

Kaiser aufgeworfene Frage: »ob bei den metasubstituirten Aminen »die Condensation sich nach der zwischen beiden Substituenten befindlichen, zu jedem also in Orthostellung stehenden Methingruppe hin »richtet, oder ob bei derselben das zu der Amidgruppe in der zweiten »Orthostellung, zum anderen Substituenten jedoch in Parastellung befindliche Kohlenstoffatom in Angriff genommen wird,« erst dann eine Berechtigung, wenn es sich erweisen sollte, dass ausnahmsweise nur aus dem *m*-Chloranilin zwei isomere Chinolinderivate entstehen; auch wenn sich die beiden Isomeren in verschiedener Menge bilden, was aber bis jetzt noch nicht nachgewiesen worden, könnte man fragen, an welcher der beiden Stellen vorzugsweise die Chinolinbildung erfolgt.

Ich bin gegenwärtig damit beschäftigt, das *m*-Bromchinolin und namentlich auch das von Skraup dargestellte *m*-Toluchinolin, sowie die entsprechende *m*-Chinolincarbonsäure auf einen Gehalt an einer isomeren Verbindung zu untersuchen.

573. Adolf Kaiser: Ueber Mononitroderivate der *p*- und *m*-Acetamidobenzoëssäure sowie deren Reductionsproducte (Anhydrosäuren).

(Eingegangen am 8. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Anhydrosäuren, welche die Carboxylgruppe in der Seitenkette enthalten, sind bereits von Brückner¹⁾ und Hinsberg²⁾ beschrieben, während solche, welche im Benzolkern carboxylirt sind, bislang noch unbekannt waren. Als Ausgangsmaterial zur Darstellung der letzt-erwähnten Klasse von Körpern diente mir die *p*- und *m*-Acetamidobenzoëssäure.

p-Acetamidobenzoëssäure wurde leicht nach A. W. Hofmann's³⁾ Verfahren mit folgender Modification erhalten: Man suspendirt 50 g *p*-Acettoluid in etwa 2 L siedendem Wasser und trägt allmählich 200 g fein zerriebenes Kaliumpermanganat in kleinen Portionen ein. Setzt man letzteres zu schnell zu und rührt nicht fleissig um, so tritt sehr leicht vollständige Oxydation unter starker Kohlendioxydentwicklung

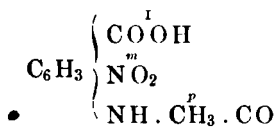
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 205, 113.

²⁾ Dissertation. Tübingen.

³⁾ Diese Berichte IX, 1302.

auf. Nach dem Erkalten filtrirt man von dem ausgeschiedenen Mangan-superoxyd und wenig unangegriffenem Acettoluid ab und zersetzt das in Lösung befindliche Kaliumsalz der *p*-Acetamidobenzoësäure mit verdünnter Salzsäure. Die Ausbeute nach dieser Methode beträgt 50 pCt. der theoretischen, d. h. aus 100 g *p*-Acettoluid erhält man 60 g Säure; die restirenden 50 pCt. befinden sich als salzsaure Amido-benzoëssäure in den Mutterlaugen. Durch einstündiges Kochen mit concentrirter Salzsäure wird die *p*-Acetamidobenzoëssäure glatt verseift, und man erhält durch Zersetzen des gebildeten salzsauren Salzes mittelst Natriumacetat die freie *p*-Amidobenzoëssäure quantitativ in fast weissen, langen Nadeln vom Schmp. 186°.

m-Nitro-*p*-acetamidobenzoëssäure, (Schmelzp. 220—221°),



70 g *p*-Acetamidobenzoëssäure vom Schmelzp. 250—251° wurden allmählich in etwa 280 g concentrirte Salpetersäure (spec. Gewicht 1.54), welche von aussen mit Eis gekühlt wurde, eingetragen und darauf gesehen, dass die Temperatur nicht über +10° C. stieg. Nach vollendeter Nitrirung liess ich die dunkelrothe Lösung noch etwa eine halbe Stunde bei Zimmertemperatur stehen und goss sie dann auf nicht zu viel Eis. Die Nitrosäure schied sich sofort in hellgelben Flocken aus, welche abfiltrirt, gut ausgewaschen und dann in Alkohol gelöst wurden. Beim Erkalten krystallisirte die Säure in derben Krystallen aus welchen zu noch weiterer Reinigung durch Kochen mit Baryumcarbonat das Baryumsalz dargestellt wurde.

Nach mehrmaligem Umkrystallisiren wurde das Baryumsalz in lauwarmer Lösung mit verdünnter Salzsäure zersetzt, wobei sich die *m*-Nitro-*p*-acetamidobenzoëssäure langsam in derben, gelben Tafeln abschied, die bei 220—221° unzersetzt schmelzen. Sie ist leicht löslich in siedendem Alkohol, Eisessig sowie Aceton, sehr wenig dagegen in kaltem Wasser. Schon durch verdünnte Salzsäure wird sie, ebenso wie ihre beiden später zu beschreibenden Isomeren, beim Erwärmen leicht verseift, weshalb man die Zersetzung ihrer Salze in mässig warmer Lösung mit verdünnter Salzsäure vornehmen muss. Um eine Verseifung vollständig auszuschliessen, versuchte ich die heisse, concentrirte Lösung des Baryumsalzes mit Eisessig zu zersetzen, machte jedoch bald die Beobachtung, dass trotz eines Ueberschusses an Essigsäure bei weitem nicht die ganze Menge des Salzes zersetzt war, denn nach dem Erkalten waren nur hin und wieder derbe Krystalle der Säure in die dünnen Blätter des Baryumsalzes eingebettet. Erwähnt

sei noch, dass die vorliegende Säure nicht durch Oxydation des leicht erhältlichen *m*-Nitro-*p*-acettoluids mittelst Kaliumpermanganat sowie freier Chromsäure in Eisessig zu erhalten war.

Die bereits angeführte Constitution wurde durch Abbau nachgewiesen, wobei die Säure schliesslich *o*-Phenylendiamin (Schmelzp. 101—102°) gab. — Die Analysen ergaben:

Berechnet für		Gefunden	Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung.
C ₆ H ₃ .NO ₂ .NH.COCH ₃ .COOH			
C	48.21	48.35 pCt.	0.3173 g Substanz gaben 0.1079 g Wasser u. 0.5627 g Kohlendioxyd.
H	3.57	3.75 >	Stickstoff-Bestimmung. 0.2887 g Substanz gaben bei 11° und 752 mm Druck 30.6 ccm Stickstoff.
N	12.50	12.47 >	

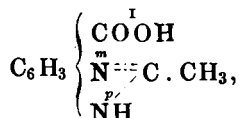
Salze:

Baryumsalz: (C₆H₃.N^mO₂.NH.C^pO.CH₃.CⁱOO)₂Ba + 6½H₂O.
Gelbe Blättchen, leicht löslich in heissem Wasser.

Calciumsalz: (C₆H₃.N^mO₂.NH.C^pO.CH₃.CⁱOO)₂Ca + 2H₂O.
Gelbe Nadeln, schwer löslich in siedendem Wasser.

Wie alle *o*-Nitrosäureanilide bei der Reduction unter Wassertritt sogenannte Anhydrobasen geben, so war bei gleicher Behandlung der vorstehend charakterisirten Säure eine Anhydrosäure zu erwarten, nämlich die

m-p-Anhydracetdiamidobenzoësäure (Schmelzp. ca. 301—302°),



zu deren Darstellung folgendermaassen verfahren wurde:

20 g reine *m*-Nitro-*p*-acetamidobenzoësäure wurden in heissem Eisessig gelöst und allmählich die gleiche Gewichtsmenge Zinn eingetragen. Gegen Ende der Amidirung wurde die Wasserstoffentwicklung durch gelindes Erhitzen unterstützt und darauf die dunkle Lösung in viel siedendes Wasser gegossen, woraus das Zinn durch Einleiten von Schwefelwasserstoff als Zinnsulfid entfernt wurde. Aus dem Filtrat schieden sich schon beim Eindampfen weisse Krystallkrusten der Anhydrosäure aus.

Letztere bräunt sich beim Erhitzen bei 270° und schmilzt unter Zersetzung bei etwa 301—302°; sie löst sich leicht in siedendem Eisessig, weniger in heissem Alkohol und ist fast unlöslich in Aether, Aceton, Benzol und Chloroform. Aus dem leicht löslichen, salzsauren Salz wird sie durch Natriumacetat in weissen Nadelchen ausgefällt,

die zuweilen etwas röthlich gefärbt sind. Aus den essigsäurehaltigen Mutterlaugen erhielt ich sie verschiedentlich in hellgrauen, derben Nadeln, welche stets 1 Molekül Krystallwasser enthalten. Man könnte daher vermuthen, dass bei der Reduction überhaupt kein Wasser ausgetreten wäre und somit nur das einfache Reductionsproduct, *m*-Amido-*p*-acetamidobenzoësäure vorläge. Dagegen spricht jeoch ihr ganzes chemisches Verhalten sowie die beiden Facta, dass die Säure

- 1) ihr Krystallwasser schon bei 100° C. abgiebt, indem sich die Nadeln trüben, mithin also dasselbe nicht gut als Constitutionswasser der sonst äusserst beständigen Säure aufzufassen ist,
- 2) beim Erhitzen mit Kalilauge nicht verseift wird,

was unbedingt der Fall sein würde, wenn die Verbindung noch die Acetylgruppe enthielte. Um dieses nachzuweisen, wurde die Anhydrosäure längere Zeit mit concentrirter Kalilauge gekocht, letztere darauf mit Kohlendioxyd gesättigt und die klare Flüssigkeit zur Trochne verdampft. Beim Erhitzen des Rückstandes mit Arsensäureanhydrid hätte der penetrante Geruch nach Kakodyloxyd auftreten müssen, wenn beim Erhitzen der Säure mit Kalilauge Essigsäure abgespalten wäre.

Erhitzt man die Säure längere Zeit auf 160° oder noch höher, so entweicht nicht nur das Krystallwasser, sondern es findet auch noch beständig eine Abnahme des Gewichtes statt, welche nur durch die Annahme zu erklären ist, dass die Säure bei dieser Temperatur bereits allmählich Kohlendioxyd abspaltet und in das bereits von Retschy ¹⁾, Rudolph ²⁾, sowie Ladenburg ³⁾ beschriebene Anhydracetdiamidobenzol übergeht. In Uebereinstimmung mit letzterem habe ich den Schmelzpunkt der Anhydrobase bei 174—175° gefunden, während Retschy denselben gar nicht und Rudolph 5° niedriger als ich angiebt. Während bei der Destillation der Anhydrosäure für sich theilweise Zersetzung eintritt, geht die Kohlendioxydabspaltung bei Zusatz von Aetzkalk glatt von Statten.

Die *m-p*-Anhydracetdiamidobenzoësäure bildet ähnlich wie die Amidobenzoësäuren sowohl mit Säuren wie mit Basen gut krystallisirende Salze.

Die ausgeführten Analysen führten zu folgenden Zahlen:

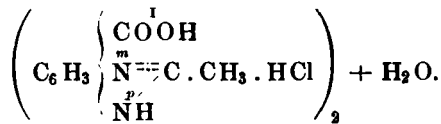
C_8H_9	Berechnet für	Gefunden	Kohlenstoff-Wasserstoff-
	COOH		Bestimmung.
	$N \equiv C \cdot CH_3 + H_2O$		0.2310 g Substanz gaben
	NH		0.1132 g Wasser u. 0.4682 g
			Kohlendioxyd.
C	55.66	55.32 pCt.	Stickstoff-Bestimmung.
H	5.15	5.41 >	0.1282 g Substanz gaben
N	14.43	14.40 >	bei 18° und 750 mm Druck
			16.2 ccm Stickstoff.

¹⁾ Dissertation. Göttingen 1873.

²⁾ Dissertation. Göttingen.

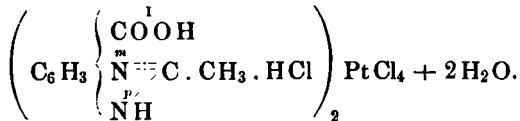
³⁾ Diese Berichte VIII, 677.

Salzsaures Salz,



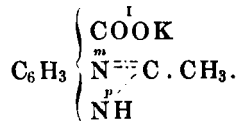
Feine, weisse Nadeln, welche schon in kaltem Wasser äusserst leicht, weniger in salzsäurehaltigem löslich sind.

Platindoppelsalz,



Derbe, goldgelbe Nadeln, welche ziemlich schwer in kaltem, leichter in siedendem Wasser löslich sind.

Kaliumsalz,



Mikroskopische, farblose Nadelchen, welche in kaltem Wasser äusserst zerfliesslich sind.

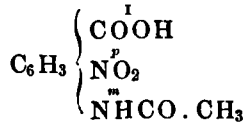
Um weiter zu neuen Nitrosäuren zu gelangen, bei deren Reduction ebenfalls Anhydrosäuren zu erwarten waren, ging ich von der *m*-Acetamidobenzoësäure aus, deren Darstellung leicht durch Erhitzen der mit Eisessig zu einem dünnen Brei aufgeschlemmten *m*-Amidobenzoësäure gelingt. Plötzliches Erstarren der siedenden Flüssigkeit giebt den Endpunkt der Reaction an. Die so erhaltene, aus siedendem Alkohol oder Eisessig umkrystallisirte *m*-Acetamidobenzoësäure bildet feine, weisse Nadeln, die bei 245° unter Zersetzung schmelzen.

Bei der Nitrirung derselben wurden folgende Bedingungen innegehalten: je 25 g fein zerriebener Acetamidobenzoësäure wurden langsam in 70 g concentrirter Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.54 eingetragen und die Temperatur der letzteren durch Kühlen mit Eis stets unter + 5° C. erhalten. Eine halbe Stunde nach beendigter Nitrirung wurde die dunkelgefärbte Lösung auf wenig Eis gegossen, wobei sich das Nitroproduct in deutlich zu erkennenden gelben und weissen Flocken ausschied. Um die, wie zu erwarten gewesen, entstandenen beiden Nitrosäuren zu trennen, wurde aus dem gut ausgewaschenen Gemisch der rohen Nitrosäuren durch Kochen mit Baryumcarbonat das Baryumsalz dargestellt.

Beim Erkalten der filtrirten Lösung schied sich ein in langen, haarfeinen, gelben Nadeln krystallisirendes Baryumsalz einer Säure aus, die in reinem Zustande bei 205—206° schmolz.

Aus den eingedampften Laugen erhielt ich ein leicht lösliches Baryumsalz einer isomeren Säure, deren Schmelzpunkt bei 240° bis 241° lag.

p-Nitro-*m*-acetamidobenzoësäure (Schmp. 205—206°),



Nach wiederholtem Umkrystallisiren des schwerer löslichen Baryumsalzes aus siedendem Wasser wurde die freie Säure aus lauwarmer Lösung mit verdünnter Salzsäure langsam in intensiv gelben, derben Tafeln abgeschieden. Dieselben schmelzen glatt bei 205—206° und sind ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol, Eisessig und Aceton, wenig in kaltem, etwas mehr in heissem Wasser.

Die Elementaranalyse ergab:

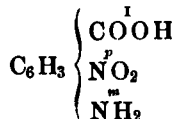
	Berechnet für			
C_6H_3	$\overset{\text{I}}{\text{COOH}}$	Gefunden	Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung.	
	$\overset{\text{P}}{\text{NO}_2}$			0.2496 g Substanz gaben 0.0847 g
	$\overset{\text{M}}{\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3}$			Wasser und 0.4438 g Kohlendioxyd.
C	48.21	48.48 pCt.	Stickstoffbestimmung.	
H	3.57	3.76 >	0.1788 g Substanz gaben bei 17° und	
N	12.50	12.53 >	749 mm 19.6 ccm Stickstoff.	

Salze:

Baryumsalz: $(\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \overset{\text{P}}{\text{NO}_2} \cdot \overset{\text{M}}{\text{NH}} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \cdot \overset{\text{I}}{\text{COO}})_2 \text{Ba} + 7\text{H}_2\text{O}$.
Lange, haarfeine, gelbe Nadeln, in siedendem Wasser leicht löslich.

Calciumsalz: $(\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \overset{\text{P}}{\text{NO}_2} \cdot \overset{\text{M}}{\text{NH}} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \cdot \overset{\text{I}}{\text{COO}})_2 \text{Ca} + 7\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.
Gelbe, zu Warzen vereinigte Nadeln, leicht löslich in heissem Wasser.

p-Nitro-*m*-amidobenzoësäure (Schmp. 294°),



Dieselbe entsteht durch Verseifen der vorigen mittelst kochender Baryumhydroxydlösung und krystallisirt aus siedendem Alkohol oder Eisessig in ziegelrothen Blättchen oder Nadeln. Auf dem Uhrglasse

erhitzt, sublimirt sie mit gelbem Dampf, ohne zu schmelzen; im Capillarröhrchen dagegen schmilzt sie bei etwa 298° unter vollständiger Zersetzung. Während die symmetrische Nitroamidobenzoëssäure ein in Wasser beständiges salzsaures Salz bildet, wird das durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die ätherische Lösung der *p*-Nitro-*m*-amidobenzoëssäure dargestellte salzsaure Salz durch Wasser momentan zersetzt. Durch Reduction wird die vorliegende Säure in die in hellbraunen Nadeln krystallisirende Diamidobenzoëssäure übergeführt, welche schon durch blosses Erhitzen oder besser bei der Destillation mit Aetzkalk in Orthophenylendiamin übergeht.

Die ausgeführten Analysen ergaben:

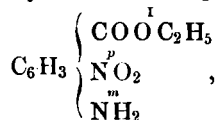
Berechnet		Gefunden	Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung.
für	$\left. \begin{array}{l} \text{COOH} \\ \text{NO}_2 \\ \text{NH}_2 \end{array} \right\}$		
C ₇	46.15	46.61 pCt.	0.3012 g Substanz gaben 0.0960 g Wasser und 0.5150 g Kohlendioxyd.
H ₆	3.30	3.52 »	Stickstoff-Bestimmung.
N ₂	15.38	15.31 »	0.1356 g Substanz gaben bei 17° und 747 mm 18.2 cem Stickstoff.

Salze:

Baryumsalz: $(\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \overset{p}{\text{NO}}_2 \cdot \overset{m}{\text{NH}}_2 \cdot \overset{i}{\text{COO}})_2\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$. Derbe, braunrothe Nadeln, sehr schwer löslich in siedendem Wasser.

Calciumsalz: $(\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \overset{p}{\text{NO}}_2 \cdot \overset{m}{\text{NH}}_2 \cdot \overset{i}{\text{COO}})_2\text{Ca} + 1\text{H}_2\text{O}$. Derbe, dunkelrothe Krystalle mit stark glänzenden Flächen, schwer löslich in siedendem Wasser.

Der Aethyläther (Schmp. 139°),



wurde durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die siedende, alkoholische Lösung der Säure erhalten. Lange, rothe Nadeln, welche leicht löslich sind in Aether, Alkohol, Aceton, Chloroform sowie Eisessig. Interessant ist die Erscheinung, dass er oft aus Alkohol oder Eisessig in gelben, feineren Nadeln krystallisirt, die sich jedoch beim Absaugen durch die Berührung mit Spatel und Filter fast momentan in die erst erwähnte rothe Modification von vielleicht stabilerer Gleichgewichtslage umwandeln.

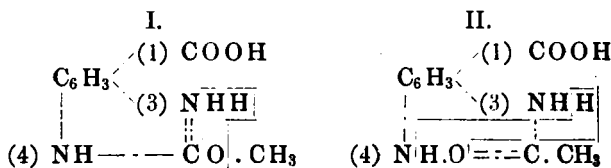
Reduction der *p*-Nitro-*m*-acetamidobenzoëssäure.

Da dieselbe ebenso wie die *m*-Nitro-*p*-acetamidobenzoëssäure beim Abbau *o*-Phenylendiamin giebt, so war auch bei ihrer Reduction eine

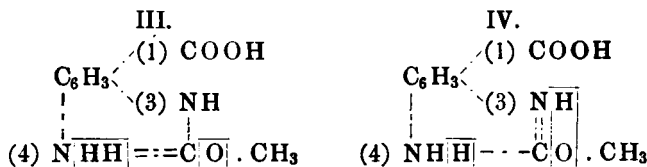
Anhydrosäure zu erwarten, zu deren Darstellung ich wie früher verfuhr. Seltsamer Weise entstand nun dabei wieder die bereits früher beschriebene Anhydroverbindung, wie solches einerseits aus der gleichen Krystallform, Löslichkeit sowie gleichem Schmelzpunkt der Anhydrosäure hervorging, andererseits durch die gleiche Zusammensetzung des sehr charakteristischen Platindoppelsalzes nachgewiesen wurde; es drängt sich daher die Frage auf, wie aus den beiden ganz verschieden constituirten Verbindungen, nämlich der *m*-Nitro-*p*-acet- und der *p*-Nitro-*m*-acetamidobenzoësäure durch Reduction ein und dieselbe Anhydrosäure entstehen kann?

Bekanntlich ist es noch eine offene Frage, in welcher Weise bei der Entstehung der Anhydroverbindungen die Wasserabspaltung vor sich geht; ob das Sauerstoffatom des Säurerestes mit den beiden Wasserstoffatomen der entstandenen Amidogruppe oder aber mit nur einem Wasserstoffatom derselben und demjenigen der säuresubstituirten Amidogruppe als Wasser austritt.

Aus der durch Reduction der *m*-Nitro-*p*-acetamidobenzoësäure zunächst entstehenden Amidosäure könnten also durch verschiedenartige Wasserabspaltung zwei verschiedene Anhydrosäuren von der Constitution I und II entstehen:



Ganz analog könnte man aus der *p*-Nitro-*m*-acetamidobenzoësäure ebenfalls zwei verschiedene Anhydrosäuren: III und VI entstanden denken:



Bei der Betrachtung der vier durch Reduction und verschiedenartige Wasserabspaltung aus den beiden Nitrosäuren der Theorie nach möglichen Formen von Anhydrosäuren I, II, III, IV sieht man sofort, dass I und IV sowie II und III gleiche Constitution besitzen. Aus den beiden isomeren Nitroacetamidobenzoësäuren könnte also ein und dieselbe Anhydrosäure durch verschiedenartigen Wasseraustritt aus den beiden Reductionsproducten entstanden sein. Diese Annahme ist jedoch durch nichts begründet, einfacher und viel wahrscheinlicher

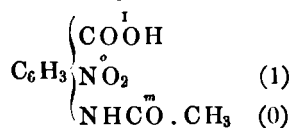
wird die vorliegende Frage durch die Annahme einer Umlagerung erklärt. Ob letztere jedoch bei der Entstehung der Anhydrosäure durch Reduction der *m*-Nitro-*p*-acet- oder der *p*-Nitro-*m*-acetamidobenzoësäure stattfindet, bleibt leider auch bei dieser Annahme unentschieden.

Die bereits angenommene Constitution der Nitro-*m*-acetamidobenzoësäure vom Schmelzpunkt 205—206° ergibt sich aus den beiden Thatsachen, dass dieselbe 1) beim Abbau *o*-Phenylendiamin und 2) bei der Reduction dieselbe Anhydroverbindung giebt wie *m*-Nitro-*p*-acetamidobenzoësäure.

Die bei der Nitrirung der *m*-Acetamidobenzoësäure entstehende isomere Nitrosäure ist die

Benachbarte *o*-Nitro-*m*-acetamidobenzoësäure

(Schmp. 240—241°),



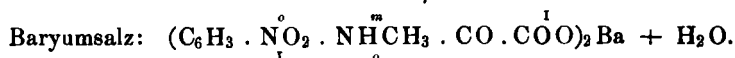
Aus den stark eingedampften Laugen der Baryumsalze der rothen Nitrosäuren wurde dieselbe als hellgraues Pulver durch verdünnte Salzsäure gefällt.

Farblose Nadeln oder hellgraue Tafeln, die in heissem Alkohol, Eisessig sowie Aceton leicht löslich sind und bei 240—241° unter Zersetzung schmelzen.

Die Analysen führten zu folgenden Werthen:

Berechnet		Gefunden	Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung.
C_6H_3	$\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \overset{\text{O}}{\text{N}}\text{O}_2 \\ \overset{\text{m}}{\text{NHC}}\overset{\text{O}}{\text{O}}\text{CH}_3 \end{array} \right.$		
C	48.21	48.16 pCt.	Stickstoff-Bestimmung.
H	3.57	2.99 >	0.2080 g Substanz gaben bei 27° C.
N	12.50	12.59 >	und 752 mm 24.0 ccm Stickstoff.

Salze:

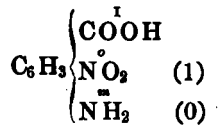


Hellgraue Nadelchen, die schon in kaltem Wasser nicht unbedeutend löslich sind.



Grosse, dünne, hellbraune Tafeln, welche in heissem Wasser leicht löslich sind.

Benachbarte *o*-Nitro-*m*-amidobenzoëssäure
(Schmp. 156 — 157°),



Dieselbe entsteht durch Verseifen der benachbarten *o*-Nitro-*m*-acetamidobenzoëssäure mittelst kochender Baryumhydroxydlösung.

Die Säure schmilzt glatt bei 156 — 157° und krystallisirt aus heissem Wasser sowie Alkohol in derben, oft mehrere Centimeter langen Nadeln von goldgelber Farbe, welche zerfließlich sind in Aceton, leicht löslich in heissem Wasser, kaltem Alkohol, Eisessig und Aether, weniger in Benzol und Chloroform und unlöslich in Ligroin. Beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die ätherische Lösung der Säure wird das salzsaure Salz in weissen derben Kryställchen abgetrennt, die durch Wasser sofort wieder zersetzt werden.

Die benannte *o*-Nitro-*m*-amidobenzoëssäure ist ebenso wie ihre oben beschriebene isomere *p*-Nitro-*m*-amidobenzoëssäure bereits von Griess¹⁾ dargestellt; weshalb jedoch derselbe den charakteristischen Schmelzpunkt verschweigt, ist mir ganz unverständlich.

Die Analysen ergaben:

Berechnet		Gefunden	Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung.
für C_6H_3	$\left\{ \begin{array}{l} \overset{\text{O}}{\text{COOH}} \\ \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{N}}}\text{O}_2 \\ \overset{\text{m}}{\text{NH}_2} \end{array} \right.$		
C	46.15	46.29 pCt.	0.2793 g Substanz gaben 0.0911 g Wasser und 0.4742 g Kohlendioxyd.
H	3.30	3.62 >	Stickstoff-Bestimmung.
N	15.38	15.45 >	0.1112 g Substanz gaben bei 20° C. und 751 mm 15.2 ccm Stickstoff.

Salze:

Baryumsalz: $(\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{N}}}\text{O}_2 \cdot \overset{\text{m}}{\text{NH}_2} \cdot \overset{\text{I}}{\text{COO}})_2\text{Ba} + 7\text{H}_2\text{O}$. Prachtvoll rothe, flache Prismen oder derbe, goldgelbe Nadeln, die in heissem Wasser leicht löslich sind.

Kaliumsalz: $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{N}}}\text{O}_2 \cdot \overset{\text{m}}{\text{NH}_2} \cdot \overset{\text{I}}{\text{COOK}} + 2\text{H}_2\text{O}$. Derbe, tiefrothe Tafeln, die sich in kaltem Wasser leicht lösen.

Constitution der Nitro-*m*-acetamidobenzoëssäure vom Schmelzpunkt 240—241°.

Die durch Verseifung derselben entstehende Nitroamidobenzoëssäure wurde mit Zinn und Salzsäure amidirt; die resultirende Diamidobenzoëssäure gab mit Aetzkalk destillirt Orthophenylendiamin (Schmelz-

¹⁾ Diese Berichte II, 434 und V, 192.

punkt 101—102°); die Nitrogruppe muss also auch bei dieser Säure in die Orthostellung zur Acetamidogruppe getreten sein.

Mononitroderivate der *m*-Acetamidobenzoëssäure, welche die Nitro- und Acetamidogruppe in der Orthobeziehung enthalten, sind theoretisch nur in zwei Isomeren möglich, nämlich:



Die Constitution I kommt nun bereits, wie oben nachgewiesen ist, der bei 205—206° schmelzenden Nitro-*m*-acetamidobenzoëssäure zu; für die vorliegende Säure bleibt also nur die Constitution II, wonach dieselbe als »benachbarte *o*-Nitro-*m*-acetamidobenzoëssäure« zu bezeichnen ist zum Unterschied von der unsymmetrischen Säure, welche die Nitrogruppe in der zweiten Orthostellung zur Carboxylgruppe enthält.

Bei Veröffentlichung der vorstehenden Untersuchungen sei es mir gestattet, meinem hochverehrten, der Wissenschaft so plötzlich durch den Tod entrissenen Lehrer, Hrn. Prof. H. Hübner, welchem ich die Anregung zu dieser Arbeit verdanke, für die stets bereitwillige Unterstützung und Belehrung, die derselbe mir während meines Studiums hat angeeignet lassen, meinen wärmsten Dank in das Jenseit nachzurufen.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

574. W. Merck: Ueber die künstliche Darstellung von Cocain und seiner Homologen.

[Mittheilung aus dem neuen chem. Universitätslaboratorium zu Kiel.]

(Eingegangen am 12. November.)

Fast gleichzeitig mit dem Erscheinen meiner letzten Notiz, über die Synthese des Cocains, hat auch Scraup ein Verfahren veröffentlicht, nach dem er Cocain aus Benzoyllegonin erhalten hat¹⁾. Er hat Benzoyllegonin, Natriummethylat und Jodmethyl im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt und auf diese Weise Cocain regenerirt. Jedoch giebt er selbst an, dass die Ausbeute sehr gering gewesen sei. Nach dem

¹⁾ Monatshefte für Chemie, Juli 1885, 561.