

C. Meyer und der Eine von uns hatten seiner Zeit ¹⁾ die Vermuthung ausgesprochen, dass die von Rieth ²⁾ erhaltenen Zahlen 7.47 und 6.88 durch stattgehabte Zersetzung des Zinnchlorürs unter Chlorabgabe zu erklären seien. Diese Vermuthung müssen wir jetzt als unwahrscheinlich bezeichnen; vielmehr ist anzunehmen, dass Rieth unter ähnlichen Temperaturverhältnissen arbeitete, wie wir bei unsern oben mitgetheilten Versuchen, und dass demnach, wenigstens beim zweiten seiner Versuche, das Zinnchlorür fast vollständig in SnCl_2 übergegangen war.

218. Ad. Claus u. W. Halberstadt: Metaparadinitrobenzoësäure durch Nitriren von Paranitrobenzoësäure.

[Mittheilung aus dem Freiburger Universitätslaboratorium von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 16. April 1880.)

In diesen Berichten XIII, 461 theilen Hübner und Stromeyer mit, durch Nitriren der Paranitrobenzoësäure die Orthoparadinitrobenzoësäure erhalten zu haben, die gleiche Nitriren der Paranitrobenzoësäure habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Halberstadt ausgeführt. Auch wir haben gefunden, dass dazu ein Gemisch von rauchender Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure nöthig ist. Nur haben wir, abweichend von dem von Hrn. Hübner beschriebenen Versuch, das Nitriergemisch (1 Rmthl. Salpetersäure, 2 Rmthl. Schwefelsäure) in eingeschmolzenen Röhren zur Einwirkung gebracht und sind dann auch auf diesem Wege zu dem gewünschten Resultate gekommen, neben der schon bekannten Orthoparadinitrobenzoësäure die Metaparadinitrobenzoësäure, also eine neue, und zwar die fünfte, Dinitrobenzoësäure zu erhalten.

Die Darstellung und die Trennung der beiden Säuren ist mit ziemlichen Schwierigkeiten verbunden (Hr. Halberstadt hat über 300 Röhren erhitzen müssen, um die zur Untersuchung nöthige Menge des Säuregemisches zu erhalten) und die letztere gelang nicht durch fractionirte Krystallisation der Barytsalze. Allerdings kann man durch oft wiederholtes Behandeln der Barytsalze mit Alkohol beträchtliche Mengen des orthoparadinitrobenzoësäuren Baryts rein erhalten, aber das Salz der neuen Dinitrobenzoësäure kann auf diese Weise nicht rein erhalten werden. Wir fanden es am vortheilhaftesten, aus dem nach wiederholtem Abscheiden des ersteren Salzes bleibendem Salzgemisch die Säuren auszuscheiden, und diese dann durch fractionirte

¹⁾ l. c.

²⁾ Diese Berichte III, 668.

Krystallisation durch Wasser zu trennen. Aus der wässrigen Lösung dieser Säuregemenge (die in der Regel den Schmelzpunkt 140° C. zeigten) krystallisirte zuerst die neue Säure und erst später die leichter lösliche Orthoparadinitrobenzoësäure heraus, deren Schmelzpunkt wir beiläufig zu 181° C. bestimmten, deren Barytsalz, übereinstimmend mit den sonstigen Angaben, $3\text{H}_2\text{O}$ enthält, für deren Kalksalz aber Hr. Halberstadt $2\text{H}_2\text{O}$ gefunden hat. —

Die neue Säure, über deren Auffassung als Metaparadinitrobenzoësäure ihrer Entstehung nach wohl kein Zweifel sein kann, schmilzt bei 161° C. (uncorr.), ist in Aether, Alkohol und heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser dagegen schwer löslich. 100 Theile Wasser von 25° C. lösen 0.673 Theile der Säure auf, während von der isomeren Orthoparadinitrobenzoësäure unter den gleichen Umständen 1.849 Theile in Lösung gehalten werden. — Sie krystallisirte aus heissem Wasser in kleinen, sternförmig gruppirten Krystallaggregaten, die nach dem Reinigen mit Thierkohle fast farblos sind und kein Krystallwasser enthalten; die Säure schmilzt unter heissem Wasser zu einem Oel ehe sie sich löst und besitzt einen intensiv bitteren Geschmack.¹⁾ Sie lässt sich unzersetzt sublimiren, verpufft aber auf dem Platinblech lebhaft. Das Barytsalz krystallisirt in weissen, strahlig zusammenhängenden Massen und enthält $4\text{H}_2\text{O}$. — Das Kalksalz erhält man aus Wasser in kleinen, weissen Blättchen, die sich bei 130° C. gelb färben und 3 Moleküle Krystallwasser verlieren. — Kali-, Natron- und Ammoniaksalz sind ungemein leicht löslich in Wasser, wir konnten sie bis jetzt nicht in deutlichen Krystallen erhalten. Die Untersuchung der übrigen Salze, sowie der Reduktionsprodukte u. s. w. wird im hiesigen Laboratorium fortgesetzt.

Während es also — wenn auch schwierig — gelingt, in die Paranitrobenzoësäure eine weitere Nitrogruppe, und zwar sogar an beiden möglichen Stellen, einzuführen, scheint das nach unseren Versuchen für die Sulfogruppe nicht zu gelten, und beinahe ebenso schwer zugänglich für weitere Substitution zeigt sich die Säure dem Brom gegenüber; doch gelingt es, wie wir vorläufig mittheilen wollen, durch Erhitzen mit Brom und Wasser im eingeschmolzenen Rohr auf 200° C. eine Bromirung zu erzielen; ob dabei aber wirklich eine gebromte Nitrobenzoësäure erhalten wird, das dürfte noch mehr als zweifelhaft erscheinen, da der Eine von uns in Gemeinschaft mit Hrn. Lade neuerdings gefunden hat, dass die Orthonitrobenzoësäure durch ein gleiches Behandeln mit Brom im zugeschmolzenen

¹⁾ Es ist interessant, dass auch die Orthoparadinitrobenzoësäure einen sehr bitteren Geschmack besitzt, während bekanntlich die Orthomononitrobenzoësäure intensiv süß schmeckt.

Rohr in eine (stickstofffreie) wie es scheint noch nicht bekannte Dibrombenzoësäure übergeführt wird. Auf Metanitrobenzoësäure eine andere als ganz destruirende Einwirkung von Brom zu erzielen, ist uns bisher noch nicht gelungen, doch haben auch diese Versuche ihren Abschluss noch nicht erlangt und wir behalten uns demnach ihre weitere Ausführung vor.

219. August Bernthsen: Zur Geschichte des Phenylacetamids.

(Eingegangen am 16. April 1880.)

Gegenüber der eben erscheinenden Mittheilung von C. L. Reimer¹⁾ über das Phenylacetamid („Alphatoluyramid“) sei daran erinnert, dass diese Verbindung bereits 1873 von Weddige²⁾ und 1876 von mir³⁾ aus Benzylcyanid u. s. w. in beträchtlichen Mengen erhalten und näher beschrieben worden ist.

Heidelberg, den 15. April 1880.

¹⁾ Diese Berichte XIII, 741.

²⁾ Staedel's Jahresbericht 1873, 324.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 184, 294 und 316.

Referate.

Anorganische Chemie.

Ueber das Verhältniss des Molekulargewichts von Substanzen zum specifischen Gewicht derselben im flüssigen Zustand von T. E. Thorpe (*Chem. soc. 1880, I, 141*). Die an Details sehr reiche Abhandlung lässt sich nicht im Auszuge wiedergeben, es muss daher auf das Original verwiesen werden.

Schotten

Die Schmelz- und Siedepunkte einiger unorganischer Substanzen von T. Carnelley und W. Carleton-Williams (*Chem. Society 1880, I, 125*). Die Schmelzpunkte sind theils nach der von dem einen der Autoren (*Chem. soc. 1876, I, 489* und *1878 Trans. 273*) beschriebenen Methode der specifischen Wärme bestimmt worden, theils durch Eintauchen von mit der Substanz beschickten, geschlossenen Capillarröhren in ein Bad von Zinkchlorid von bekannter Temperatur. Die Siedetemperaturen sind durch Vergleichung mit be-