zwungen sind, welches in festem Zustande zu gewinnen, sich durchaus keine Möglichkeit bietet, da seine Dissociationstemperatur unter dem Gefrierpunkt seiner gesättigten Lösung liegt.

Rostock, den 25. April 1877.

219. R. Hellon und A. Oppenheim: Ueber Propionylpropionsäureäther.

Ein Druckfehler auf S. 701 dieser Berichte lässt es erscheinen, als ob die Dichtigkeit des Propionylpropionsäureäthers bis 15° höher sei als bis 0° . Die betreffenden Zahlen sind jedoch wie folgt bei $0^{\circ} = 0.9948$ (nicht 0.9048) bei $15^{\circ} = 0.9827$.

220. Leo Liebermann: Ueber Metanitro- und Metamidobenzacetylsäure.

(Eingegangen am 28. April.)

Durch Einwirkung von Acetylchlorür auf amidobenzoësaures Silber, hat Forster¹⁾ eine Säure dargestellt, die er Acetoxybenzaminsäure nennt, und welche mit der Hippursäure isomerisch ist. Dieser Säure wird gewöhnlich folgende Struktur zugewiesen.

die insofern mit der Struktur der normalen Hippursäure übereinstimmt, als in beiden Körpern die Bindung des Benzoëssäurerestes mit der Seitenkette durch die Gruppe NH bewerkstelligt wird.

Ich habe nun eine Metamidobenzacetylsäure (also eine isomere Hippursäure) dargestellt, welche mit der Acetoxybenzaminsäure Forster's, die Fittig²⁾ Acetylmamidobenzoëssäure nennt, nicht identisch ist und glaube nachweisen zu können, dass man bei meiner Säure nicht das Recht hätte, ein solches Verhalten der Amidogruppe (also eine Bindung der Seitenkette an den Benzolkern durch Stickstoff) anzunehmen, da sich eine solche Annahme nur auf das analoge Verhalten der genannten Gruppe in anderen Verbindungen stützen würde.

Wenn man die oben angeführte Formel betrachtet, so sieht man, dass supponirt wird, ein H der Amidogruppe werde zur Ergänzung der Carboxylgruppe verwendet, d. h. es fände eine Umlagerung statt.

¹⁾ Annal d. Chem. 117, p. 165.

²⁾ Grundriss der org. Chemie, neunte Auflage, p. 367.

Das Gesagte wird deutlicher, wenn man sich folgendes Reactionsschema ansieht:

Da bei einer durch dieselbe Reaction entstandenen Nitroverbindung so etwas nicht möglich ist, so musste die Darstellung einer solchen und die Ueberführung derselben in die Amidoverbindung zu einem positiven Resultate führen, d. h. Aufklärung verschaffen über das Verhalten der Gruppe NH_2 .

Ich habe also zunächst die Metanitrobenzocetylensäure dargestellt, indem ich metanitrobenzoësaures Silber und Acetylchlorür aufeinander wirken liess. Die Metanitrobenzoëssäure wurde nach den Methoden von Gerland¹⁾ und Griess²⁾ dargestellt; schon das einmal umkrystallisirte Gemisch der noch nicht von einander getrennten 3 Nitrosäuren (Meta-, Ortho- und Parasäure) gab bei der Verbrennung gut stimmende Zahlen³⁾.

	Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_4$.	Gefunden.
C	50.29 pCt.	50.03 pCt.
H	2.99 -	3.57 -

Ich habe gefunden, dass es bei der Darstellung der Nitrobenzoëssäure zweckmässig ist, die Benzoëssäure zu schmelzen, den erhaltenen Kuchen zu Pulver zu zerreiben und dieses Pulver mit Salpeter zu mischen. Die Mischung ist dann eine innigere und die Nitrirung eine vollständigere, als wenn man einfach mit krystallisirter Benzoëssäure arbeitet. Auch habe ich statt 3 Thle. 4 Thle. conc. Schwefelsäure auf einen Theil geschmolzene Benzoëssäure und 2 Thle. Salpeter verwendet.

Es ist schon von Gerland (l. c.) angegeben, aber vielleicht nicht genug hervorgehoben worden, dass man nach beendiger Nitrirung die Mischung so lange erhitzen soll, bis sich an der Oberfläche des Gemisches eine ölige Schicht absetzt. Ich habe gefunden, dass dies immer gerathen ist, sonst erhält man leicht ein unvollständig nitrirtes Produkt, aus dem es kaum mehr gelingt, die Benzoëssäure zu entfernen. Die schon oft angegriffenen Beobachtungen Fittica's⁴⁾ verdanken ihre Entstehung wahrscheinlich einer solchen unvollkommenen Nitrirung; denn wie mich mehrere Versuche gelehrt haben, lässt sich aus dem Gemische von Nitrobenzoëssäure und Benzoëssäure, letztere weder durch lange, fortgesetzte Destillation mit Wasser (ich habe ein solches Gemisch 8 Tage lang destillirt ohne alle Benzoëssäure ent-

¹⁾ Annal. d. Chem. XCI, p. 185.

²⁾ Diese Berichte VIII, p. 526.

³⁾ Es sei hier erwähnt, dass ich ein der verwendeten Benzoëssäure gleiches Gewicht einmal umkrystallisirter Nitrosäuren erhielt.

⁴⁾ Diese Berichte VIII, p. 252.

fernen zu können), noch auch durch Erhitzen der Trockensubstanz bis über den Schmelzpunkt der Benzoëssäure vollständig entfernen.

Auch habe ich zwei Säuren mit 125° und 179° Schmelzpunkt gefunden, die vielleicht mit den Säuren Fittica's (l. c.) identisch sind. Sie bestehen aus anscheinend constanten Gemischen von Benzoëssäure und Nitrobenzoëssäure. Diese Säuren enthalten nach meinen Analysen 52—54 pCt. C. (Ein Gemisch von 6 Aeq. Nitrobenzoëssäuren enthält circa 53 pCt. C., während die Nitrobenzoëssäure 50.29 pCt. verlangt.)

Ich habe nun nach Griess (l. c.) die 3 Nitrosäuren durch Darstellung ihrer Barytverbindungen getrennt und nach öfterem Umkrystallisiren des zuerst auskrystallisirenden, metanitrobenzoësauren Bariums und Zerlegung dieser Verbindung mit Salzsäure, die reine Metasäure vom Schmelzpunkte 142° C. erhalten. Sie wurde in Ammoniak gelöst, das überschüssige Ammoniak durch Abdampfen entfernt und die neutrale Lösung mit salpetersaurem Silber gefällt. Das abgepresste und getrocknete Silbersalz wurde fein zerrieben und nach und nach unter Abkühlung in Acetylchlorür eingetragen.

Es ist nothwendig, einen Ueberschuss von Acetylchlorür zu verwenden, denn nimmt man äquivalente Mengen nitrobenzoësaures Silber und Acetylchlorür, so ist das Volumen der letzteren Flüssigkeit (welche spec. schwer ist) zu gering, als dass eine vollkommene Mischung beider Körper stattfinden könnte.

Mit dem Eintragen der letzten Portion des Silbersalzes ist die Reaction beendet. Man giesst das Gemisch nun unter Umrühren in viel Wasser, filtrirt vom ausgeschiedenen Chlorsilber ab und verdunstet das Filtrat am Wasserbade. Man erhält eine schöne Krystallisation, bestehend aus langen, spiessförmigen Prismen, die dem quadratischen System anzugehören scheinen. Abgepresst und bei 100° C. getrocknet bilden sie ein sehr voluminöses, leichtes, lockeres Krystallpulver.

Die bei 100° C. getrockneten Krystalle aus verschiedenen Darstellungen, gaben bei der Verbrennung folgende Zahlen:

	Gefunden.		Berechnet für $C_9 H_7 NO_3$
C	51.46	51.26 pCt.	51.67 pCt.
H	3.20	3.78 -	3.34 -

Der Schmelzpunkt dieser Krystalle liegt bei 130 — 132° C. corr. Die Krystalle sind leicht löslich in Alkohol, Aether und heissem Wasser, weniger in kaltem. Die wässrige Lösung reagirt intensiv sauer. Beim Erhitzen im Glasröhrchen schmelzen sie anfangs zu einer gelblichen Flüssigkeit und zersetzen sich dann unter Entwicklung eines Geruches nach bitteren Mandeln und Bildung eines krystallinischen Sublimates.

Beim raschen Erhitzen explodirt der Körper ziemlich heftig, er kann daher nicht im Schiffchen, sondern nur mit Kupferoxyd gemischt verbrannt werden. Bei der Einwirkung concentrirter Mineralsäuren, sowie bei derjenigen von Zinn und conc. Salzsäure wird er in Nitrobenzoëssäure (resp. Amidobenzoëssäure) und Essigsäure gespalten.

Salze. Bis jetzt gelang es mir nur das Bleisalz darzustellen und zwar durch Schütteln der kalten, wässrigen Lösung der Metanitrobenzocetylsäure mit Bleioxyd bis zum Verschwinden der sauren Reaction. Die abfiltrirte Flüssigkeit giebt beim Verdunsten das in dünnen, nadelförmigen Prismen krystallisirende Bleisalz. Abgepresst und bei 100° C. getrocknet, gab es bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden.	Berechnet für $(C_9H_6NO_3)_2Pb + 2H_2O$.
C	32.81	32.77
H	2.81	2.42.

In einer zweiten Portion des Bleisalzes habe ich nun direct das Krystallwasser bestimmt und in der That 2 Mol. gefunden.

	Gefunden.	Berechnet für $(C_9H_6NO_3)_2Pb + 2H_2O$.
5.21 pCt. H_2O		5.46 pCt. H_2O .

Die 2 Mol. Wasser entweichen bei 105° C.

Die Versuche, das Silber- und Barytsalz für die Analyse rein darzustellen (ersteres durch Füllen der mit Ammon neutralisirten Lösung mit Silbernitrat, letzteres durch Neutralisation der wässrigen Lösung der freien Säure mit Bariumcarbonat) misslangen. Diese Salze scheinen sich sehr leicht zu zersetzen¹⁾.

Bei der Reduction der Metanitrobenzocetylsäure mit Schwefelwasserstoff in ammoniakalischer Lösung, erhielt ich nach Verjagung des Schwefelwasserstoffes und Ansäuern mit Essigsäure anfangs Krystallisationen, welche bei der Analyse mit keiner hier in Betracht kommenden Verbindung stimmende Zahlen gaben; erst die zu aller-letzt auskrystallisirte und mit Thierkohle entfärbte Portion, gab Zahlen, welche mit der Metamidobenzocetylsäure (der isomeren Hippursäure) stimmten.

	Gefunden.	Berechnet für $C_9H_7NO_3$.
C	60.21 pCt.	60.33 pCt.
H	5.37 -	5.02 -

Diese Säure ist ziemlich leicht löslich in Wasser und scheint nicht unzersetzt zu schmelzen; es bildet sich nämlich ein krystallinisches Sublimat, während der rückständige Theil bei 166° C. schmilzt, also so nahe der Metamidobenzoëssäure (165°), dass dieser Theil wahrscheinlich nichts anderes ist, als die aus der Zersetzung der Metamidobenzocetylsäure hervorgegangene Metamidobenzoëssäure.

¹⁾ Ich bin gegenwärtig mit der Beschaffung neuen Materials zum Studium der metanitrobenzocetyl-sauren Salze beschäftigt.

Wir haben also durch Einwirkung von Acetylchlorür auf metanitrobenzoesäures Silber eine neue Säure, die Metanitrobenzacetylsäure erhalten:

Welche Structur kommt dieser Verbindung zu?

Wir haben schon gesehen, dass diese Verbindung eine entschiedene Säure ist, denn es konnte das Bleisalz erhalten werden und die wässrige Lösung reagirt intensiv sauer. Das ungewöhnliche der Formel, welche ich für diesen Körper aufstellen muss, wird es rechtfertigen, dass ich doch noch einiger Versuche gedenke, die ich vorgenommen habe, um zu beweisen, dass dieser Körper wirklich eine Säure und zwar eine einbasische und kein Anhydrid ist.

I. Ich habe 0.200 Gramm in Wasser gelöst, die Lösung mit normal Alkali titirt und aus dem verbrauchten Alkali 0.201 Gramm Nitrobenzacetylsäure berechnet.

II. Ich habe ferner die Metanitrobenzacetylsäure sowohl mit Wasser als auch mit verdünnten Mineralsäuren destillirt und im Destillate nie eine Spur Essigsäure gefunden.

Beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser blieb der Körper immer gleich zusammengesetzt.

Der Körper ist also eine Säure, und eine Formel wie diese

kann demselben nicht zukommen.

Wir haben also nur die Wahl zwischen einem dreifach substituirtten Benzol:

und

Wenn man bedenkt, dass sich der Acetylrest von dieser Verbindung ziemlich leicht löst (s. oben), was bei einer Bindung von C am C des Benzolkernes nicht wahrscheinlich wäre, so muss man sich für die letztere Formel entscheiden, welche einer Art von Ketonsäure entspräche.

Mit Schwefelammonium konnten wir die Nitroverbindung direct in die Amidoverbindung überführen, und so glaube ich das Recht zu haben, auch dieser dieselbe Structur zuzuschreiben nämlich:

mithin aber auch nachgewiesen zu haben, dass die Amidogruppe in diesem Falle nur eine indifferente Rolle spielt, indem die Substitution nicht in ihr stattfindet.

Innsbruck, med. chem. Laboratorium.

221. Leo Liebermann: Notizen.

(Eingegangen am 28. April.)

I. Lösung von Schwefel in Essigsäure.

Als ich einst die Ammoniakverbindung einer Säure, in einer Lösung, welche Schwefelwasserstoff enthielt, mit Essigsäure versetzte, einige Zeit an einem warmen Orte stehen liess und dann mit Wasser verdünnte, fiel es mir auf, eine Trübung zu erhalten, welche offenbar von Schwefel herrührte.

Ich fand dann in der That, dass sich Schwefel in nicht unbedeutlicher Menge in warmer concentrirter Essigsäure, spurenweise aber auch in mässig verdünnter löst.

Verdünnt man solche Lösungen mit Wasser, so fällt der Schwefel als Milch aus, verdunstet man sie unter der Bunsen'schen Pumpe, so bleiben schöne, lange Prismen zurück, welche nur aus Schwefel bestehen. Auch beim Erkalten der Lösung krystallisirt der Schwefel aus.

Sowohl Schwefelblumen als auch Stangen- und amorpher Schwefel lösen sich in concentrirter Essigsäure.

II. Nachweis von Fuchsin im Weine.

Fuchsinlösungen geben im Spectrum einen sehr intensiven, charakteristischen Absorptionsstreifen zwischen 130 und 138 (wenn die Natriumlinie auf 120 eingestellt ist), also zwischen *D* und *E* näher zu *E*, zwischen gelb und grün.

Ich habe Fuchsin in weissen und rothen Weinen gelöst und gefunden, dass dasselbe bei einer Verdünnung von 1:500.000 noch nachgewiesen werden kann ¹⁾.

Innsbruck, med. chem. Laboratorium.

222. H. Freiherr Jüptner v. Jonstorff: Notizen über Molekularumlagerungen.

(Eingegangen am 28. April.)

1) Ich besitze seit dem Jahre 1869, d. i. seit acht Jahren Jod, das in einem Glasfläschchen verwahrt in einem Kasten aufbewahrt

¹⁾ In einem der letzten Hefte dieser Berichte (IX, S. 1906) findet sich eine Abhandlung von Hermann W. Vogel, in welcher bemerkt wird, dass die Für-