

Campherchlorids in absolutem Aether die berechnete Menge Natrium einwirken. Nach kurzer Zeit trat Erwärmung bis zum lebhaften Sieden des Aethers ein, das Natrium bedeckte sich mit einer Kruste und zugleich war ausser Abscheidung von Chlornatrium eine schwache kohlenartige Ausscheidung bemerkbar. Die Reaction wurde wie früher durch Erwärmen auf dem Wasserbade Zufügen von Natrium etc. weitergeführt. Das Produkt wurde mit Aether geschüttelt, dieser verdampft und der Rückstand destillirt. Nachdem der noch beigemengte Aether abdestillirt war, ging bei 150° bis über 180° C. eine krystallinische Verbindung über, während sich nur wenig höher siedende, flüssige Produkte und ein über 240° siedender, syrupdicker Rückstand gebildet hatten. Ich erhielt auf diese Weise aus dem Campherchlorid ca. 35 pCt. Rohprodukt der festen Verbindung, welche mit dem bei Anwendung von Aethyljodid erhaltenen, krystallinischen Produkte in jeder Beziehung die vollste Uebereinstimmung zeigte.

Die Analyse der gereinigten Verbindung ergab:

Berechnet für C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> .		Gefunden.	
		I.	II.
C	88.23 pCt.	87.80 pCt.	87.76 pCt.
H	11.77 -	12.07 -	11.94 -

Diese Resultate liegen mir bereits seit längerer Zeit vor: ich habe mit der Publication derselben bis jetzt gezögert, da es sich um die Richtigstellung der von Hrn. Meyer und mir gemachten Mittheilung handelte und ich dieselben von grösseren Mengen Materials ausgehend näher zu präcisiren suchte. Ich habe eine nähere Feststellung der Eigenschaften des festen Kohlenwasserstoffs, so auch die Untersuchung der bei Anwendung von Aethyljodid erhaltenen, flüssigen Produkte unternommen. Da mir die Ausführung derselben noch etwas Zeit in Anspruch nimmt, theile ich der Berichtigung wegen obige Resultate bereits jetzt mit und hoffe in Bälde ausführlich berichten zu können.

Wien, 25. Mai, Laboratorium des Prof. Lieben.

### 269. Leo Liebermann: Ueber Nitrobenzoësäuren.

(Eingegangen am 28. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. Eug. Sell.)

In meiner Publication über die „Metanitro- und Metamidobenzacetylsäure“<sup>1)</sup> habe ich erwähnt, dass ich bei unvollkommener Nitrierung Gemische von Benzoësäure und Nitrobenzoësäure erhielt, die bei 125 und 179° C. schmolzen und die Ansicht ausgesprochen, dass diese vielleicht mit den Säuren Fittica's<sup>2)</sup> identisch sind. Ich habe nun seitdem wiederholt Metanitrobenzoësäure dargestellt und dabei noch

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 861.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VIII, 252.

folgende Beobachtungen gemacht, zu deren Mittheilung mich die letzte Publication Fittica's <sup>1)</sup>, in welcher er seine frühere Behauptung, nämlich die Existenz einer vierten Nitrobenzoëssäure von 127° Schmelzpunkt, aufrecht erhält, veranlasst.

Wird das rohe Nitrirungsprodukt der Benzoëssäure, welches man nach der Methode Gerland's erhält und welches mit den Cautelen dargestellt wurde, die von mir in der eingangs citirten Arbeit hervorgehoben wurden, einmal umkrystallisirt, so erhält man ein Säuregemisch, enthaltend die drei isomeren Nitrobenzoëssäuren, welches bei der Analyse für Nitrobenzoëssäure gut stimmende Zahlen giebt. — Dieses Säuregemisch schmilzt nicht immer gleich hoch, gewöhnlich aber zwischen 115 und 120° C. <sup>2)</sup>. — Neutralisirt man die heisse wässrige Lösung dieser Substanz mit Barythydrat und zersetzt man die zuerst auskrystallisirende Portion des Barytsalzes mit Salzsäure, so erhält man eine Säure, welche bei 122° schmilzt. Wird diese wieder in ihr Barytsalz verwandelt und wieder aus der zuerst auskrystallisirenden Portion die Säure frei gemacht, so findet man, dass sie bei 125° schmilzt. Wiederholt man mit dieser Säure dieselbe Procedur (Darstellung des Barytsalzes etc.), so erhält man eine Säure von 127° Schmelzpunkt (d. i. der Schmelzpunkt der vierten Nitrobenzoëssäure Fittica's). Hat man nur geringe Mengen dieser Säure, so gelingt die weitere Reinigung durch Umkrystallisiren des Barytsalzes nicht gut, bei grösseren Mengen erhielt ich jedoch nach einmaligem Umkrystallisiren des Barytsalzes zwei Säuren; die zuerst auskrystallisirende Portion lieferte mir nämlich die reine Metanitrobenzoëssäure (Schmelzpunkt 141—142), die später, aus der allmählig erkaltenden Lösung gewonnene, eine Säure von Schmelzpunkt 135° <sup>3)</sup>. Diese Säure (nicht deren Barytsalz) wurde einmal umkrystallisirt und der Schmelzpunkt derjenigen Krystalle bestimmt, die aus der noch heissen Lösung ausschossen. Es war wieder reine Metanitrobenzoëssäure.

Ich habe aber auch die später auskrystallisirende Portion untersucht und gefunden, dass der leichter lösliche Theil derselben bei 146—147° zu schmelzen begann, der schwerer lösliche nahe bei 200°.

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 481.

<sup>2)</sup> Da auch ein Gemisch aus gleichen Aequivalenten Dinitrobenzoëssäure und Benzoëssäure bei der Analyse dieselbe Zusammensetzung aufweisen kann wie Mononitrobenzoëssäure, so habe ich die Substanz mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen, um die Benzoëssäure zu entfernen, und vor und nach dem Ausziehen analysirt. Ich erhielt vor dem Ausziehen mit CS<sub>2</sub>: C = 50.47; H = 3.62 pCt. nach dem Ausziehen: C = 50.42; H = 3.48 pCt.

(Berechnet für Nitrobenzoëssäure: C = 50.29; H = 2.99 pCt.)

Die Zusammensetzung blieb also dieselbe und die Substanz war daher nur Mononitrobenzoëssäure.

<sup>3)</sup> s. Fittica l. c.

Dass der bei  $146 - 47^{\circ}$  schmelzende Theil nichts anderes ist als Orthonitrobenzoëssäure steht wohl ausser Frage, dass aber der andere eine mit einer geringen Menge einer anderen Nitrobenzoëssäure verunreinigte Paranitrobenzoëssäure ist, dürfte eine durch Folgendes gerechtfertigte Vermuthung sein. Gemische organischer Säuren scheinen sich nämlich ähnlich zu verhalten wie Metalllegirungen, d. h. der Schmelzpunkt des Gemisches liegt bei einem bestimmten Mischungsverhältnisse (wie ich vermuthe bei gleichen Aequivalenten) tiefer als der Schmelzpunkt des niedrigst schmelzenden Bestandtheils; bei anderen Mischungsverhältnissen, wenn auch nicht so tief doch immerhin tiefer als der Schmelzpunkt des höchst schmelzenden Körpers. — Man sieht dies schon an dem niederen Schmelzpunkt des rohen Nitrirungsgemisches der Benzoëssäure (s. oben), kann sich aber von dieser Thatsache auch bei anderen Körpern überzeugen.

Die Resultate einiger Versuche mit Oxybenzoëssäure, Paroxybenzoëssäure und Salicylsäure sind folgende:

1) Ein Gemisch von ungefähr gleichen Theilen Oxy- und Paroxybenzoëssäure schmilzt zwischen  $143$  und  $152^{\circ}$  C.

(Schmelzpunkt der Oxybenzoëssäure =  $200^{\circ}$ , der Paroxybenzoëssäure =  $210^{\circ}$ ).

2) Ein Gemisch von etwa gleichen Theilen Oxybenzoëssäure und Salicylsäure schmilzt zwischen  $126$  und  $134^{\circ}$  C.

(Schmelzpunkt der Salicylsäure =  $155^{\circ}$ ).

3) Ein Gemisch von etwa gleichen Theilen Paroxybenzoëssäure und Salicylsäure schmilzt zwischen  $140 - 150^{\circ}$  C.

4) Ein Gemisch von etwa gleichen Theilen Oxybenzoëssäure, Paroxybenzoëssäure und Salicylsäure schmilzt zwischen  $120$  und  $130^{\circ}$  C.

Diese Beobachtungen stehen nicht vereinzelt da. Aehnliche Verhältnisse finden sich bei Gemischen von Zimmtsäure und Benzoëssäure, Palmitin und Stearinsäure. — Ich beabsichtige in einiger Zeit ausführliche und genauere Mittheilungen über Schmelzpunktversuche zu machen, die eben im Zuge sind, doch dürften die angeführten Thatsachen vorläufig genügen, um einerseits behaupten zu können, dass durch Mischungen der drei bekannten und vor der Hand möglicher Nitrobenzoëssäuren andere, von niedrigeren Schmelzpunkten entstehen können, andererseits aber um speciell die Existenz einer Nitrobenzoëssäure von  $127^{\circ}$  Schmelzpunkt zu leugnen.

Innsbruck, med.-chem. Laboratorium.