

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-

dampf und rectificirt nach dem Trocknen. Während der Destillation mit Wasserdampf schieden sich im Kühler grünlich gelbe Krystalle ab, welche nach dem Umkrystallisiren bei 41° schmolzen und ihrem ganzen Verhalten nach als Metanitrobenzoësäureäther sich kennzeichneten. Das der Rectification unterworfenen Oel siedete anfangs zwischen 205 und 280° und konnten aus demselben erhebliche Mengen bei 210° siedenden Benzoësäureäthers gewonnen werden. Nach wiederholtem Destilliren restirte ein bei 270 bis 280° siedendes Liquidum, welches mit wässerigem Kali verseift wurde. Die nach mehrfachen Umkrystallisiren so erhaltene Säure war schwach gelblich, geschmacklos und bestand aus kleinen, matten, in heissem Wasser leicht löslichen Nadeln, welche zwischen 136 und 137° schmolzen und bei 130° wieder erstarrten. Sie bestanden merkwürdiger Weise aus einer Verbindung von Nitrobenzoësäure und Benzoësäure, die ein Analogon in der von Salkowski¹⁾ beschriebenen Verbindung aus Paranitrobenzoësäure und Benzoësäure findet. Meine Säure gab folgende analytische Data:

$$0.298 \text{ Substanz} = 0.6352 \text{ CO}^2 = 58.11 \text{ pCt. C und}$$

$$0.1096 \text{ H}^2 \text{ O} = 4.08 \text{ pCt H}$$

$$(\text{Berechnung für } \text{C}^6 \text{ H}^5 \text{ COOH, C}^6 \text{ H}^4 \begin{smallmatrix} \text{NO}_2 \\ \text{COOH} \end{smallmatrix})$$

$$58.01 \text{ pCt C und } 3.8 \text{ pCt. H).}$$

Diese Säure lässt sich durch kohlen-saures Barium spalten in Nitrobenzoësäure mit dem Schmelzpunkt 128 — 130° und Benzoësäure, welche letztere in allen ihren Eigenschaften erkannt wurde. Aus dem schwer löslichen Bariumsalz krystallisirte die Nitrosäure nach Versetzen mit Salzsäure in der Siedehitze, und gab dieselbe nach zweimaligem Umkrystallisiren aus kochendem Wasser folgende analytische Zahlen:

$$0.1668 \text{ Substanz} = 0.3062 \text{ CO}^2 = 50.06 \text{ pCt. C und}$$

$$0.052 \text{ H}^2 \text{ O} = 3.4 \text{ pCt. H.}$$

$$(\text{Berechnung: C} = 50.3 \text{ pCt.; H} = 2.99 \text{ pCt.})$$

Die hier in ihren vorläufigen Resultaten mitgetheilte Untersuchung gedenke ich in der Folge abzuschliessen.

Marburg, den 17. Mai 1876.

¹⁾ Diese Ber. IX, 24.