

Diese Säure löst sich leicht in Alkalien wie auch in Säuren.

Das salzaure Salz bildet lange, durchsichtige, flache Prismen, von Wasser zersetzbare.

Das Platinsalz scheidet sich aus concentrirter Lösung in gelben Krystallen ab, unter dem Mikroskop erscheinen zusammengehäufte Blättchen. Einmal abgeschieden ist das Salz schwer löslich in Wasser und in Salzsäure.

Gefunden	Berechnet für $(C_{10}H_6NO_2Cl)_2 + PCl_4$ ($Pt = 194.4$)
Pt 25.62	25.6 pCt.

Das Silbersalz ist schwer löslich in Wasser, es scheidet sich als farbloser, lichtbeständiger, flockiger Niederschlag ab, der beim Kochen krystallinisch wird.

Die bei 100° getrocknete Substanz ergab:

Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_6NO_2Ag$
Ag 38.44	38.5 pCt.

Das neutrale Ammoniaksalz gibt mit essigsaurem Kupfer einen lichtgrünen Niederschlag, der sich nach mehrtägigem Stehen in prachtvolle, violette Nadeln oder schmale Blättchen verwandelt. Mit Cobaltnitrat erhält man schöne, rosarote Prismen, ziemlich schwer löslich in Wasser, mit Chlorealcium in concentrirter Lösung farblose Nadeln, häufig zu prachtvollen Rosetten vereinigt, in heissem Wasser leicht löslich.

Alle diese Eigenschaften stimmen so vollkommen überein mit der Chinolinbenzcarbonsäure aus Metanitrobenzoësäure, dass an der Identität nicht gezweifelt werden kann.

In der Chinolinsulfosäure steht daher die Sulfogruppe an derselben Stelle, wie die Carboxylgruppe in der Chinolinbenzcarbonsäure aus Metanitrobenzoësäure, für welch' letztere allerdings, wie auch Skraup und Schlosser hervorheben, zwei Formeln denkbar sind.

480. Paul Friedlaender: Ueber die Nitrirung von Paranitrozimmtsäure.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium d. Kgl. B. Akad. d. Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 18. November.)

In der Voraussetzung, durch weiteres Nitrieren der Paranitrozimmtsäure respektive deren Aether zu Dinitroderivaten zu gelangen, welche eine der Dinitrohydrozimmtsäure¹⁾ analoge Stellung der Nitrogruppen besässen, untersuchte ich schon vor längerer Zeit auf Veranlassung

¹⁾ Gabriel und Zimmermann, diese Berichte XII, 600; XIII, 1680.

von Hrn. Prof. Baeyer bei Gelegenheit von Arbeiten, welche die Fabrikation des Indigos bezweckten, die Einwirkung von Salpetersäure unter verschiedenen Bedingungen auf die genannten Substanzen.

In der That wurden hierbei mit Leichtigkeit nach dem weiter unten beschriebenen Verfahren Körper erhalten, welche die erwartete Zusammensetzung zu besitzen schienen. Indessen zeigte eine nähtere Untersuchung bald, dass die Constitution der erhaltenen Verbindungen mit der erwarteten durchaus nicht übereinstimmte, da es gelang, bei der Oxydation dieselben in glatter und quantitativer Weise in Para-nitrobenzaldehyd überzuführen.

Es musste daher ein Salpetersäurerest in irgend einer Weise mit der Seitenkette der Paranitrozimmtsäure in Verbindung getreten sein.

Erst seit Kurzem in der Lage diese Untersuchung nach längerer Unterbrechung wieder fortsetzen zu können, würde ich nicht schon jetzt die folgenden fragmentarischen Mittheilungen der Gesellschaft vorlegen, wenn nicht die nahe Verwandtschaft, welche die untersuchten Substanzen mit den schönen von Gabriel und Rudolf Meyer kürzlich beschriebenen Derivaten der Dinitrophenylessigsäure¹⁾ zu besitzen scheinen, eine Abgrenzung beider Arbeitsgebiete wünschenswerth erscheinen liesse.

Zur Darstellung der erwähnten Verbindungen verfährt man in folgender Weise:

Paranitrozimmtsäureäthyläther (Schmp. 137°) wird in kleineren Portionen (bis 50 g) in eine abgekühlte Mischung von 6 Theilen concentrirter Schwefelsäure und 3 Theilen Salpetersäure von 50° B. eingetragen. Die hierbei stattfindende Erwärmung darf 60° nicht überschreiten. Nach eingetreterner Lösung giesst man die Flüssigkeit in viel Wasser und nimmt nach mehrstündigem Stehen die ausgeschiedene halbfeste Masse mit Aether auf. Die ätherische Lösung wird kurze Zeit mit etwas Sodalösung geschüttelt und hinterlässt dann beim Verdunsten dicke, compakte, hellgelbe Tafeln einer neuen Verbindung. Dieselbe löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol und kann daraus in gut ausgebildeten Krystallen erhalten werden. Sie schmilzt bei 109—110° und zersetzt sich bei höherem Erhitzen. Bei der Analyse, deren Ausführung ich Hrn. Rau verdanke, wurden Zahlen erhalten, welche am besten mit der Formel C₁₁H₁₀N₂O₆ übereinstimmen:

	Gefunden		Berechnet
C	49.42	49.95	49.63 pCt.
H	3.91	3.92	3.79 -
N	11.10	11.14	10.56 -

¹⁾ Diese Berichte XIV, 882, 2832.

In analoger Weise wurde aus Paranitrozimmtsäuremethyläther eine Verbindung erhalten, welche aus Alkohol in weissen Nadeln vom Schmp. 104° krytallisiert. Beide Substanzen zeigen schwach saure Eigenschaften, indem sie zwar von wässrigen Alkalien nicht gelöst werden, mit alkoholischem Kali dagegen Salze bilden, aus welchen Säuren wieder die ursprünglichen Verbindungen frei machen.

Auch aus freier Paranitrozimmtsäure konnte durch Einwirkung von Salpeterschwefelsäure ein weiter nitrites Derivat erhalten werden, welches aus Aceton in schönen Nadeln vom Schmp. 196—197° krytallisiert.

Den nächsten Aufschluss über die Stellung der in die Paranitrozimmtsäure respektive deren Aether eingetretenen Stickstoffgruppe erhält man bei der Oxydation derselben. Kurzes Kochen mit einer Lösung von Chromsäure in Eisessig führt sie glatt und quantitativ in Paranitrobenzoësäure über, während bei Einwirkung weniger energisch wirkender Oxydationsmittel wie chromsaures Kali und Eisessig, Salpeterschwefelsäure und Andere mehr ebenso glatt Paranitrobenzaldehyd entsteht. Letztere Reaktion bildet den Inhalt eines deutschen Reichspatents No. 15,743 vom 20. Februar 1881.¹⁾

Der auf diesem Wege dargestellte Paranitrobenzaldehyd stimmt in seinen Eigenschaften vollständig mit dem von O. Fischer und Ph. Greiff²⁾ aus Paranitrobenzylchlorid erhaltenen. Er schmilzt bei 106° und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
C	55.34	55.63 pCt.
H	3.46	3.31 -
N	9.60	9.23 -

Es geht hieraus hervor, dass beim Nitrieren von Paranitrozimmtsäure eine Stickstoffgruppe in die Seitenkette getreten ist. Ueber die Art und Weise der Bindung derselben hoffe ich durch das Studium der Reduktionsprodukte näheren Aufschluss zu erhalten und behalte mir darüber weitere Mittheilungen vor.

¹⁾ Diese Berichte XIV, 2817.

²⁾ Diese Berichte XIII, 669.