

255. H. Salkowski: Zur Kenntniss der direkten Bildung aromatischer Amidoderivate.

(Eingegangen am 14. November.)

Ueber die Bildung von Amidoderivaten der aromatischen Reihe durch direkte Einwirkung von Ammoniak liegen bis jetzt nur vereinzelte Beobachtungen vor. Es gehören dahin die Entstehung von Trinitroanilin (Picramid) aus Trinitrobenzol, sowie von Chloranilamid und Chloranilaminsäure aus Tetrachlorchinon. Die von Laurent beschriebene Bildung von Anilin aus Phenol, ist in der neuesten Zeit von Berthelot bestritten worden.

Die vorliegenden Beobachtungen beziehen sich somit auf solche Chlorderivate des Benzols, in denen das Chlor durch den Einfluss mehrerer gleichzeitig eingetretener Nitrogruppen oder Sauerstoffatome des doppelten Austauschs fähig geworden ist. Auch meine Beobachtungen beschränken sich auf mehrfach nitrierte Derivate des Benzols und der Benzoëssäure; die des doppelten Austauschs fähige Gruppe wird jedoch nicht von einem Halogen, sondern von den Alkoholresten OCH_3 und OC_2H_5 gebildet und die Entstehung von Amidoderivaten aus denselben durch Einwirkung des Ammoniaks entspricht also der Bildung von Säureamiden aus Aetherarten.

Ich habe die in Rede stehende Reaction bis jetzt an folgenden Substanzen ausgeführt:

- 1) Pikrinsäure-Aether $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$,
- 2) Trinitroanisol $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{OCH}_3$,
- 3) Dinitroanissäure $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{OCH}_3 \cdot \text{COOH}$,
- 4) Aethyldinitropropoxybenzoëssäure-Aether $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$,
- 5) Aethyldinitrosalicylsäure-Methyläther $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5 \cdot \text{COOCH}_3$,
- 6) Aethyldinitrosalicylsäure-Aethyläther $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$.

In den beiden ersten Fällen entsteht Picramid, welches mit dem aus Picrylchlorid dargestellten identisch ist, im dritten und vierten, wie ich in vorangegangenen Mittheilungen gezeigt habe, Chrysanissäure resp. deren Aether, in den beiden letzten die der Chrysanissäure isomere Dinitroanthranilsäure (vgl. die vorstehende Notiz) oder ihre betreffenden Aetherarten.

Bezüglich der Einwirkung des wässrigen und alkoholischen Ammoniaks auf die genannten Körper bestehen gewisse Unterschiede. Zunächst wirkt, wie leicht erklärlich, dasjenige Reagens schneller und leichter ein, in welchem die neue entstehende Verbindung verhältnissmässig löslicher ist; so wird z. B. das Trinitroanisol von wässrigem Ammoniak weit schwieriger angegriffen als von alkoholischem (welches

letztere in einer alkoholischen Lösung des Trinitroanisols sofort einen Niederschlag von Picramid erzeugt), offenbar deshalb, weil das Picramid in Wasser so gut wie unlöslich ist (daher wohl auch die Angabe von Cahours, dass das Trinitroanisol von wässrigem Ammoniak nicht verändert wird).

Dann aber findet bei denjenigen Körpern, welche auch in der Carboxylgruppe Alkoholreste enthalten, insofern ein Unterschied statt, als bei Einwirkung von alkoholischem Ammoniak diese letzteren unangegriffen bleiben, während das wässrige Ammoniak wenigstens einem Theil der Verbindung auch das in der Seitenkette befindliche OCH_3 oder OC_2H_5 entzieht, welches dann jedoch nie durch NH_2 , sondern stets durch ONH_4 ersetzt wird. Das Ammoniak wirkt hier also gleichzeitig einerseits als NH_3 amidirend, andererseits als NH_4OH verseifend.

Ich beabsichtige, die besprochene Reaction weiter auszudehnen.
Universitäts-Laboratorium zu Königsberg, den 12. Nov. 1871.

256. C. Rammelsberg: Ueber die Zusammensetzung der tantal- und niobhaltigen Mineralien.

(Vorgetr. vom Verf.)

Ich habe schon früher einige vorläufige Resultate einer grösseren Reihe von Untersuchungen mitgeteilt, welche jetzt so ziemlich zum Abschluss gelangt sind, und die chemische Natur dieser Mineralien darlegen. Die wichtigsten Punkte bei dieser Arbeit sind folgende:

1) Die Trennung der Säuren von Tantal und Niob. Sie erfolgte durch Verwandlung in Kaliumdoppelfluorüre und Auskrystallisiren des schwerlöslichen Tantalsalzes.

2) Die Trennung der Säuren von Niob und Titan. Die Lösung der Doppelfluorüre beider mit Kalium wurde mit Chlorwasserstoffsäure und Kupfer gekocht, welches nur das Titansalz reducirt.

3) Die Trennung der Cer- und Yttriummetalle. Sie geschah zunächst mittelst schwefelsauren Kalis unter gewissen Vorsichtsmassregeln, so dass blos die Doppelsulfate der ersten gefällt wurden. Das Gemenge der durch Aetzkali abgeschiedenen Hydroxyde von Cer, Lantban, Didym wurde mit Chlor behandelt, wobei Cerhydroxydoxydul zurückbleibt, die beiden anderen in Lösung gehen.

Die Metalle der Yttriumgruppe sind immer als Oxalate gefällt und nach starkem Glühen als Oxyde gewogen worden. Meine eigenen Erfahrungen bestätigen die Annahme von Bunsen und Bähr, dass es ihrer zwei sind, Yttererde und Erbinerde, deren relative Menge durch die Synthese der Sulfate ermittelt wurde unter der Annahme, dass $\text{Y} = 61,7$, $\text{Er} = 112,6$ sei.