

**302. Christoph Hartmann und Victor Meyer: Ueber die Darstellung der Jodbenzoëssäure.**

(Eingegangen am 21. Juni.)

Vor einiger Zeit <sup>1)</sup> berichteten wir über die Auffindung und Darstellung der Jodbenzoëssäure, welche durch Oxydation der Jodosobenzoëssäure mit alkalischer Permanganatlösung erhalten wurde. Bequemer und in gleicher Ausbeute erhält man diese Säure auf folgende Weise:

5.3 g Jodosobenzoëssäure werden in einer wässrigen Lösung von 4 g Natronhydrat gelöst und in diese Flüssigkeit wird in der Kälte Chlor bis zur Sättigung eingeleitet. Nach dem Ansäuern erhält man einen Niederschlag, der aus einem Gemenge von unveränderter Jodosobenzoëssäure, etwas *o*-Jodbenzoëssäure und zum grössten Theil aus Jodbenzoëssäure besteht. Die geringen Mengen Jodbenzoëssäure sind leicht durch Ausziehen mit Aether zu entfernen. Die beiden anderen Säuren trennt man, wie schon früher <sup>2)</sup> angegeben, mit Hülfe ihrer Ammoniaksalze.

Diese Darstellungsmethode hat den Vorzug, dass man in kürzerer Zeit zum Ziele gelangt und mit weit geringeren Flüssigkeitsmengen zu operiren hat; ausserdem entsteht eine beträchtlich kleinere Menge *o*-Jodbenzoëssäure als Nebenproduct.

Hier sei noch erwähnt, dass die Jodbenzoëssäure sich bei monatelangem Aufbewahren partiell zersetzt. Ein solches Präparat zeigte sich nur noch ganz schwach explosiv; es war etwa zur Hälfte in Jodosobenzoëssäure übergegangen und konnte mittels des Ammoniaksalzes von dieser befreit werden. Der Rest bestand aus unveränderter Jodbenzoëssäure, welche mit starkem Knall explodirte.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

**303. Victor Meyer: Notizen über Aethylnitrolsäure und Nitromethan.**

**Benzoyläthylnitrolsäure.**

Die Nitrolsäuren, obwohl durch ihre schöne Krystallisation sowie durch ihre auffallenden und glatten Reactionen gut charakterisirt, konnten doch zur Zeit ihrer Auffindung — vor 20 Jahren — nicht in wohldefinierte Derivate übergeführt werden, da ihre Salze und Ester sich unbeständig erwiesen und nicht rein zu erhalten waren.

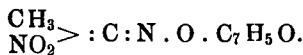
<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 1727.    <sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 1728.

Die seither entdeckte Schotten-Baumann'sche Methode der Benzoylirung gestattet indessen leicht, die Aethylnitrolsäure in ein schön krystallisirendes Benzoylderivat überzuführen:

1 g Aethylnitrolsäure wurde in 5 proc. Natronlauge (0.6 g NaOH) gelöst und mit 1.3 g Benzoylchlorid tüchtig geschüttelt; es tritt geringe Erwärmung ein, die rothe Lösung färbt sich hellgelb und es scheidet sich das Benzoylderivat als weisser, fester Körper ab. Zum Schlusse wurde noch ein geringer Ueberschuss von Benzoylchlorid zugegeben und nochmals tüchtig durchgeschüttelt.

Der Benzoylester bildet, aus Toluol krystallisirt, weisse Blättchen, die bei 137° ohne Zersetzung schmelzen.

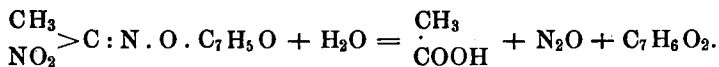
Die Analyse bestätigte die erwartete Zusammensetzung:



Analyse: Ber. Proc. N 13.46.

Gef. » » 13.12.

Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt sich der Ester, ganz entsprechend dem Verhalten der Aethylnitrolsäure, welche in Essigsäure und Stickoxydul zerfällt, in Essigsäure, Stickoxydul und Benzoësäure:



Dieser schön krystallisirende Aether lässt sich andauernd ohne Zersetzung aufbewahren, während die Nitrolsäuren selbst bekanntlich nach einiger Zeit in Fettsäuren, Stickstoff und Untersalpetersäure zerfallen.

#### N a t r i u m n i t r o m e t h a n.

Während das Nitroäthan und seine nächst höheren Homologen leicht in die reinen Natriumsalze überzuführen sind, welche durch Fällung mit alkoholischem Natron sofort von der richtigen Zusammensetzung erhalten werden, bot mir das Natriumnitromethan s. Z. bei der Analyse gewisse Schwierigkeiten. Beim Füllen mit alkoholischem Natron erhielt ich dasselbe stets von niedrigerem Natriumgehalt, welcher nicht der erwarteten Formel  $\text{CH}_2\text{NaNO}_2$  sondern der Formel  $\text{CH}_2\text{NaNO}_2 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (oder  $+ \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ) entsprach.

Man erhält indessen das Salz sofort rein und von der Zusammensetzung  $\text{CH}_2\text{NaNO}_2$ , wenn man Nitromethan mit Aether verdünnt und die Lösung nicht mit alkoholischem Natron, sondern mit einer Auflösung von Natrium in Alkohol fällt. Der mit Aether ausgewaschene und über Schwefelsäure getrocknete Niederschlag ergab bei der Analyse 27.4 statt 27.7 pCt. Natrium.

Dies Salz ist bei weitem explosiver, als die früher von mir beschriebene Verbindung. Während diese in kleinen Mengen nur mässig verpufft, detonirt die reine Verbindung mit ausserordentlicher Heftigkeit. Wird dieselbe in einem Reagenzrohr lose zusammengedrückt und dann erhitzt, so ist die Explosion so heftig, dass das Rohr jedesmal in Staub verwandelt wird. Auch auf dem Platinblech explodirt die Substanz lebhaft. Erwärmt man eine kleine Probe der mit alkoholischem Natron gefällten, wenig explosiven Substanz auf dem Uhrglase kurze Zeit im Wasserbad, so geht sie rasch unter Verwitterung in die stark explodirende Verbindung über.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

### 304. Christian Göttig: Ueber die Bildung von Chlorhydrinestern im Allgemeinen und einen neuen Dichlorhydrinester der Anissäure.

(Eingegangen am 16. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Vor kurzer Zeit theilte ich mehrere Beobachtungen<sup>1)</sup> mit, wonach die Entstehung von Estern der drei Oxybenzoësauren aus deren Lösungen in Glycerin unter Einwirkung von Salzsäure sich nicht in normaler Art unter ausschliesslicher Bildung von Oxybenzoësäureglycerinäthern, sondern in der Weise vollzieht, dass hauptsächlich Dichlorhydrinester der betreffenden Säure entstehen.

Bei meinen Versuchen, festzustellen, wie weit sich diese Anomalie auch auf andere Säuren ähnlicher und verschiedener Constitution erstreckt, hat sich bis jetzt herausgestellt, dass auch theilweise bei entsprechender Behandlung ganz anders constituirter Säuren, wie z. B. der Gallussäure und der Bernsteinsäure, Körper entstehen, welche bei Behandlung mit Kalilauge, durch Entwicklung eines von Epichlorhydrin herrührenden chloroformähnlichen Geruches, sich als Ester eines Dichlorhydrins kennzeichneten, während die der Oxybenzoësäure näher stehende Phtalsäure beispielsweise durch Einwirkung von Salzsäure chlorfreie Producte lieferte.

Bei der mehr oder minder beträchtlichen Schwierigkeit, diese Körper zu isoliren, ist es mir bis jetzt nur gelungen, einen Dichlorhydrinester der Anissäure,  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_3\text{H}_5 \cdot \text{Cl}_2$ , in nachfolgend beschriebener Weise rein zu gewinnen.

Bei mehrstündiger Behandlung einer über  $100^\circ \text{C}$ . im Kochsalzbade erhitzten Lösung von Anissäure in etwa dreissigfacher Menge reinen Glycerins mit Salzsäuregas bildete sich eine Substanz, die bei

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 508, 2741, 3845; 25, 811.