

weinsäure auf dieselbe Weise dargestellt. Ich war gemeinschaftlich mit Frl. Lermontoff bemüht, die Säure in grossen Quantitäten darzustellen, um einige von ihren Umwandlungen, welche theoretisch besonders wichtig sind, zu studiren. Ich kann schon jetzt sagen, dass die Säure identisch ist mit der, welche aus Glutaminsäure erhalten wird. Sie destillirt fast ohne Zersetzung und unterscheidet sich dadurch von den drei Isomeren. Die ausführliche Beschreibung meiner vergleichenden Untersuchungen über verschiedene isomere Pyroweinsäuren wird bald der Oeffentlichkeit übergeben werden.

Moscau, 15./3. Mai.

211. F. Fittica: Ueber Nitrobenzoësäuren.

(Eingegangen am 17. Mai.)

Meine fortgesetzten Untersuchungen bezüglich der Nitrobenzoësäuren haben im Allgemeinen die letzteren Angaben ¹⁾ darüber bestätigt. Was zuerst die Säure von 127° Schmelzp. betrifft, so habe ich früher bereits erwähnt, dass sie bei der Aetherification nach der gewöhnlichen Methode den der Metanitrobenzoësäure entsprechenden Aether von 41° Schmelzpunkt liefert, aus welchem durch Verseifung, wie ich nachträglich fand, die Metanitrobenzoësäure von 142° Schmelzpunkt abgeschieden werden kann, eine Thatsache, welche die früheren Untersuchungen von Naumann ²⁾ bestätigt.

Entweder musste demzufolge, wie auch nach den Meinungen der widersprechenden Chemiker, die Säure von 127° Schmelzpunkt unrein sein, oder durch gewisse unmittelbar wirkende Agentien in die Metanitrobenzoësäure umgewandelt werden können. Die von mir ausgeführten Analysen (I. C = 50.53, H = 3.9 pCt. und II. C = 50.5 pCt., H = 3.5 pCt.) statt der zu verlangenden Zahlen (C = 50.3 pCt., H = 2.99 pCt.), sowie die damit übereinstimmenden Beobachtungen früherer Forscher (Mulder, Wilbrand und Beilstein, Mills) machten es zwar wahrscheinlich, dass ich keine unreine Substanz in Händen hatte, allein bei späteren Versuchen war es mir auffallend, dass ich häufig nach Methoden, welche mir sonst die Nitrobenzoësäure von 127° Schmelzpunkt geliefert hatten, diejenige von 142° (Metanitrobenzoësäure) bekam, ohne mir die Ursache davon sofort erklären zu können.

Ich habe nach allen für die Darstellung der Nitrobenzoësäure gegebenen Methoden gearbeitet, aber es ist mir bis jetzt noch nicht gelungen, für die Darstellung der Säure von 127° Schmelzpunkt eine

¹⁾ Diese Ber. VIII, 710 und 741.

²⁾ Ann. d. Chem. 133, 206.

sichere Vorschrift aufzufinden. Mills¹⁾ giebt an, dass dieselbe durch Kochen von Benzoëssäure mit Salpetersäure entstehe, indessen scheint es hierbei wesentlich auf die Dauer der Einwirkung und Concentration der Salpetersäure anzukommen. Die Methode, welcher ich mich vorzugsweise bediente, um die fragliche Nitrobenzoëssäure zu bereiten, ist folgende. Man trägt ein Theil gepulverte Benzoëssäure in ein Gemisch von 2 Thl. concentrirter Schwefelsäure mit 2 Thl. Salpetersäure ein und reinigt die rohe Masse nach einem weiter unten zu beschreibenden Verfahren. Ich beobachtete nun, dass ich die Metanitrobenzoëssäure statt der erwarteten Säure von 127° Schmelzpunkt auf übrigen demselben Wege stets erhielt, wenn ich das Nitrirungsgemisch beim Eintragen der Benzoëssäure sich höher als 60° erwärmen und bei der Ueberführung in das Bariumsalz die Nitrosäure mit überschüssigem Barytwasser längere Zeit heiss in Berührung liess. Auch wenn die Concentration der gebrauchten Salpetersäure einem höheren spec. Gew. als 1.4 entsprach, machte ich die gleiche Beobachtung.

Ich hatte demzufolge darauf Bedacht zu nehmen, 1) dass die bei der Nitrirung zu verwendende Salpetersäure kein höheres spec. Gew. als 1.4 besitze, 2) dass die Einwirkungstemperatur 60° nicht überschreite und 3) dass zur Ueberführung in das Bariumsalz kein kaustisches Barythydrat in Anwendung gebracht werde. Zu dem Ende wurde 1 Thl. gepulverte Benzoëssäure in ein Gemisch von 2 Thl. Salpetersäure und 2 Thl. Schwefelsäure eingetragen unter zeitweiligem Abkühlen, um den angegebenen Temperaturbedingungen zu genügen; nach völligem Eintragen darauf das Gemisch so lange sich selbst überlassen, bis der Quecksilberfaden des darin eingesenkten Thermometers stetig zu sinken begann und endlich in Wasser geschüttet. Die nach dem Erkalten abgeschiedene Säure krystallisirt man einmal um, löst sie darauf in heissem Wasser und destillirt mit Wasserdampf so lange, bis eine Probe des Destillats durch Eisenchlorid nicht mehr getrübt wird, also frei von Benzoëssäure ist. Den filtrirten Kolbenrückstand lässt man erkalten, löst die erhaltenen ausgewaschenen Krystalle abermals in heissem Wasser und sättigt die Lösung mit kohlensaurem Barium. Das nach dem Erkalten abgeschiedene, in Blättchen krystallisirende Bariumsalz wird von der Mutterlauge getrennt, längere Zeit ausgewaschen, um die in der Lange vorhandene Orthonitrobenzoëssäure zu entfernen und endlich mit Salzsäure in der Hitze zersetzt. Die so gewonnene Nitrobenzoëssäure besitzt nach zweimaligem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt bei 135—136°. Ihre Analyse ergab:

$$\begin{aligned} \text{I. } 0.2616 \text{ Substanz} &= 0.485 \text{ CO}_2 \\ &= 50.5 \text{ pCt. C. und } 0.0792 \text{ H}_2\text{O} = 3.3 \text{ pCt. H;} \end{aligned}$$

¹⁾ Jahresber. für 1866, 342.

II. 0.5048 Substanz = 0.9365 CO₂ = 50.5 pCt. C
und 0.1458 H² O = 3.19 pCt. H.

(Die Theorie verlangt 50.3 pCt. C und 2.99 pCt. H. Diese Säure verhält sich in chemischer Beziehung derjenigen von 127° Schmelzpunkt völlig gleich, obwohl sie höher schmilzt. Ich würde nun nicht anstehen, die Säure von 127° (vergl. die obigen Analysen) als ein wenig verunreinigt zu bezeichnen, wenn nicht meine früheren Beobachtungen im Einklange mit denjenigen anderer oben citirter Forscher sich befänden. Nach Mills wird die Säure von 127° Schmelzpunkt, die derselbe seinen Analysen zufolge völlig rein erhielt, (C = 50.3 pCt.; H = 2.99 pCt.) durch Erhitzen über ihren Schmelzpunkt hinaus meistens in eine zwischen 133 bis 136° schmelzenden Substanz verwandelt, welche eine physikalische Isomerie zwischen den Säuren von 127 und 136° vermuthen lassen dürfte. Ich behalte mir vor, darüber später mich definitiv zu äussern.

Die Nitrobenzoësäure von 135° giebt durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure, wenn man dabei die Temperatur von 60° nicht überschreitet, dieselbe Amidobenzoësäure (154—156°), die ich als 4. Amidobenzoësäure bezeichnet und für deren Zinndoppelsalz ich den Schmelzpunkt zu 143° angegeben habe. Diese letztere Beobachtung konnte ich in der Folge wieder hestätigen, allein auch bemerken, dass der Schmelzpunkt des Zinndoppelsalzes häufig etwas niedriger ausfiel, ohne dass dabei der Körper nach dem Ausfällen des Zinns eine andere Amidobenzoësäure, als die besprochene, lieferte. Die Zinnbestimmung des bei 141 bis 143° schmelzenden Körpers gab folgende Resultate:

0.2548 Substanz = 0.0702 Sn O₂ = 21.59 pCt. Sn

(Die Berechnung für $(C_6H_4 \overset{NH_2}{\underset{COOH}{C}}, HCl)_2 Sn Cl_2$
ergiebt 21.72 pCt. Sn).

Will man aus dem Zinndoppelsalz die neue Amidosäure gewinnen, so hat man zweckmässig jede unnöthige Temperaturerhöhung zu vermeiden. Es empfiehlt sich daher, auf dem Wasserbade das Zinn durch kohlen-saures Natrium auszufällen, das Filtrat mit Essigsäure zu versetzen und mit Aether auszuschütteln. Nach dem Abdestilliren des Letzteren krystallisirt man aus Alkohol, oder aus wenig Wasser nicht mehr als zweimal um, weil das kochende Wasser die Säure allmählig zersetzt.

Die so erhaltene Substanz schmolz zwischen 154 und 156° nach den früheren Angaben und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0.1623 Substanz = 0.3678 CO₂ = 61.8 pCt. C
und 0.0820 H₂ O = 5.61 pCt. H;

II. 0.3948 Substanz = 0.880 CO₂ = 60.8 pCt. C
und 0.1752 H₂ O = 4.9 pCt. H.

(Berechnung für $\text{C}_6\text{H}_4\frac{\text{NH}_2}{\text{COOH}}$: C = 61.31 pCt.; H = 5.1 pCt.)

Zur eingehenderen Vergleichung mit der Metamidobenzoëssäure habe ich die neue Substanz in etwas grösserer Menge, und um sie reiner zu erhalten, mittelst Schwefelammonium bereitet. Doch hat man dabei eine gewisse Temperaturgrenze, die ich indess bis jetzt noch nicht genau erkannt habe, die aber bei 80° zu liegen scheint, einzuhalten. Am zweckmässigsten verfährt man folgendermaassen.

Man löst die Nitrobenzoëssäure von 127 oder 135° Schmelzpunkt in verdünntem, überschüssigen, wässerigen Ammoniak und zwar in der Kälte auf, bringt die in einem Kolben befindliche Lösung in Wasser von 70 bis 80° und leitet so lange Schwefelwasserstoff hinzu, bis eine Probe durch den Letzteren nicht mehr getrübt wird. Unter fortwährendem Zuleiten von Schwefelwasserstoff verdampft man bis auf ein kleines Volum, fügt Essigsäure hinzu und lässt krystallisiren, wobei die Krystalle zumeist sehr langsam entstehen. Die abgeschiedenen gelblichen Massen werden aus Wasser umkrystallisirt, wodurch sie sich zu kleinen Nadeln gestalten. Dieselben schmolzen meistens bei 154 bis 156° , zuweilen auch bei 156 bis 158° , waren wie die mittelst Zinn und Salzsäure dargestellte Substanz fast geschmacklos, im Gegensatz zu der Metamidobenzoëssäure, welche intensiv süßsäuerlich schmeckt, und lösten sich schwieriger wie jene in Wasser. Sie wiesen bei der Analyse folgende Zahlen auf:

0.173 Substanz = 0.3908 CO_2 = 61.6 pCt. C

und $0.087 \text{ H}_2\text{O}$ = 5.58 pCt. H.

Aus dieser Säure habe ich in der Folge das Bleisalz und die schwefelsaure Verbindung bereitet, weil diese Salze die zumeist charakteristischen im Vergleich zur Metamidobenzoëssäure sind. Die Bleiverbindung der neuen Säure ist ein schweres, gelbes, in 400 Thl. heissen Wassers lösliches Pulver, während die entsprechende Verbindung der Metamidobenzoëssäure eine in kleinen, farblosen Nadeln anschliessende, in heissem Wasser leicht lösliche Substanz ist. Beide Körper sind wasserfrei, und die Bleibestimmung des ersteren, welcher sich bei 230° zersetzt, ergab:

I. 0.3428 Substanz = 0.215 PbSO_4 = 42.8 pCt. Pb;

II. 0.3913 Substanz = 0.244 PbSO_4 = 42.6 pCt. Pb.

Berechnet für $(\text{C}_6\text{H}_4\frac{\text{NH}_2}{\text{COO}})_2 \text{ Pb}$ = 43.2 pCt. Pb.)

Dieses Bleisalz wird durch Ausfällen entweder einer wässerigen Lösung der neuen Amidobenzoëssäure oder ihres Ammoniumsalzes durch essigsaures Blei erhalten. Die letztere Methode empfiehlt sich besonders.

Die schwefelsaure Verbindung der neuen Amidosäure unterscheidet sich durch ihren Schmelzpunkt und ihrer Krystallform von der ent-

sprechenden der Metanitrobenzoësäure. Während diese in feinen, weissen, seideglänzenden Nadeln anschießt, krystallisirt jene in dicken, kurzen, gelblichen Prismen. Diese schmilzt im wasserhaltigen Zustande bei 235° , jene bei 225° . In Wasser ist diese schwieriger als jene löslich. Die neue Substanz krystallisirt wie die entsprechende Verbindung der Metamidobenzoësäure mit 1 Mol. Wasser.

I. 0.4796 der über Schwefelsäure getrockneten Substanz verloren bei 135° erhitzt $0.0196 = 4.08 \text{ pCt. H}_2\text{O}$;

II. 0.3616 der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben $0.211 \text{ Ba SO}_4 = 8.02 \text{ pCt. S.}$

Berechnung für $(\text{C}_6\text{H}_4\overset{\text{NH}_2}{\underset{\text{COOH}}{\text{C}}})_2 \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
 $= 4.61 \text{ pCt. H}_2\text{O}$ und 8.2 pCt. S.)

Wenn aus diesem Körper die Schwefelsäure durch Barythydrat ausgefällt worden ist, so giebt das Filtrat mit Bleilösung denselben schwer löslichen, gelben, amorphen Niederschlag, der die Bleiverbindung der neuen Amidobenzoësäure characterisirt, und wird dasselbe stark verdampft und mit Essigsäure angesäuert, so krystallisirt daraus die entsprechende Amidosäure, deren Schmelzpunkt ich übrigens zwischen 156 und 160° gefunden habe.

Was die hier niedergelegten Versuche anlangt, so füge ich noch hinzu, dass sie eigentlich nichts weiter als die Bestätigung früherer Angaben von Mulder¹⁾, Wilbrand und Beilstein²⁾, Fischer³⁾, Mills⁴⁾ über Nitrobenzoësäuren, sowie von Zinin⁵⁾ über Amidobenzoësäuren sind. Letzterer führt an, dass die Amidobenzoësäure mit Bleioxyd drei Reihen von Salzen bilde: a. ein gelbes in Wasser fast unlösliches Pulver, b. schwer lösliche, farblose Nadeln und c. glänzende, leicht lösliche Blättchen.

Im Anschlusse an obige Mittheilungen will ich noch eine Beobachtung erwähnen, welche ein Beispiel für die Schwierigkeiten giebt, die bezüglich der Reindarstellung der Amidobenzoësäuren auftreten und Täuschungen veranlassen können. Behandelt man die Nitrobenzoësäure von 135° Schmelzpunkt mit Schwefelammonium derart, dass man die Säure nicht im Ueberschusse von wässerigem Ammoniak, sondern in genau so viel des Letzteren löst, als zur Bildung eines neutralen Salzes erforderlich ist, und nun im Wasserbade längere Zeit mit Schwefelwasserstoff zusammenbringt, so tritt ein Zeitpunkt ein, bei welchem man eine chemische Verbindung der Formel

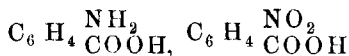
¹⁾ Ann. d. Chem. 34, 297.

²⁾ Dasselbst 128, 257.

³⁾ Dasselbst 127, 140.

⁴⁾ Jahresber. f. 1866, 342; Journ. Chem. Soc. London 1865 and 1866.

⁵⁾ Journ. f. pract. Chem. 36, 103 (1845).



in Lösung hat. Dieselbe scheint ein Bleisalz von ähnlicher Farbe und ähnlichem Verhalten gegen Wasser zu bilden, als dasjenige der Amidobenzoëssäure von $154 - 156^\circ$ Schmelzpunkt und den Schmelzpunkt zwischen 158 und 160° zu besitzen. In heissem Wasser ist sie leicht, in kaltem schwierig löslich und scheidet sich aus ersterem in gelblichen, schlecht ausgeprägten Krystallen ab.

0.3036 einer zwischen 158 und 160° schmelzenden Substanz gaben $0.6082 \text{ CO}_2 = 54.64 \text{ pCt. C}$ und $0.116 \text{ pCt. H}_2\text{O} = 4.24 \text{ pCt. H}$ (Berechnung für $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_6$: $\text{C} = 55.26 \text{ pCt.}$, $\text{H} = 3.94 \text{ pCt.}$).

Dass dieser Körper wirklich aus einer Verbindung von Nitrobenzoëssäure (135°) und Amidobenzoëssäure (156°) besteht, beweist sein Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure. Erwärmt man ihn damit gelinde, so löst er sich leicht zu einer durch Abkühlen erstarrenden Masse. Giesst man diese im flüssigen Zustande in Wasser, so bleibt die schwefelsaure Amidobenzoëssäure in Lösung, während die Nitrobenzoëssäure ausfällt. Letztere wurde umkrystallisirt, auf ihren Schmelzpunkt, der bei $135 - 136^\circ$ gefunden wurde, geprüft und analysirt.

0.2616 Substanz $= 0.484 \text{ CO}_2 = 50.45 \text{ pCt. C}$

und $0.0796 \text{ H}_2\text{O} = 3.3 \text{ pCt. H}$.

(Berechnung für $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{NO}_2 \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$: $\text{C} = 50.3 \text{ pCt.}$, $\text{H} = 2.99 \text{ pCt.}$)

Das Filtrat, welches die schwefelsaure Amidobenzoëssäure enthielt, gab nach dem Verdampfen dicke, gelbliche Prismen, die nach dem Umkrystallisiren bei 235° schmolzen und durch Barythydrat von der Schwefelsäure befreit mit essigsaurem Blei den gelben, schweren, für die Bleiverbindung der neuen Amidosäure charakteristischen Niederschlag erzeugten.

Mit den hier niedergelegten Thatsachen glaube ich meine früher ausgesprochene Ansicht über die Existenz einer vierten Nitrobenzoëssäure wesentlich stützen zu können und nicht am wenigsten dürften hierzu die charakteristischen Eigenschaften der ihr entsprechenden Amidosäure beitragen. Es scheint mir nicht wohl möglich, dass Spuren von Verunreinigungen irgend welcher Art selbst in den Derivaten so bedeutende Unterschiede hervorbringen könnten, obwohl die Möglichkeit an sich nicht ausgeschlossen bleibt. Dazu kann ich allerdings bemerken, dass eine absichtlich mit Benzoëssäure verunreinigte Metanitrobenzoëssäure, die den Schmelzpunkt bei 130° besass, doch mit Schwefelammonium die Metamidobenzoëssäure (174°) lieferte. Vielleicht sind aber hier nur physikalische Isomerien anzunehmen, gestützt auf die leichte Ueberführbarkeit der Nitrosäure in die gewöhnliche Metanitrobenzoëssäure. Einwirkungen von kaustischen Alkalien und Erdalkalien bewirken diese Umwandlung und auch die concentrirte

Salzsäure scheint ähnlich zu wirken. In der Folge werde ich versuchen, den der Nitrosäure entsprechenden Aether unter Vermeidung einer Temperaturerhöhung über 50° hinaus aus dem Silbersalz der Säure darzustellen, da der auf gewöhnliche Weise aus ihr bereitete Aether derjenige der Metanitrobenzoësäure (41° Schmp.) ist. Auch gedenke ich Versuche über die Umwandlung der Amidosäure von 156° Schmelzpunkt in die Metamidobenzoësäure anzustellen.

Zum Schluss bemerke ich noch, dass die Nitrosäure von 178° Schmelzpunkt vielleicht der Diphenylreihe zugehörig ist, und es eine irrige, auf den nahezu übereinstimmenden Schmelzpunkt begründete Vermuthung von mir war, die Säure von $138 - 141^{\circ}$ Schmelzpunkt, welche ein Gemisch von der bei 127° schmelzenden Nitrobenzoësäure und dem bei 178° schmelzenden Nitrokörper ist, mit der Metanitrobenzoësäure identisch zu halten.

Marburg, den 17. Mai 1876.

212. F. Fittica: Ueber die Einwirkung von Aethylnitrat auf Benzoësäure bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure.

(Eingegangen am 17. Mai.)

Bei Versuchen, auf synthetischem Wege zu der Nitrobenzoësäure von 127° Schmp. zu gelangen, bin ich von dem Gedanken ausgegangen, zuerst den ihr entsprechenden Aether zu gewinnen und zwar durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure oder wasserfreier Phosphorsäure auf ein Gemisch von Benzoësäure und Aethylnitrat. Obgleich nun diese Versuche noch nicht abgeschlossen sind, so erlauben doch die bis jetzt erlangten Resultate eine vorläufige Mittheilung.

Nach mehrfach wiederholten Vorproben wurde zu dem Ende zweckmässig befunden, Benzoësäure in theoretisch berechneter Menge in wasser- und alkoholfreien Aether zu lösen, die entsprechende Menge Aethylnitrat hinzuzufügen und das Gemisch in concentrirte, aber nicht rauchende Schwefelsäure einfließen zu lassen. Weder die rauchende Schwefelsäure, noch die wasserfreie Phosphorsäure eignen sich zu diesem Zweck, und nimmt man Alkohol statt Aether, so läuft man Gefahr, fast ausschliesslich Benzoësäureäther zu bekommen. Bei der Reaction hat man ausserdem die Temperatur des Gemisches nicht über 75° hinaus steigen zu lassen. Nach der Einwirkung giesst man die Masse in Wasser, trennt die oben schwimmende, ätherische Schicht ab, entfernt davon den Aether, wäscht das so gewonnene schwarzbraune Oel anfangs mit wässerigem kohlensauren Natrium und später mit warmem Wasser sorgfältig aus, destillirt einmal mit Wasser-