

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 kautischen 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.

benzoësäure und Benzoësäure bestehenden Doppelverbindung aufwies. Solche molekulare Verbindungen sind geeignet, unser Interesse zu erregen, wenn es gelingt, Umsetzungsprodukte durch doppelten Austausch oder flüchtige Verbindungen aus ihnen zu erzeugen. Gemäss Naumann's Theorie der Molekülverbindungen nach festen Verhältnissen ¹⁾ kann eine jede Molekülverbindung in Gasform existiren, wenn nur die Zersetzungstemperatur derselben höher liegt, als diejenige des Uebergangs in Gasform. Hinsichtlich der doppelten Umsetzung von molekularen Verbindungen erinnere ich an das Pikrinsäure-Naphtalin ²⁾, welches sich mit Brom zu Bromwasserstoff und einem Monobromderivat des Pikrinsäure-Naphtalins umsetzt und betreffs der thatsächlichen Existenz von Molekülverbindungen in Gasform (die Dreierwertigkeit des Phosphors gegen Chlor vorausgesetzt) erwähne ich die von Wurtz ³⁾ ausgeführte Dampfdichtebestimmung des Phosphorpentachlorids nach der Dumas'schen Methode, welche bei sehr niedriger Temperatur annähernd die Zahl 7.2 (= P Cl_5) ergab und die Dichtebestimmung des Essigsäuredampfes ⁴⁾, aus welcher hervorgeht, dass bei niedriger Temperatur und vermindertem Normaldruck in demselben Molekülverbindungen der Essigsäure neben einfachen Molekülen $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ vorkommen.

Von der Benzoësäure kennt man schon seit langem eine Reihe von Verbindungen, welche sie im wasserfreien Zustande mit anderen Säuren bildet (Benzoë-Essigsäure, Benzoë-Zimmtsäure, Benzoë-Stearinsäure). Diese Verbindungen zerfallen bei der Destillation, sowie durch Einwirkung von Basen in ihre Bestandtheile und sind selbst reine Säuren. Auch ist eine Nitrobenzoëbenzoësäure ⁵⁾ bekannt, gleichfalls in Form einer wasserfreien Verbindung. Letztere (aus Benzoylchlorid und nitrobenzoësaurem Natron dargestellt) darf mit der sogieich zu beschreibenden Säure, die ich Benzoënitrobenzoësäure nenne, nicht verwechselt werden.

Der Aether dieser Säure entsteht nach folgender Methode. Benzoësäure (1 Mol.) wird in wasser- sowie alkoholfreiem Aether gelöst und die mit (1 Mol.) Aethylnitrat vermischte Lösung eingetröpfelt in concentrirte reine, nicht rauchende Schwefelsäure. Wenn dabei die Temperatur des Reaktionsgemisches auf 50^0 gestiegen ist, so erhält man sie durch Abkühlen bis zum vollendeten Eintropfen auf diesen Punkt und erwärmt nachher im 50^0 warmem Wasserbade, um sie stetig zu machen und zwar so lange, bis die Masse beim Abkühlen nicht mehr erstarrt. Darauf giesst man in Wasser, hebt die auf-

¹⁾ Winter, Heidelberg 1872.

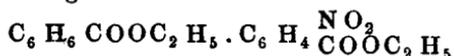
²⁾ H. Wichelhaus, diese Ber. II, 305.

³⁾ Diese Berichte II. 169.

⁴⁾ Naumann, Annal. d. Chem. 155, 325.

⁵⁾ Gerhardt, Annal. d. Chem. 87, 158.

schwimmende ätherische Schicht ab, entfernt davon den Aether, wäscht die so gewonnene ölige oder halbfeste Masse mit kohlensaurem Natron in der Wärme und destillirt das hinterbleibende Oel nach dem Trocknen. Dabei werden grössere Mengen Benzoësäureäthers (Siedep. 211°) gewonnen. Aus den folgenden von 250 bis 290° siedenden Destillaten schieden sich erhebliche Antheile von bei 41° schmelzendem Nitrobenzoëäther ab, deren Absonderung bei den zwischen 270 und 285° siedenden Fractionen häufig erst nach einigen Tagen erfolgte. Nach etwa 7 bis 8 Rectificationen gelang es ein zwischen 282 und 285° siedendes Produkt zu erhalten, das am besten im luftverdünnten Raum (200 Mm. Druck) zur völligen Reinigung destillirt wird. Seinem ganzen Verhalten sowie der Darstellung nach besteht dasselbe aus einer molekularen Verbindung von Benzoëäther und Nitrobenzoëäther =



1) 0.2841 Substanz gaben $0.6487 \text{ CO}_2 = 62.27$ pCt. C und $0.1462 \text{ H}_2 \text{ O} = 5.72$ pCt. H.

2) 0.2302 Substanz gaben $0.5260 \text{ CO}_2 = 62.31$ pCt. C und $0.1268 \text{ H}_2 \text{ O} = 6.11$ pCt. H.

3) 0.251 Substanz gaben 10.5 Cc. N ($b = 728.2$ Mm., $w = 7.5$ Mm., $t = 7^{\circ}$) = 4.83 pCt. N.

Berechnung für die oben aufgestellte Formel: C = 62.60 pCt., H = 5.5 pCt., N = 4.05 pCt.

Dieser Aether ist im Uebrigen eine grünliche Flüssigkeit von schwachem, etwas stechendem und nicht im Entferntesten an Benzoësäureäther erinnerndem Geruch. Obschon er als eine molekulare Verbindung betrachtet werden muss, so lässt er sich doch selbst unter gewöhnlichem Luftdruck fast ohne Zersetzung destilliren. Wird er mit wässerigem Kali verseift, so entsteht die bereits früher¹⁾ von mir erwähnte bei 137° schmelzende und 130° erstarrende Säure, die ich jetzt mit Benzoënitrobenzoësäure bezeichne und nach ihrem Verhalten gegen kohlensaures Natron als eine Verbindung von Benzoësäure mit der vierten Nitrobenzoësäure (128°) betrachte. Durch Erhitzen über den Schmelzpunkt sowie durch Umkrystallisiren wird sie nicht zerlegt, ebensowenig wie durch Einleiten von Wasserdampf in ihre heisse, wässrige Lösung. 1 Thl. Säure wird von 861.8 Thln. Wasser bei 16° aufgenommen.

Mit dieser Benzoënitrobenzoësäure gleichen Schmelz- und Erstarrungspunkt sowie gleiche Zusammensetzung zeigt eine Säure, welche man aus Benzoylchlorid und Aethylnitrat darstellt; sie unterscheidet sich jedoch durch ihre citronengelbe Farbe und grössere Löslichkeit von jener. Zu ihrer Bereitung verfährt man ähnlich, wie oben

¹⁾ Diese Berichte IX, S. 795.

für diejenige der citronengelben Nitrobenzoësäure von 128° Schmelzp. angegeben ist, nur mit dem Unterschiede, dass man die Menge des Aethylnitrats entsprechend geringer anwendet. Nach ihrer Abscheidung wird sie anfangs mittelst Thierkohle aus heissem Wasser, später aus diesem allein umkrystallisirt und bildet sodann kleine, citronengelbe Nadeln vom angegebenen Schmelzpunkt. 1 Thl. derselben bedarf 769.1 Thl. Wasser von 16° zur Auflösung.

0.2242 Substanz gaben 0.0826 H₂O = 4.09 pCt. H und 0.4724 CO₂ = 57.46 pCt. C.

Berechnung für C₆H₄ $\frac{\text{NO}_2}{\text{COOH}}$, C₆H₅COOH:C = 58.01 pCt., H = 3.8 pCt.

Marburg, den 10. März 1877.

127. F. Fittica: Synthese von Nitrosäuren. (Eingegangen am 14. März.)

Die in den vorbesprochenen Abhandlungen erwähnten Thatsachen wonach bei der Einwirkung von Aethylnitrat auf Benzoësäure oder Benzoylchlorid Nitrobenzoësäuren entstehen, hat mich veranlasst, ähnliche Versuche anzustellen um diese Art der Nitrirung zu verallgemeinern. Dieselben betreffen die Zimmtsäure und den Benzaldehyd, und will ich hier nur kurz die dabei gewonnenen Resultate im Allgemeinen anführen, da die betreffenden Versuche, welche ich demnächst zu vervollständigen gedenke, noch nicht abgeschlossen sind.

Durch Eintröpfeln von Aethylnitrat auf in Schwefelsäure gelöste Zimmtsäure entstehen zwei Nitrosäuren, von denen die eine in Wasser völlig unlöslich, die andere sehr schwierig löslich ist. Die erstere liefert bei der Oxydation eine bei 238° schmelzende (Schmelzp. der Paranitrobenzoësäure) Säure, während die andere bei derselben Operation völlig verbrannt zu werden scheint. Gegen Alkohol verhalten sich übrigens die beiden Nitrosäuren respect. wie Ortho- und Paranitrozimmtsäure¹⁾.

Mischt man Benzaldehyd mit concentrirter Schwefelsäure und lässt Aethylnitrat in berechneter Menge hinzufliessen, so kann aus dem Reactionsprodukt mittelst Wassers ein Oel abgeschieden werden, das durch Destillation in Wasserdampf von anhängendem Benzaldehyd befreit ein schwarzes Liquidum hinterlässt, dessen durch Chromsäure bewirktes Oxydationsprodukt dem Schmelzpunkte, Aussehn, Geschmack, und Verhalten gegen Wasser nach die eine Modification der vierten Nitrobenzoësäure (Schmelzp. 135°) zu sein scheint.

Marburg, 10. März 1877.

¹⁾ Beilstein und Kuhlberg, Ann. d. Chem. 163, 121.