

hat bereits die Erfahrung gelehrt, dafs nicht alle Oxyssäuren in diesem Sinne durch Jodwasserstoff reducirt werden, namentlich gelingt es nicht, die Salicylsäure auf diese Weise in Salylsäure zu verwandeln. Es wäre der Mühe werth, zu prüfen, wie sich in dieser Beziehung die isomere Oxybenzoessäure verhält.

Nach obigem Verhalten darf man die Anissäure als Methyloxyparabenoessäure betrachten, und kann man ihre Zusammensetzung durch die Formel $\text{HO} \cdot (\text{C}_{12} \left\{ \begin{smallmatrix} \text{H}_4 \\ \text{C}_2\text{H}_3 \end{smallmatrix} \right\} \text{O}_2) [\text{C}_2\text{O}_2] \text{O}$ ausdrücken. — Ich bin eben damit beschäftigt, Monojodbenzoessäure auf Methyloxyd-Natron einwirken zu lassen, in der Hoffnung, auf diese Weise die der Anissäure isomere Oxy-methylbenzoessäure zu erhalten.

XXX. Ueber Paranitrobenzoessäure, eine neue der Nitrobenzoessäure isomere Säure, und deren Abkömmlinge;

von Dr. *Georg Fischer* aus Frankfurt a. M.

Wird das aus toluolhaltigem Benzol mit rauchender Salpetersäure gewonnene rohe Nitrobenzol zur Entfernung der beigemengten Säure mit verdünnter Natronlauge geschüttelt, und die alkalische wässerige Flüssigkeit hernach mit Salzsäure neutralisirt, so fällt eine Säure in gelben Flocken nieder, welche nach wiederholtem Umkrystallisiren aus heifsem Wasser mit etwas Thierkohle, einige Aehnlichkeit mit der Benzoessäure hat, aber stets schwach gelb gefärbt ist.

Die Analyse derselben ergab folgende Zahlen :

0,227 Grm., der bei 100° C. getrockneten Substanz, mit Kupferoxyd zuletzt im Sauerstoffstrom verbrannt, lieferten 0,418 Grm. Kohlensäure = 50,2 pC. Kohlenstoff. Die Wasserstoffbestimmung wurde durch ein Versehen unbrauchbar.

0,419 Grm., nach Dumas' Methode der Stickstoffbestimmung analysirt, gaben 30,0 CC. Stickgas von 0° C. und bei 760^{mm} Druck. Hieraus berechnen sich 8,7 pC. Stickstoff.

Diese Zahlen passen gut auf die Zusammensetzung der Nitrobenzoesäure, welche 50,3 pC. Kohlenstoff und 8,4 pC. Stickstoff enthält.

Ich war eben damit beschäftigt, eine gröfsere Menge dieser Säure darzustellen, als Professor Kolbe von Dr. Kalle, Besitzer einer Anilinfarbenfabrik zu Biberich, eine Substanz zur Untersuchung zugeschickt erhielt, welche auf ähnliche Weise gewonnen war und mit der von mir dargestellten Säure die grösste Aehnlichkeit besafs. Dieselbe hatte sich aus der zur Nitrirung grofser Mengen des käuflichen toluolhaltigen Benzols benutzten Salpetersäure, nachdem sie mit Wasser verdünnt war, als scheinbar amorphes Pulver abgeschieden und war durch Auswaschen mit kaltem Wasser gereinigt.

Zugleich mit dieser Säure hatte Dr. Kalle noch eine beträchtliche Menge des sehr schön krystallisirten Ammoniaksalzes derselben übersandt. Dieses Material, welches Herr Professor Kolbe mir auf's Bereitwilligste überliefs, habe ich zu vorliegender Untersuchung benutzt, nachdem ich mich durch vergleichende Versuche von der Identität dieser Säure mit der von mir dargestellten Säure überzeugt hatte.

Auch die Kalle'sche Säure behält nach mehrmaligem Umkrystallisiren eine schwach gelbe Färbung. Die Analyse der bei 100° C. getrockneten blätterigen Krystalle führte zu folgenden Resultaten.

0,470 Grm., mit Kupferoxyd und zuletzt im Sauerstoffstrom verbrannt, gaben 0,8685 Grm. Kohlensäure und 0,137 Grm. Wasser = 50,4 pC. Kohlenstoff und 3,2 pC. Wasserstoff.

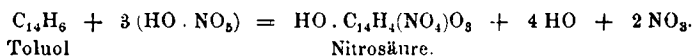
0,592 Grm., nach Dumas' Methode der Stickstoffbestimmung analysirt, gaben 45,32 CC. Stickgas von 0° C. und bei 760^{mm} Druck, entsprechend 7,9 pC. Stickstoff.

0,445 Grm. gaben nach derselben Methode 28,36 CC. Stickgas von 0° C. und bei 760^{mm} Druck = 8,0 pC. Stickstoff.

Diese Zahlen passen gut auf die procentische Zusammensetzung der Nitrobenzoësäure.

	berechnet		gefunden	
C ₁₄	84	50,3	50,4	—
H ₅	5	3,0	3,2	—
N	14	8,4	7,9	8,0
O ₈	64	38,3	—	—
	167	100,0.		

Diese Säure ist augenscheinlich ein Oxydationsproduct des Toluols; ihre Bildung läßt sich leicht durch folgende Formel interpretiren :



Schon bei oberflächlicher Betrachtung erkennt man leicht, daß dieselbe mit der eigentlichen Nitrobenzoësäure nicht identisch ist; diese Verschiedenheit tritt bei genauerer Vergleichung noch deutlicher hervor. Ich bezeichne sie zur Unterscheidung von der Nitrobenzoësäure mit dem Namen „Paranitrobenzoësäure“.

Die Paranitrobenzoësäure hat folgende Eigenschaften. Sie krystallisirt aus heißer wässriger Lösung beim langsamen Erkalten in kleinen Blättchen, sublimirt in feinen Nadeln, löst sich leicht in Alkohol und Aether, wie in kochendem Wasser. Bringt man zu kochendem Wasser eine größere Menge Paranitrobenzoësäure, als sich darin lösen kann, so

schmilzt diese überschüssige Säure nicht, wie die Nitrobenzoësäure, zu einem klaren Oele, sondern zieht sich zu einem zähen Schleim zusammen, welcher sich hernach in heissem Wasser schwierig löst.

Die Paranitrobenzoësäure schmilzt bei 240° C., die Nitrobenzoësäure schon bei 127° C.

Auch die Salze der Paranitrobenzoësäure, und, wie ich weiter unten zeigen werde, die daraus hervorgehenden Producte sind sehr verschieden von denen der Nitrobenzoësäure.

Besonders stark fällt die Verschiedenheit bei Vergleichung ihrer Kalksalze in die Augen. Während der nitrobenzoësaure Kalk weisse, undeutliche, zu Warzen vereinigte Krystalle bildet mit 2 At. Krystallwasser, welche zwischen 130 und 190° C. entweichen, krystallisirt der paranitrobenzoësaure Kalk in sehr regelmässigen, zolllangen, breiten, glasglänzenden Tafeln mit 9 At. Wasser, von denen 8 At. im Vacuum schon beim Trocknen über Schwefelsäure fortgehen, das letzte aber erst bei 150° C. entweicht.

Ueber ihre Salze theile ich noch folgende Beobachtungen mit.

Das *paranitrobenzoësaure Ammoniak* krystallisirt leicht aus der überschüssiges Ammoniak enthaltenden wässerigen Lösung beim Verdunsten in schönen grossen, glänzenden Blättern.

Paranitrobenzoësaurer Kalk $\text{CaO} \cdot \text{C}_{14}(\text{H}_1, \text{NO}_4)\text{O}_3 + 9\text{HO}$. Man erhält dieses Salz leicht durch Kochen der Säure oder auch ihres Ammoniaksalzes mit Kalkmilch. Es ist in Wasser leicht löslich, und krystallisirt, wie vorhin angegeben, in schönen grossen Tafeln.

Die Analyse gab folgende Zahlen :

0,543 Grm. des bei 100° C. getrockneten Salzes wurden mit einer Mischung von chromsaurem Blei und Kupferoxyd, zuletzt im Sauerstoffstrom verbrannt (die Verbrennung ist

schwierig, und gelang weder mit Kupferoxyd allein, noch auch mit chromsaurem Blei). Es wurden 0,900 Grm. Kohlensäure und 0,146 Grm. Wasser erhalten = 45,2 pC. Kohlenstoff und 3,0 pC. Wasserstoff.

0,686 Grm. des bei 150° C. getrockneten Salzes, in wässriger Lösung mit oxalsaurem Ammoniak gefällt, gaben 0,176 Grm. kohlensauen Kalk = 10,2 pC. Ca.

	berechnet		gefunden
C ₁₄	84	45,2	45,2
H ₄	4	2,2	3,0
Ca	20	10,7	10,2
N	14	7,5	—
O ₃	64	34,4	—
	186	100,0.	

Zur Bestimmung des Krystallwassergehaltes wurden 1,426 Grm. des zwischen Fließpapier abgepressten und darauf zerkleinerten Salzes ins Vacuum über Schwefelsäure gebracht, bis keine erhebliche Gewichtsabnahme mehr erfolgte. Sie verloren 0,406 Grm. = 28,5 pC. Wasser. Diefs entspricht einem Verlust von 8 At. Wasser, berechnet 27,9 pC.

1,426 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren beim Erhitzen auf 150° C. 0,429 Grm. = 30,1 pC. Wasser. Dem Gehalt an 9 At. Wasser entsprechen 30,3 pC.

Ueber 200° C. erhitzt, verpufft das Salz, ohne vorher zu schmelzen.

Paranitrobenzoësäures Bleioxyd PbO . C₁₄(H₄, NO₄)O₃ (bei 100° C.) ist durch Neutralisiren der wässrigen Säurelösung mit kohlensaurem Blei erhalten, und krystallisirt in dünnen langen Nadeln, an ihrer Basis zu Gruppen vereinigt. Zugleich entsteht noch ein schwer lösliches, nicht krystallisirt erhaltenes, wahrscheinlich basisches Salz.

0,632 Grm. des bei 100° C. getrockneten Bleisalzes, mit Kupferoxyd und zuletzt im Sauerstoffstrom verbrannt, gaben 0,733 Grm. Kohlensäure und 0,094 Grm. Wasser = 31,6 pC. Kohlenstoff und 1,64 pC. Wasserstoff.

1,0815 Grm., mit Schwefelsäure erhitzt, hinterliessen 0,597 Grm. schwefelsaures Bleioxyd = 37,7 pC. Blei.

C ₁₄	84,0	31,2	31,6
H ₄	4,0	1,5	1,6
Pb	103,6	38,4	37,7
N	14,0	5,2	—
O ₈	64,0	23,7	—
	<hr/> 269,6	<hr/> 100,0.	

Das *paranitrobenzoësäure Silberoxyd*, durch Neutralisiren der heißen Säurelösung mit salpetersaurem Silberoxyd dargestellt, krystallisirt nach dem Eindampfen der wässerigen Lösung in langen seideglänzenden Nadeln. Das isomere nitrobenzoësäure Silberoxyd krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen. Wird die wässerige Lösung des paranitrobenzoësauren Silberoxyds zum Sieden erhitzt, so erleidet das Salz eine partielle Zersetzung. Beim starken Erhitzen des trockenen Salzes verpufft dasselbe, wie alle Salze dieser Säure.

Paramidobenzoësäure.

Die Isomerie der Nitrobenzoësäure und Paranitrobenzoësäure liefs mich vermuthen, daß diese Säuren in der nämlichen Beziehung zu einander stehen möchten, wie die Benzoësäure und Salylsäure, und daß die Paranitrobenzoësäure Nitrosalylsäure sei. Um hierüber Gewißheit zu erhalten, schien mir der einfachste Weg der, die Paranitrobenzoësäure in die Amidosäure und diese weiter in die Oxysäure überzuführen. Letztere müßte sich dann mit der Salicylsäure identisch erweisen.

Die in dieser Richtung angestellten Versuche haben jene Vermuthung nicht bestätigt, aber zu anderen nicht minder interessanten Resultaten geführt, nämlich zur Auffindung einer neuen mit der Amidobenzoësäure isomeren Amidosäure, und einer mit der Oxybenzoësäure und der Salicylsäure isomeren dritten Oxsäure, welche beide Säuren ich mit den Namen „Paramidobenzoësäure“ und „Paraoxybenzoësäure“ von jenen unterscheide.

Man erhält die Paramidobenzoësäure leicht durch lange anhaltendes Einleiten von Schwefelwasserstoff in die kalte Lösung des paranitrobenzoësauren Ammoniaks in concentrirtem wässerigem Ammoniak bis zur vollkommenen Sättigung. Wird darauf die Flüssigkeit durch Kochen vom Schwefelammonium befreit, vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltrirt, und durch Eindampfen hinreichend concentrirt, so fällt auf nachherigen Zusatz von Essigsäure die gebildete Paramidobenzoësäure krystallinisch nieder.

Sie läßt sich durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser leicht reinigen. Beim langsamen Abkühlen der nicht zu concentrirten Lösung setzt sie sich in langen, stark glänzenden haarförmigen Krystallen ab, welche durch vielfache Verschlingungen unter sich lose zusammenhängen. Sie ist stets schwach gelblich gefärbt. Im trockenen Zustande sind die Krystallfäden brüchig.

0,2795 Grm. derselben (bei 100° C. getrocknet) gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd zuletzt im Sauerstoffstrom 0,622 Grm. Kohlensäure und 0,132 Grm. Wasser = 60,7 pC. Kohlenstoff und 5,2 pC. Wasserstoff.

Die Stickstoffbestimmung wurde nach Dumas' Methode ausgeführt. 0,6305 Grm. gaben 52,5 CC. Stickstoff bei 0° C. und unter 760^{mm} Druck = 10,5 pC. Stickstoff.

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Zusammensetzung $\text{HO} \cdot \text{C}_{14}(\text{H}_4, \text{H}_2\text{N})\text{O}_3$:

	berechnet		gefunden
C ₁₄	84	61,3	60,7
H ₇	7	5,1	5,2
N	14	10,2	10,5
O ₄	32	23,4	—
	137	100,0.	

Die Paramidobenzoësäure ist weit leichter löslich in Wasser, als die Nitrosäure. Sie schmilzt bei 197° C.

Sie ist der Amidobenzoësäure noch weit weniger ähnlich, als die Paranitrobenzoësäure der Nitrobenzoësäure; es ist mir nicht gelungen, sie in den warzenförmig gruppirten kleinen Nadeln krystallisirt zu erhalten, in welchen sich die Amidobenzoësäure ausscheidet, noch habe ich letztere in den langen haarförmigen Krystallen, wie die Paramidobenzoësäure, gewinnen können.

Wird ein Gemisch der wässerigen Lösungen von Amidobenzoësäure und Paramidobenzoësäure zur Krystallisation eingedampft, so erkennt man stets neben einander deutlich die charakteristischen Formen, in denen diese Säuren für sich krystallisiren. Dasselbe gilt von einer Mischung der Paramidobenzoësäure und der unten beschriebenen Paraoxybenzoësäure.

Es ist bekannt, dafs die Amidobenzoësäure im feuchten Zustande oder in wässriger Lösung sich an der Luft allmählig färbt, und dafs es überhaupt schwierig ist, diese Säure völlig farblos zu erhalten. Die Paramidobenzoësäure dagegen hält sich, sowohl in Lösung wie auch im feuchten Zustande der Luft ausgesetzt, vollkommen unverändert.

Sie theilt mit der Amidobenzoësäure und den meisten Amidosäuren die Eigenschaft, sich sowohl mit Basen wie mit Säuren zu verbinden. Von diesen Salzen ist besonders die salpetersaure Verbindung leicht und schön krystallisirt zu

erhalten. Ich habe dieselben nicht weiter untersucht, da es mir wichtiger schien, das Material zur Darstellung der Paraoxybenzoësäure zu verwenden.

Oxybenzoësäure und Paraoxybenzoësäure.

Die Paramidobenzoësäure erfährt in heifser nicht zu verdünnter wässriger Lösung durch salpetrige Säure leicht eine Zersetzung. Man erhält jedoch sehr verschiedene Producte, je nachdem man eine mehr oder weniger concentrirte Lösung anwendet, und je nachdem man die salpetrige Säure kürzere oder längere Zeit darauf einwirken läßt. Leitet man einen raschen Strom von salpetriger Säure (aus arseniger Säure und Salpetersäure dargestellt) in die siedend heifse concentrirte wässrige Lösung der Paramidobenzoësäure, so fällt nach wenigen Augenblicken eine schwer lösliche gelbe Substanz aus, welche vermuthlich eine der von Griefs beschriebenen Diazo-Amidobenzoësäureanalog zusammengesetzte Diazo-Verbindung ist. Dieselbe geht bei längerem Einleiten von salpetriger Säure in eine stark sauer reagirende, beim Umkrystallisiren in rhombischen Krystallen sich abscheidende Verbindung, jedenfalls eine Nitrosäure, über, deren Analyse einen Gehalt von 33,4 pC. Kohlenstoff und 1,9 pC. Wasserstoff auswies.

Durch zahlreiche Versuche habe ich gelernt, dafs zur Ueberführung der Paramidobenzoësäure in die zugehörige Oxysäure ein bestimmter Concentrationsgrad ihrer wässrigen Lösung erforderlich ist. Am Besten löst man 1 Theil Paramidobenzoësäure in 120 bis 150 Theilen Wasser, erhitzt die Lösung zum Sieden und leitet mittelst einer engen Gasleitungsröhre mit feiner Spitze salpetrige Säure in langsamem Strom ein. Sofort beginnt eine reichliche Stickgasentwicklung, ohne dafs sich eine feste Verbindung abscheidet. Die klare Flüssigkeit nimmt allmähig eine dunklere Farbe an und

fängt erst zuletzt, wenn die Stickstoffentwicklung sich verlangsamt, an, durch Absonderung einer bräunlichen flockigen Substanz sich zu trüben. In diesem Stadium der Zersetzung muß das Einleiten von salpetriger Säure unterbrochen werden.

Die Flüssigkeit wird nun auf die Hälfte ihres Volumens abgedampft, wobei die braune flockige Substanz sich in ein rothbraunes Harz verwandelt und in dieser Form zum größten Theile abscheidet. Sie wird nach dem Erkalten durch Filtration getrennt und das Filtrat dann weiter eingedampft. Bei einer gewissen Concentration scheidet sich die Paraoxybenzoesäure während des Erkaltes in noch stark gefärbten kleinen Krystallen aus. Dieser Farbstoff läßt sich durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heißem Wasser mit Zusatz von gereinigter Thierkohle vollständig entfernen.

Es verdient bemerkt zu werden, daß die Ausbeute an Paraoxybenzoesäure stets viel geringer ist, als sich aus der Menge der angewandten Amidosäure berechnet, was theils durch die unvermeidliche Harzbildung, theils durch den Verlust bei dem wiederholten Umkrystallisiren mit Thierkohle leicht zu erklären ist.

Die Analyse der reinen Verbindung gab folgende Zahlen :

0,379 Grm. bei 100° C. getrocknet, und mit Kupferoxyd zuletzt im Sauerstoffstrome verbrannt, lieferten 0,8455 Grm. Kohlensäure und 0,156 Grm. Wasser.

Hieraus berechnet sich folgende Zusammensetzung :

C ₁₄	84	60,9	60,8
H ₆	6	4,3	4,6
O ₆	48	34,8	—
		<hr/>	
		100,0.	

Diese Säure hat demnach die Zusammensetzung der Oxybenzoesäure und Salicylsäure, ist jedoch mit beiden nur isomer und keineswegs identisch. Sie krystallisirt aus wässriger oder alkoholischer Lösung stets mit 2 At. Krystallwasser,

welche bei 100° C. fortgehen, wovon ich mich durch einen besonderen Versuch überzeugte. Die Krystallform ist ganz dieselbe, wie die der in der vorhergehenden Abhandlung von Saytzeff beschriebenen Paraoxybenzoësäure. Sie schmilzt auch wie diese, nachdem sie bei 100° C. entwässert ist, bei 210° C., und bedarf nahezu 125 Theile Wasser von 0° C. zur Lösung. Sie stimmt damit überhaupt in allen Punkten so vollkommen überein, daß ich beide für identisch erachte. Auch theilt sie mit Saytzeff's aus der Anissäure gewonnenen Paraoxybenzoësäure die Eigenschaft, beim raschen Erhitzen leicht in Kohlensäure und Phenylxydhydrat zu zerfallen, ohne jedoch mit Eisenchlorid die Salicylsäurereaction zu geben.

Ich habe die Gewißheit, daß jene Paraoxybenzoësäure auch nicht mit der aus der Amidobenzoësäure entstehenden Oxybenzoësäure identisch ist, durch besondere, zu diesem Zwecke angestellte vergleichende Versuche gewonnen.

Was die Darstellung dieser letzteren Säure betrifft, so hat schon Griefs *) bemerkt, daß es ihm nicht gelungen sei, dieselbe nach dem von Gerland **) angegebenen Verfahren zu erhalten, und, wie ich höre, haben auch andere Chemiker sich vergeblich bemüht, nach der Gerland'schen Vorschrift Oxybenzoësäure darzustellen. Ich habe bei meinen Versuchen die obigen, bei der Bildung der Paraoxybenzoësäure gemachten Erfahrungen mit Erfolg benutzt, um reine Oxybenzoësäure zu gewinnen.

Die hierzu verwandte Amidobenzoësäure habe ich, um sie möglichst zu reinigen, an Schwefelsäure gebunden, und die von der Mutterlauge befreite, schön krystallisirte, farblose Schwefelsäureverbindung hernach in wässriger Lösung

*) Diese Annalen CXVII, 32.

**) Diese Annalen XCI, 189.

mit Barytwasser vermischt, bis genau alle Schwefelsäure ausgefällt war. Das Filtrat wurde zur Krystallisation eingedampft, und gab eine nur wenig gefärbte Amidobenzoësäure in der ihr eigenthümlichen Form.

Dieselbe wurde in 120 bis 150 Theilen Wasser gelöst, zum Sieden erhitzt, salpetrige Säure eingeleitet, und dabei genau so verfahren, wie S. 145 f. bei der Bereitung der Paraoxybenzoësäure angegeben ist. Auch hier erfolgt gegen Ende der Operation Harzbildung, und es muß in diesem Zeitpunkte der Gasstrom unterbrochen werden.

Die nach dem Eindampfen der gefärbten Lösung gewonnene, durch öfteres Umkrystallisiren mit Thierkohle aus heissem Wasser gereinigte Säure besitzt schon äußerlich ein von der Paraoxybenzoësäure ganz verschiedenes Ansehen. Sie setzt sich aus heissem Wasser als krystallinisches, aus mikroskopischen quadratischen Täfelchen bestehendes Pulver ab, beim langsamen Erkalten der nicht zu concentrirten Lösung in kleinen, zu größeren Warzen gruppirten Krystallen, deren Gestalt mit der der Paraoxybenzoësäurekrystalle nicht verwechselt werden kann.

Jene Oxybenzoësäure krystallisirt zudem ohne Krystallwasser, schmilzt bei 200° C., und wird beim Erhitzen nicht, wie die Paraoxybenzoësäure und Salicylsäure, in Kohlensäure und Phenyl oxyhydrat gespalten. Bei raschem und sehr starkem Erhitzen nimmt man einen nur sehr schwachen Geruch von Phenylsäure wahr (vergl. die vorige Abhandlung S. 136).

Die Analyse ergab mit der berechneten Zusammensetzung der Oxybenzoësäure hinreichend gut übereinstimmende Zahlen.

0,339 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz, mit Kupferoxyd und zuletzt im Sauerstoffstrom verbrannt, lieferten

0,752 Grm. Kohlensäure und 0,135 Grm. Wasser, woraus sich 60,5 pC. Kohlenstoff und 4,4 pC. Wasserstoff berechnen. Die Oxybenzoësäure enthält 60,9 pC. Kohlenstoff und 4,3 pC. Wasserstoff.

Dafs die Oxybenzoësäure sich auch in ihrem Cadmiumsalz, welches in unansehnlichen, aus kleinen Nadeln bestehenden Warzen krystallisirt, von dem in grofsen deutlichen rhomboëdrischen Krystallen anschiefsenden paraoxybenzoësaurem Cadmiumoxyd unterscheidet, ist schon in der vorhergehenden Abhandlung von Saytzeff angeführt.

Durch obige Versuche ist dargethan, dafs zwei Reihen isomerer Säuren existiren, nämlich einerseits die Nitrobenzoësäure, Amidobenzoësäure und Oxybenzoësäure, und andererseits die Paranitrobenzoësäure, Paramidobenzoësäure und Paraoxybenzoësäure. Es bleibt noch die Parabenzoësäure aufzufinden und mit der Benzoësäure und Salylsäure zu vergleichen. Diese Parabenzoësäure wird sich voraussichtlich nach dem von Griefs *) angegebenen Verfahren aus der Paramidobenzoësäure durch Behandlung der heifsen alkoholischen Lösung mit salpetriger Säure gewinnen lassen.

Die weitere sehr wichtige Frage nach dem Grunde jener merkwürdigen Isomerien scheint mir zur Zeit noch nicht genügend beantwortet werden zu können.

*) Diese Annalen CXVII, 33.
