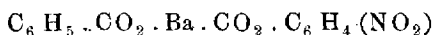


10. H. Salkowsky: Ueber ein Doppelsalz der Benzoëssäure und Paranitrobenzoëssäure.

(Eingegangen am 1. Januar 1876; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Im ersten Heft dieser Berichte (VIII, S. 637) habe ich eines eigenthümlichen Bariumdoppelsalzes der Benzoëssäure und Paranitrobenzoëssäure Erwähnung gethan, indem ich jedoch damals die Frage offen liess, ob dasselbe nicht vielleicht als ein Gemisch anzusehen sei. Durch einige seitdem angestellte synthetische Versuche habe ich die Existenz dieses Doppelsalzes jetzt mit Sicherheit erwiesen.

Zunächst stellte ich das erwähnte Salz aus abgewogenen Mengen von Benzoëssäure und Paranitrobenzoëssäure auf demjenigen Wege dar, welcher zuerst zur Beobachtung desselben geführt hatte, d. h. durch vorsichtiges Abdampfen der durch Kochen mit Wasser und BaCO_3 abgesättigten Säuren. Die hierzu benutzte Paranitrobenzoëssäure war durch Oxydation von Paranitrozimmtsäure dargestellt und ihre Reinheit durch Analyse des Bariumsalzes bewiesen (gef. 16.02 pCt. H_2O und 24.45 pCt. Ba; die Formel $(\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{CO}_2)_2\text{Ba} + 5\text{H}_2\text{O}$ verlangt 16.10 pCt. H_2O und 24.51 pCt. Ba). Das ausgeschiedene, einigemal mit wenig kaltem Wasser gewaschene Doppelsalz war wasserfrei und enthielt 32.46 pCt. Ba. Die Formel des benzoë-paranitrobenzoësauren Bariums



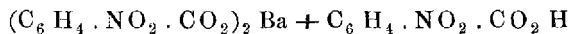
erfordert 32.3 pCt. Ba. Die durch Salzsäure abgeschiedene Säure schmolz bei 191° .

Der Umstand, dass das Doppelsalz wasserfrei ist; während die Bariumsalze der Benzoëssäure und Paranitrobenzoëssäure mit Krystallwasser krystallisiren, spricht dagegen, dass man es hier nur mit einem Gemisch zu thun hat. Man könnte freilich noch den Einwand machen, dass die Bildung eines wasserfreien Salzes sich durch die Anwendung höherer Temperatur bei seiner Darstellung erklärt. Es erübrigte daher den Versuch bei gewöhnlicher Temperatur zu wiederholen.

Die hierzu erforderlichen Lösungen wurden wie oben aus im Verhältniss gleicher Moleküle abgewogenen Quantitäten Benzoëssäure und Paranitrobenzoëssäure unter Anwendung einer solchen Menge Wasser hergestellt, dass sich beim Erkalten der ursprünglich heissen Lösung nichts ausschied. Bei allmählicher freiwilliger Verdunstung dieser Lösungen wurde jedesmal das in Rede stehende Doppelsalz in harten Krystalldrusen erhalten, jedoch nicht immer rein, sondern häufig durchwachsen von Blättchen gleichzeitig ausgeschiedenen paranitrobenzoësauren Baryts. Bisweilen schieden sich ausser den letzt-erwähnten Blättchen auch grössere durchsichtige Krystalle von paranitrobenzoësaurem Barium (durch die Analyse als solches constatirt)

aus und einmal wurde beobachtet, dass die so gebildeten Krystalle sich allmählig wieder auflösen, während die anfangs kleinen Krystalle des Doppelsalzes in derselben Masse an Grösse zunehmen. Das Doppelsalz, welches unter günstigen Umständen völlig rein und wasserfrei erhalten wird, bildet grosse, farblose, gelbliche oder schwach bräunliche Drusen linsenförmiger Krystallaggregate, sehr ähnlich denen des benzolsulfosauren Bariums. In gut ausgebildeten Krystallen wurde es nie beobachtet. Die Analyse zweier Krystallisationen ergab 32.24 und 32.42 pCt. Ba. Die durch Salzsäure ausgeschiedene Säure schmolz regelmässig bei 192° .

Es wurde vorhin bemerkt, dass die Lösungen, aus denen sich das Doppelsalz bilden sollte, so verdünnt hergestellt wurden, dass sich beim Erkalten der ursprünglich heissen Flüssigkeit nichts auschied. Dies ist nicht in aller Strenge richtig. Bei Anwendung von Paranitrobenzoesäure, welche durch Oxydation von Paranitrotoluol mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure dargestellt war — aber nur bei dieser — scheiden sich vielmehr jedesmal beim Erkalten und Stehen der Lösung über Nacht schmale, federfahnenartig zusammengesetzte Blättchen in geringer und, wie es scheint, constanter Quantität aus (auf je 5 Gr. des Säuregemisches, die zu ca. 150 CCm. gelöst waren, etwa $\frac{1}{3}$ Gr.) und erst in der von diesen abfiltrirten Lösung traten die oben beschriebenen Krystallisationserscheinungen ein. Da die erwähnten Blättchen nur aus Nitrobenzoesäure von bestimmter Darstellungsweise erhalten wurden, so lag es nahe, sie für das Bariumsalz einer die letztere verunreinigenden Säure zu halten, wofür auch ihr Bariumgehalt — etwas über 22 pCt. — zu sprechen schien. Allein die nähere Untersuchung dieses Salzes ergab, dass seine Säure reine Paranitrobenzoesäure ist (ber. C = 50.30, H = 3.00. Gef. C = 50.67, H = 3.23); der Schmelzpunkt wurde bei 238° gefunden. Das lufttrockene Salz gab weder bei 180° noch bei stärkerem Erhitzen im Röhrchen bis zur beginnenden Zersetzung die geringste Spur Wasser aus, so dass vorläufig nichts übrig bleibt, als es für ein saures Salz der Paranitrobenzoesäure von der Formel



zu halten. Allerdings verlangt diese Formel nur 21.54 pCt. Ba, während die Analyse von drei verschiedenen Darstellungen 22.29, 22.55 und 22.42 pCt. ergeben.

Doppelsalze zweier organischer Säuren sind nicht neu. Nicklés¹⁾ beschrieb mehrere Salze der von Nöllner zuerst erhaltenen Butteressigsäure, Laurent²⁾ ein Silbersalz der Nitrodragonasinsäure d. h.

¹⁾ Gmelin's Handbuch V, 115.

²⁾ Journ. f. pract. Chem. XXVII, 239.

der Anissäure und Nitranissäure, Ladenburg¹⁾ ein Bleidoppelsalz der Paramidobenzoësäure mit der Essigsäure. Ich glaubte die Aufmerksamkeit von Neuem auf diesen Gegenstand lenken zu dürfen, da derartige Doppelsalze sich unter Verhältnissen bilden können, wo ihre Bildung unerwünscht ist und zu Irrthümern Veranlassung geben kann. So ist es mir, wie schon früher erwähnt, nicht unwahrscheinlich, dass Fittica's Nitrobenzoësäure vom Schmelzpunkt 180° aus einem derartigen Gemisch besteht, zumal er neuerdings zugegeben hat, dass seine Nitrobenzoësäure trotz sorgfältiger Reinigung nicht frei von Benzoësäure war. Meine Versuche über diesen Gegenstand beschränken sich vorläufig auf das beschriebene Bariumsalz, jedoch bin ich damit beschäftigt, sie durch Darstellung einiger anderer Salze zu vervollständigen.

Königsberg i. Pr., Universitätslaboratorium, 31. Dec. 1875.

11. A. Hilger: Ueber Hesperidin.

(Mittheilungen aus dem Laboratorium für angewandte Chemie und pharmaceutischen Institute der Universität Erlangen.)

(Eingegangen am 4. Jan. 1876; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Die ersten Angaben über diesen Körper verdanken wir Brandeo²⁾ und Lebreton³⁾ im Jahre 1828, welche Beide ziemlich gleichzeitig aus den unreifen Früchten der Orangen Hesperidin darstellten. Lebreton, der dasselbe auch in Pomeranzen, Citronen und Limonen fand, stellte es aus den markigen Theilen der Früchte durch Extraction mit Wasser, Concentration des geklärten Saftes, Neutralisation mit Kalkwasser, vollständiges Eindampfen bis zur Trockne, Ausziehen des Rückstandes mit Alkohol und Ausfällen dieser Lösung mit Essigsäure dar. Auf diese Weise wurde dasselbe als weisses Pulver oder in warzenförmigen Krystallen erhalten.

Im Jahre 1829 arbeitete Widemann⁴⁾ ebenfalls mit unreifen Pomeranzen und isolirte einen Körper, der keinesfalls rein und mindestens sehr stark mit äpfelsaurem Kalk vermischt war. Später hören wir noch Landerer⁵⁾ über den Gegenstand mit wenig verwerthbaren Anhaltspunkten und auch Jonas⁶⁾, der unreife Pomeranzen mit saurem Landwein $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ Jahre macerirte, um Hesperidin darzustellen

¹⁾ Diese Berichte VI, 130.

²⁾ Archiv des Apothekervereines, Bd. XXVII.

³⁾ Journ. d. Pharm., Juli 1828.

⁴⁾ Repertor. d. Pharm. Bd. 32.

⁵⁾ Repertor. d. Pharm. Bd. 32.

⁶⁾ Archiv d. Pharm. 1847.