

krystallisirbaren Säure, deren Untersuchung mich noch beschäftigt, in sehr unreinem Zustande entzogen, während die nur noch schwach gefärbte, ätherische Lösung nach dem Abdestilliren des Aethers eine grosse Menge Harzöl hinterlässt. Und dieses Oel scheint die Lösung der abiëtinsauren Salze in Aether zu bewirken.

Wenn man nämlich die durch Schütteln der ätherischen Lösung mit Wasser erhaltene, wässrige Lösung zur Trockne eindampft und den Rückstand mit Aether behandelt, so färbt sich dieser wohl noch, allein es finden sich keine Natriumverbindungen mehr in demselben.

A. Livache (Compt. rendus, 1878, Bd. 87, S. 249) hat beobachtet, dass die gewöhnlichen sowohl, wie auch die Harzseifen, bei Gegenwart von Stoffen, die zugleich in Seife und in Petroleum sich lösen, ein grosses Lösungsvermögen für Petroleum besitzen.

Dieses Lösungsvermögen ist der Harzseife in hohem Masse auch für Harzöl eigen. Die rohe aus dem Harzöl erhaltene Harzseifenlauge enthält grosse Mengen von Harzöl gelöst. Wird die Lauge zum Sieden erhitzt, so scheidet sich ein Theil des Oels ab, der Rest aber geht beim Aussalzen der Seife mit in diese über, und kann derselben, erst wenn sie völlig trocken ist, durch Aether entzogen werden.

Karlsruhe, April 1880.

237. Ad. Claus: Zur Kenntniss der Nitrobenzoësäure.

(Eingegangen am 26. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Aus einer im letzten Heft dieser Berichte XIII, 711 enthaltenen Notiz: „Ueber das vierte Mononitrophenol“ ersehe ich, dass Hr. Fittica seine frühere Behauptung über die Existenz von mehr als drei Mononitrobenzoësäuren noch immer aufrecht erhalten wissen will. Ich hatte geglaubt, dass das nicht mehr der Fall sei, sondern dass sich Hr. Fittica auch selbst von der Unhaltbarkeit seiner Hypothese überzeugt habe. Und in dieser Voraussetzung habe ich bis jetzt die Veröffentlichung einer Untersuchung unterlassen, welche ich vor beinahe zwei Jahren in Folge von Fittica's letzter Mittheilung in diesen Berichten XI, 1207, in Gemeinschaft mit Hrn. Bätke ausgeführt habe. So fest ich schon damals, auf Grund meiner eigenen beim Verarbeiten von mindestens 50 kg Benzoësäure gemachten Erfahrungen überzeugt war, dass beim Nitriren dieser Säure nach den gewöhnlichen Methoden ausser den drei bekannten Mononitrosäuren kein weiteres Isomeres entsteht, so schien es mir immerhin nicht unmöglich, dass bei der von Hrn. Fittica ausgeführten Einwirkung von Salpetersäureäther und Schwefelsäure neue Isomere, die

nicht mehr Nitroverbindungen wären, sondern vielleicht die Salpetrigsäureäther der einen oder andern Oxybenzoesäure repräsentirten, entstehen könnten. In diesem Sinne haben wir damals genau nach Fittica's Vorschrift zur Darstellung seiner sog. citronengelben Nitrobenzoesäuren vom Schmelzpunkt 142° und 135° (Journ. pr. Chem. XVII, 207, 208 und 214) seine Versuche mit Salpetersäureäther wiederholt. Es dürfte kaum angezeigt sein, hier auch die Beschreibung des Verlauf's der Reaktion des Nähern einzugehen. In dieser Hinsicht ist gegen die Angaben Fittica's nichts einzuwenden, nur ist hervorzuheben, dass nach dem Ausfällen der nitrirten Produkte mit Wasser — wie es Fittica vorschreibt — die bleibende Lösung dem Niederschlag gegenüber so intensiv rothgelb gefärbt ist, dass gewiss ein Jeder, der sich unvoreingenommen die Sache betrachtet, zu der Ueberzeugung kommen muss, es rühre die mehr oder weniger gelbliche Färbung des Niederschlags von einem zum grossen Theil in der Lösung bleibenden Farbstoff her: Und das ist auch in der That der Fall; denn schüttelt man die wässrige Lösung mit Aether aus, so hinterbleibt beim Eindunsten aus der abgehobenen, ätherischen Schicht eine intensiver, mehr röthlich gefärbte Masse, die durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser zu immer heller werdenden Krystallisationen führt, während der Farbstoff immer mehr mit den Mutterlaugen entfernt wird; durch Kochen mit Thierkohle lässt sich die Masse farblos erhalten, und dasselbe ist, im Gegensatz zu Fittica's Angaben, auch mit den ursprünglich durch Fällen mit Wasser erhaltenen Säureparthieen der Fall, nur ist selbstverständlich längeres Kochen der wässrigen Lösung mit Thierkohle nothwendig. In Betreff des Schmelzpunktes zeigen natürlich die bei verschiedenen Darstellungen erhaltenen Nitroprodukte, wie sie direkt mit Wasser abgeschieden sind, untereinander bedeutende Abweichungen. Unterwirft man dieselben der fraktionirten Krystallisation, so erhält man für die einzelnen Fraktionen immer wieder differirende Schmelzpunkte und zwar so, dass für die ersten Krystallisationen der Schmelzpunkt steigt, bis er bei 140° (uncorr.) constant wird, während aus den letzten Mutterlaugen niedriger, meist unter 120° C., schmelzende Substanzen — allerdings in geringerer Menge — erhalten werden. Noch deutlicher tritt dieses, doch gewiss keinen Zweifel an dem Vorhandensein einer nicht homogenen Substanz lassende Verhalten hervor, wenn man nicht die ganze Masse in Wasser löst, sondern nur mit so viel Wasser immer auskocht, dass nur ein kleinerer Theil gelöst wird und die Hauptmasse im geschmolzenen Zustand ungelöst bleibt: dann kommt man mit den letzteren Parthien bald zu dem Schmelzpunkt 140° C. (nach dem von uns benutzten Thermometer der Schmelzpunkt der reinen Metanitro-

benzoësäure), während aus den einzelnen, wässrigen Lösungen Fraktionen von den verschiedensten, bis 110° C. sinkenden Schmelzpunkten erhalten werden. Aber auch alle diese niedriger schmelzenden Portionen führen schliesslich bei fortgesetztem Reinigen wieder zu Metanitrobenzoësäure, indem die den Schmelzpunkt erniedrigenden und die Färbung bedingenden Verunreinigungen in Folge des wiederholten Abpressens der Krystalle, vielleicht auch in Folge einer allmäligen Zersetzung, der sie beim wiederholten Kochen mit Wasser anheimfallen, nach und nach verschwinden.

Zur Illustration dieser Thatsachen gebe ich im Folgenden eine allgemeine, tabellarische Uebersicht über einen unserer Versuche, der mit einem nach Fittica's Vorschrift zur Darstellung der Säure vom Schmelzpunkt 135° C. gewonnenen Produkt (ich bezeichne es mit D, wie der in meiner Sammlung aufbewahrte Rest des Präparates gezeichnet ist), welches den Schmelzpunkt 134° C. besitzt, ange stellt ist.

Die von der ursprünglichen Ausscheidung D abgesaugte, saure Lösung gab beim Ausschütteln mit Aether eine ätherische Lösung, aus deren Verdunstung eine Substanz resultirte, die, aus Wasser umkrystallisirt, eine orange gelbgefärbte, körnig-krystallinische Masse vom Schmelzpunkt 116° C. ergab. — Bei dem oben beschriebenen Versuch wurde weder diese, noch die andern niedriger schmelzenden Portionen weiter verfolgt; wie schon erwähnt, erhält man aus ihnen durch wiederholtes Umkrystallisiren immer höher schmelzende Krystallausscheidungen, aus denen schliesslich, nach ordentlichem Reinigen mit Thierkohle, reine Metanitrobenzoë säure dargestellt werden kann. In den verschiedenen, die leicht löslichen Substanzen enthaltenden Mutterlaugen ist Orthonitrobenzoë säure enthalten; allein die in den Gemischen den Schmelzpunkt herabdrückende und die gelbe Färbung bedingende Substanz ist jedenfalls ein (oder mehrere) anderes Produkt, dessen Isolirung nicht so einfach sein dürfte. Man wird wohl nicht fehlgreifen, wenn man in ihm durch tiefergehende Einwirkung der Salpetersäure entstandene Produkte, wie nitrirte Phenole u. s. w., vermuthet. Gelbe — ich will auch sagen, „citronengelbe“ — Krystalle vom Schmelzpunkt 128° und vom Schmelzpunkt 135° C. haben wir oft unter Händen gehabt, aber für dieselben beim Umkrystallisiren den constanten Schmelzpunkt zu erhalten, das ist uns nie geglückt. Es charakterisiren sich diese Krystalle auf das evidenteste als unreine Substanzen! — Und zu demselben Resultat gelangt man durch die Untersuchung der aus den verschieden schmelzenden Säuregemischen dargestellten Salze. Ich halte es jedoch für überflüssig, auf die in dieser Beziehung von

D (Smp. 134°) wurde unter so viel kochendem Wasser ausgeschmolzen, dass sich etwa die Hälfte löste.

Die nicht gelöste Masse **B** wurde aus Wasser umkrystallisirt, gab Krystalle **E** (Smp. 140°).

Die Mutterlauge von **E** führte beim Eindampfen zu Krystallen **H** (Smp. 137° C.).
Die Säure **E**, aus Wasser umkrystallisirt, führte zu **U** (Smp. 140° C.). **U**, wieder aus Wasser krystallisirt, gab

Die Mutterlauge von **H** hinterliess nach dem Verdunsten Masse **M** (Smp. 125° C.).
Krystalle **X** (Smp. 140° C.) gelb, durch Thierkohle entfärbt!

Die Lösung schied beim Erkalten aus Krystalle **F** (Smp. 136° C.).

F unter Wasser ausgeschmolzen gab:

Ungelöste Masse **K** mit dem Smp. 139° C. gab beim Umkrystallisiren:

Die Lösung schied beim Erkalten ab Krystalle **L** (Smp. 136.5° C.).

Die Mutterlauge von **F** gab beim Eindampfen Krystalle **J** mit dem Smp. 118—119° C.

Die Mutterlauge von **J** gab beim Eindampfen Krystallmasse **P** (Smp. 115° C.).

Die Mutterlauge von **K** hinterliess beim Eindampfen Masse **O** (Smp. 116° C.).

Die Mutterlauge von **L** hinterliess beim Eindampfen Krystallmasse **N** (Smp. 113° C.).

Krystalle **Q** (Smp. 139.5° C.).

Aus **Q** durch Umkrystallisiren **S** (Smp. 140° C.).

Aus **S** durch Umkrystallisiren **V** (Smp. 140° C.). — Gelb, durch Thierkohle entfärbt.

L, aus Wasser umkrystallisirt, gab Krystalle **R** (Smp. 138° C.).

R umkrystallisirt lieferte Krystalle **T** (Smp. 139° C.).

T umkrystallisirt ergab Krystalle **W** (Smp. 140° C.), gelb, durch Thierkohle entfärbt.

N.B. Von den sämtlichen, hier angeführten Produkten sind Präparate, mit dem gleichen Buchstaben bezeichnet, zu einer Sammlung zusammengestellt.

uns ausgeführten Versuche ausführlicher einzugehen, und, so viel Zeit und Mühe uns die ganze Untersuchung gekostet hat, ich würde ihre Veröffentlichung doch am liebsten ganz unterdrückt haben, um überhaupt den Gegenstand keiner weiteren Erwähnung zu würdigen. Nachdem aber nun neuerdings von Hrn. Fittica die Sache sogar unter weiterer Ausdehnung seiner Benzolhypothese auf ein neues Nitrophenol wieder zur Sprache gebracht ist, da scheint es mir denn doch geboten, durch Mittheilung unserer, im Sinne Fittica's angestellten Versuche¹⁾ den endlichen Uebergang zur Tagesordnung über diesen Gegenstand zu veranlassen.

Dass Verbindungen im unreinen Zustande andere Schmelzpunkte und andere Löslichkeitsverhältnisse zeigen, als sie den reinen Individuen zukommen und dass die Differenzen in dieser Beziehung je nach der Art und dem Grad der Verunreinigungen sehr bedeutende sein können, darüber wird man doch heute kein Wort mehr zu verlieren brauchen. — Und wenn eine undefinirbare, in ihren Eigenschaften bei jedem Umkrystallisiren fortwährend sich verändernde Substanz durch Hülfe einfacher Reinigungsmittel schliesslich zu einer bekannten, gut definirten Verbindung von constant bleibenden Eigenschaften führt, dann pflegt man bis jetzt in unserer Wissenschaft nicht der Auffassung zu huldigen, dass ein geheimnissvoller, höchst unbeständiger, neuer Körper sich in einen andern umgewandelt habe, sondern dann ist einfach ein unreines Präparat gereinigt worden. —

Nicht anders, als es unsere, eben kurz beschriebenen Versuche für die sogenannten citronengelben Nitrobenzoësäuren ergeben haben, steht es ganz gewiss auch mit dem vermeintlichen „vierten Nitrophenol“ und wenn das mir persönlich vorher kaum zweifelhaft war, so halte ich es jetzt durch die Untersuchung des Hrn. Natanson (diese Berichte XIII, 415) für bewiesen und darum habe ich die Mittheilung desselben mit Freuden begrüsst; demgegenüber hat Hr. Fittica sich darüber, dass von einem Andern dieser Gegenstand jetzt schon aufgenommen sei, wie über einen Eingriff in seine Rechte beschwert; wie mir scheint, mit Unrecht, und stehe ich nicht an, hier meine in diesem Falle genau entgegengesetzte Ansicht auszusprechen. Wenn Jemand eine neue Hypothese von solcher Trag-

¹⁾ Dabei möchte ich doch nicht unterlassen, auf die krystallographische Mittheilung des Hrn. Bodewig (diese Berichte XII, 1983) speciell aufmerksam zu machen, die mit den Worten: „Die Aether wurden gleichfalls unter sich physikalisch identisch gefunden“ schliesst und von der ich — allerdings leider irrigerweise — glaubte, dass sie die Discussion über die neuen Fittica'schen Nitrobenzoësäure beschlossen würde.

weite, wie sie der Fittica'schen Idee, wenn sie richtig wäre, zuerkannt werden müsste, in eine Wissenschaft öffentlich eingeführt und sie mit solcher Sicherheit, wie in den Aufsätzen des Journ. f. pr. Chem. 17, S. 184 und 428, aufgestellt hat, dann hat er nicht mehr das Recht, die weitere Prüfung ihrer Richtigkeit nur für sich in Anspruch zu nehmen und Anderen zu untersagen. Im Interesse der Wissenschaft liegt dann entschieden eine möglichst baldige und möglichst vielseitige Erledigung der ganzen Frage und, falls die Hypothese ihre Richtigkeit hat, kommt es doch offenbar auch dem Urheber zu Gute, wenn dieselbe auch von anderer Seite ihre Bestätigung und Unterstützung findet: An seinem Verdienst wird ihm dadurch doch gewiss Nichts geschmälert. Ja auch selbst wenn die Hypothese unrichtig ist, heischt es nicht nur das Interesse der Wissenschaft, dass dieselbe möglichst bald wieder vom Schauplatz verschwindet, sondern auch für den Urheber derselben kann es nur von Vortheil sein, wenn er mit Hülfe seiner Fachgenossen bei Zeiten von seinem Irrthum überzeugt wird, ehe er sich so tief hineingearbeitet hat, dass eine Umkehr nicht mehr ohne Misslichkeiten angeht. — In diesem Sinne möchte ich gerade alle die Fachgenossen, welche den Anschauungen des Hrn. Fittica noch irgend eine Wahrscheinlichkeit beimessen, auffordern, sich an der experimentellen Prüfung der Frage zu betheiligen. Für mich ist dieselbe erledigt.

Freiburg, April 1880.

238. Ad. Claus: Zur Kenntniss der Cymole.

(Eingegangen am 26. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wenn man diejenigen Derivate des Benzols, welche ausser einer Methylgruppe noch eine Propylgruppe (einerlei ob Normal- oder Isopropyl) als Seitenketten enthalten, unter dem Namen von Cymolen zusammenfasst, dann sind von den sechs möglichen Isomeren erst zwei bekannt und zwar die zwei, welche die Seitenketten in der Parastellung enthalten: das gewöhnliche Cymol und das Isocymol Jacobsen's.

In Gemeinschaft mit Hrn. Hansen und Hrn. Stüsser habe ich zunächst die beiden noch fehlenden Cymole mit dem Normalpropylrest dargestellt. Ich bezeichne dieselben einfach als Orthocymol und Metacymol, während sich für die beiden letzten Isomeren mit dem Isopropylrest, für deren Darstellung ich die Vorarbeiten auch schon in Angriff genommen habe, die Bezeichnungen Ortho- und Metaisocymol ergeben würden.