten Analysen füge ich hier noch eine Stickstoffbestimmung der Amidosäure hinzu.

0.1424 Substanz gaben 12.75 Cc. N ($b = 750.1$ Mm., $w = 8.86$ Mm., $t = 9.5^{\circ}$) = 10.6 pCt. N.

(Berechnung für $C_6 H_4 \overset{NH_2}{\underset{COOH}{|}}$: N = 10.22 pCt.)

Aus meinen früheren Berichten über die vierte Nitrobenzoësäure ist bekannt, dass dieselbe durch geeignete Behandlungsweise leicht in die gewöhnliche Metanitrobenzoësäure übergeführt werden kann. Durch meine fortgesetzten Untersuchungen bin ich nun zu dem Schlussergebniss gelangt, dass diese Ueberführung sich nicht bei der freien reinen Säure durch Erhitzen über den Schmelzpunkt oder häufiges Umkrystallisiren bewerkstelligen lässt, hingegen ausserordentlich leicht mittelst der Salze geschehen kann. Bei einmaligem Umkrystallisiren des reinen Bariumsalzes von der bei 127° schmelzenden Nitrobenzoësäure erhielt ich ein solches, welches durch Zersetzen mit Salzsäure mir die bei 135° schmelzende Nitrobenzoësäure¹⁾ lieferte und als das Umkrystallisiren dreimal wiederholt wurde, resultirte die Metanitrobenzoësäure.

Die vierte Amidobenzoësäure kann man durch längeres Kochen des Ammoniaksalzes, besonders nach Hinzufügen von freiem Ammoniak in die Metamidobenzoësäure verwandeln. Doch gelingt es ebensowenig hier wie bei der Metanitrobenzoësäure, diese Umwandlung direct durch Erhitzen der freien Säure über den Schmelzpunkt oder Umkrystallisiren zu bewirken.

In meiner letzten Mittheilung habe ich die Darstellung einer bei 135° schmelzenden Nitrobenzoësäure²⁾ beschrieben und dabei die Vermuthung ausgesprochen, sie sei physikalisch isomer mit der bei 127° schmelzenden Nitrosäure, weil sie bei ihrer Reduction dasselbe Product (die vierte Amidobenzoësäure) wie die letztere liefere. Diese Vermuthung bestätigte ich dadurch, dass ich den vierten Nitrobenzoësäureäther (37° Schmp.) auf die gleiche Weise (siehe oben) daraus wie aus der bei 127° schmelzenden Säure darstellen konnte sowie durch ihre Löslichkeit in Wasser (1 Th. wird von 373 Th. Wasser bei 16° aufgenommen), welche fast dieselbe wie diejenige der Säure von 127° Schmp. (siehe oben) ist. Eine Stickstoffbestimmung der Nitrobenzoësäure von 135° Schmp. sowie eine Analyse ihres Bariumsalzes füge ich hier den früheren Analysen hinzu.

1) 0.2533 Säure gaben 18.0 Cc. N ($b = 738$, 51 Mm., $w = 9.16$ Mm., $t = 4.5^{\circ}$) = 8.43 pCt. N

(Berechnung für $C_6 H_4 \overset{NO_2}{\underset{COOH}{|}}$: N = 8,38 pCt.)

¹⁾ Ebendas. IX, 89 und unten.

²⁾ Ebendas. IX, 789.

2) 0.3346 lufttrocknes Bariumsalz verloren durch Erhitzen auf 140 bis 150° 0.0436 H₂O = 13.03 pCt. H₂O.

3) 0.291 wasserfreies Bariumsalz gaben 0.1454 Ba SO₄ = 29.37 pCt. Ba

$$\begin{aligned} & \text{(Berechnung für } (\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{COO})_2\text{Ba} + 4\text{H}_2\text{O} \\ & = 13.3 \text{ pCt. H}_2\text{O und für } (\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{COO})_2\text{Ba} = 29.21 \text{ pCt. Ba.} \end{aligned}$$

Bei meinen fortgesetzten Untersuchungen ist es mir ferner gelungen, zwei eigenthümliche Säuren darzustellen, deren Schmelzpunkte (128 und 142°) resp. mit der oben erwähnten Nitrobenzoesäure von 127° Schmelzp. fast und der Metanitrobenzoesäure (142°) völlig zusammenfallen, die gleiche Zusammensetzung damit besitzen und deren Reductionsprodukte dem Anscheine nach die vierte Amidobenzoësäure und die Metamidobenzoësäure sind, die sich aber durch folgende Eigenthümlichkeiten von den erwähnten Nitrosäuren unterscheiden. Es sind citronengelbe, krystallinische Substanzen, die diese Farbe selbst durch wiederholtes Behandeln mit Thierkohle nicht verlieren, sind in Wasser löslicher als die anderen betreffenden Säuren und bilden citronengelbe Barium-, Silber- und Bleisalze, welche selbst nach der Zersetzung die citronengelben Säuren regeneriren. Ihre Aether sind ebenfalls gelb gefärbt mit einem Stich ins Orange.

a. Die citronengelbe Säure vom Schmelzp. 128° wird aus Nitrobenzoylchlorid mittelst Aethylnitrat auf folgende Weise bereitet. Man vermischt gleichen Molekülen entsprechende Gewichtstheile dieser Körper und lässt sie eintröpfeln in concentrirte, reine, nicht rauchende Schwefelsäure. Die Temperatur wird dabei zweckmässig auf 70 bis 80° erhalten. Nachdem das Reactionsgemisch einige Zeit gestanden, giesse man es in Wasser und krystallisirt die abgeschiedene Säure anfangs mittelst Thierkohle, später mittelst reinen Wassers aus diesem, im Ganzen dreimal, um. Sie setzt sich in Nadeln ab, hat den angegebenen Schmelzpunkt und verhält sich im Uebrigen wie die oben beschriebene Säure vom Schmelzpunkt 127° mit Ausnahme ihrer Löslichkeit. 1 Th. Säure wird von 284,5 Th. Wasser bei 16° gelöst.

0.147 Substanz gaben 0.2724 CO₂ = 50.53 pCt. C und 0.0462 H₂O = 3.49 H₂

(Berechnung für C₆H₄NO₂COOH: C = 50.3 pCt., H = 2.99 pCt.).

b. Die bei 142° schmelzende citronengelbe Säure erhält man auf folgende Weise. Benzoesäure (1 Mol.) wird in concentrirter Schwefelsäure gelöst und (1 Mol.) Aethylnitrat hinzugegtröpfelt. Nach Vollendung der Reaction und freiwilligem Abkühlen der Masse giesst man in Wasser und reinigt die abgeschiedene Säure, anfangs mittelst Thierkohle, aus heissem Wasser. Im Aeussern ist sie der vorhergehenden

sehr ähnlich. 1 Th. Säure erfordert 309.1 Th. Wasser von 16° zur Auflösung.

0.3348 Substanz gaben 0.6205 C O₂ = 50.54 pCt. C und 0.104 H₂ O = 3.45 pCt. H.

Anschliessend an meine früheren Beobachtungen, welche durch die vorstehenden Mittheilungen ergänzt worden und zum Abschluss gekommen sind, behaupte ich nach wie vor die Existenz einer vierten Nitrobenzoëssäure. Aus dem Angeführten dürfte zur Genüge erhellen, dass ich mit unreinen Substanzen meine Untersuchungen nicht angestellt habe. Dem in diesen Berichten IX, 703 angeführten Versuche, wonach aus einer absichtlich mit Benzoëssäure verunreinigten Metanitrobenzoëssäure durch Reduction dennoch die Metamidobenzoëssäure gewonnen wurde, füge ich hier die Mittheilung eines ähnlichen Versuches hinzu, bei welchem die Verunreinigung der Metanitrobenzoëssäure nicht durch Benzoëssäure, sondern durch Paranitrobenzoëssäure erzeugt worden war und welcher nichts desto weniger das gleiche Resultat bezüglich des Reductionsproductes ergab. Von physikalischer Isomerie zwischen den Nitrobenzoëssäuren vom Schmelzpt. 127 und 142° kann deshalb nicht wohl geredet werden, weil die letztere Säure nach bisherigen Versuchen nicht in erstere verwandelt und die Umwandlung dieser in jene nur vermittelt der Salze oder durch Erhitzen mit kaustischen Alkalien, Erdalkalien oder starken Säuren erzielt werden kann. Wenn übrigens Ladenburg¹⁾ eine Widerlegung meiner Arbeiten nicht für nöthig erachtet, so würde ich mich freilich vergeblich bemühen, wollte ich versuchen, an dieser subjectiven Meinung irgend etwas zu ändern. Es ist leicht, vom hohen Ross der Autorität auf den kleinen Arbeiter am Wege hinabzusehn und eine wohlfeile Kritik, welche man durch Autorität auszuüben vermag.

Marburg, 10. März 1877.

126. F. Fittica: Ueber Benzoënitrobenzoëssäuren.

(Eingegangen am 14. März.)

Im vorigen Jahrgang dieser Berichte²⁾ habe ich eine molekulare Verbindung aus Benzoëssäure und der vierten Nitrobenzoëssäure (128°) beschrieben, die ich durch Einwirkung von Aethylnitrat auf Benzoëssäure bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure erhalten hatte und ein Analogon der von Salkowski³⁾ dargestellten aus Paranitro-

¹⁾ Theorie der aromatischen Verbindungen, S. 22, Anm. 6, Braunschweig 1876.

²⁾ Diese Berichte IX, S. 794.

³⁾ Dasselbst IX, 24.