

durch Einwirkung von Natrium auf dasselbe Tribromhydrin (Allyltribromür) erhalten hat.

- 2) Die Richtigkeit des Siedepunktes 151—152° C, den Hr. Reboul*) von diesem Körper angiebt, habe ich nicht finden können; ich habe stets gefunden — und dies bezieht sich auch auf den Körper des Hrn. Tollens —, dass der Körper ungefähr 10 Grade niedriger siedet. Die übrigens so schöne Arbeit des Hrn. Reboul ist im Jahre 1860 veröffentlicht worden; doch der Autor lässt sich nicht über die Natur des angewandten Tribromhydrins aus. Seitdem habe ich gezeigt, dass das von Hrn. Berthelot beschriebene und analysirte Tribromhydrin nicht rein war und dass dieser Körper in Wirklichkeit dieselben Eigenschaften besitzt, wie das Tribromallyl, mit dem er identisch**) ist.

Loewen, 9. März 1872.

55. Peter Griess: Ueber Abkömmlinge der Uramidobenzoesäure.

(Eingegangen am 12. März; verlesen in der Royal Society, London,
22. Februar 1872.)

Zweite Notiz.

In einer früheren Notiz***) habe ich mitgetheilt, dass durch die Einwirkung von starker Salpetersäure auf Uramidobenzoesäure eine neue Säure von der Zusammensetzung $C_8H_6N_4O_7$ entstehe und angegeben, dass sich dieselbe als Dinitroverbindung der Uramidobenzoesäure betrachten lasse: $C_8H_6N_4O_7 = C_8H_6(NO_2)_2N_2O_3$. Ich habe inzwischen Thatsachen aufgefunden (welche ich weiter unten näher erwähnen werde), die den Beweis liefern, dass diese ursprünglich für homogen gehaltene Säure in Wirklichkeit ein Gemisch von drei verschiedenen, aber isomeren Säuren, von der angegebenen Zusammensetzung ist, welche Säuren aber unter sich eine so grosse Aehnlichkeit zeigen, dass es unmöglich erscheint, sie nach den gewöhnlichen Methoden von einander zu trennen.

In der erwähnten Notiz habe ich ferner erwähnt, dass die (nunmehr als ein Gemisch erkannte) Dinitrouramidobenzoesäure, wenn man dieselbe längere Zeit mit Wasser zum Kochen erhitzt, zwei neue isomere Säuren von der Zusammensetzung der Nitroamidobenzoesäure:

*) l. c. S. 43.

**) Diese Berichte III, S. 298 u. 601.

***) Diese Ber. 1869. 484.

$C_7H_4(NH_2)(NO_2)O_2$ liefere, deren Bildung ich durch folgende Gleichung ausdrückte:

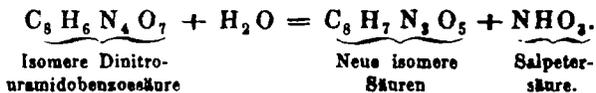


Auch die letztere Angabe bedarf einer Ergänzung, indem bei dieser Zersetzung nicht zwei, sondern drei isomere Nitroamidobenzoesäuren gebildet werden. Ueber die dritte so entstehende Nitroamidobenzoesäure soll ebenfalls erst weiter unten Näheres berichtet werden.

Zersetzung der isomeren Dinitrouramidobenzoesäure durch wässriges Ammoniak in der Siedhitze.

Wird das Gemisch der isomeren Dinitrouramidobenzoesäuren*) anstatt in wässriger, in ammoniakalischer Lösung längere Zeit zum Kochen erhitzt, so tritt eine von der oben erwähnten ganz verschiedene Zersetzung ein. Allerdings werden zwar auch in diesem Falle drei neue isomere Säuren gebildet, die letzteren aber sind sowohl, was ihre physikalischen Eigenschaften anbelangt, als auch hinsichtlich ihrer Zusammensetzung von den isomeren Nitroamidobenzoesäuren durchaus verschieden.

Folgende Gleichung versinnlicht die in Rede stehende Umsetzung:



Betrachtet man die Zusammensetzung dieser neuen isomeren Säuren etwas genauer, so ergibt sich, dass sich dieselben als Mononitrouramidobenzoesäuren auffassen lassen: $C_8H_7N_3O_5 = C_8H_7(NO_2)N_2O_3$, welche Betrachtungsweise auch in ihrem chemischen Verhalten ihre volle Berechtigung findet. Was die Trennung dieser drei neuen isomeren Säuren anbelangt, so beruht dieselbe im Wesentlichen auf der verschiedenen Löslichkeit ihrer Baryumsalze in Wasser. Man verfährt dabei in folgender Weise:

Nachdem man die verdünnte ammoniakalische Lösung des rohen Gemisches der Dinitrouramidobenzoesäure ungefähr eine Stunde lang im Kochen erhalten hat, ist die Umsetzung als beendet anzusehen. Versetzt man nun die heisse Lösung mit Chlorbaryum in hinreichender Menge, so scheidet sich beim Erkalten eine beträchtliche Quantität gelber, nadelförmiger Krystalle ab, welche das Baryumsalz einer der

*) Zur Darstellung desselben löst man Uramidobenzoesäure in kalter, rauchender Salpetersäure, die man vorher durch Erhitzen von salpetriger Säure befreit hat. Wendet man im Gegentheil salpetrige Säure enthaltende Salpetersäure an, so tritt beim Auflösen von Uramidobenzoesäure in derselben Gasentwicklung ein und anstatt der Dinitrouramidobenzoesäure wird eine rothbraune, harzige Substanz gebildet.

neuen isomeren Säuren, welche ich β Nitrouramidobenzoessäure nennen will, darstellen. Trennt man diese Krystalle von der Mutterlauge und dampft man letztere darauf ein, so beginnt, sobald die Concentration ziemlich weit fortgeschritten ist, die Ausscheidung eines andern Salzes, dessen Menge sich bedeutend vermehrt, wenn man die Flüssigkeit über Nacht der Ruhe überlässt. Das so erhaltene Salz ist von weissgelber Farbe und erscheint dem blossen Auge amorph, bei mikroskopischer Betrachtung aber ergiebt es sich aus sehr kleinen Nadeln bestehend. Die demselben entsprechende Säure möge als α Nitrouramidobenzoessäure bezeichnet werden. Um das Baryumsalz der dritten Nitrosäure, welche ich als γ Nitrouramidobenzoessäure unterscheiden möchte, zu erhalten, wird die von dem vorerwähnten Salze abfiltrirte Mutterlauge auf dem Wasserbade bis beinahe zur Trockne eingedampft, darauf die erhaltene Salzmasse mit kaltem Wasser gewaschen*) und der Rückstand dann durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser, wobei man längeres Kochen vermeiden muss, weiter gereinigt. Das so erhaltene Salz krystallisirt in undeutlichen, meist warzenförmig vereinigten, hellgelben Blättchen.

Was die Abscheidung dieser drei neuen isomeren Nitrosäuren aus ihren Baryumsalzen anbelangt, so geschieht dieses einfach dadurch, dass man die letztern in heisser, wässriger Lösung mit Salzsäure versetzt, worauf dieselben beim Erkalten sofort in Krystallen abgeschieden werden.

α Nitrouramidobenzoessäure $C_8 H_7 (NO_2) N_2 O_3$.

Sie krystallisirt in hellgelben Nadeln oder in schmalen Blättchen, welche schwer in heissem und sehr schwer in kaltem Wasser löslich sind. Von heissem Alkohol wird sie leicht aufgenommen, von Aether dagegen nur sehr wenig. Ihre Salze sind meistens schwer löslich und nach der allgemeinen Formel $C_8 H_6 (NO_2) N_2 O_3$, M' zusammengesetzt.

β Nitrouramidobenzoessäure $C_8 H_7 (NO_2) N_2 O_3$.

Diese Säure krystallisirt aus heissem Wasser, in welchem sie nur sehr schwer löslich ist, in sehr feinen, hellgelben Nadeln, nicht unähnlich ihrem oben beschriebenen Baryumsalz. In kaltem Wasser ist sie so gut wie unlöslich, von kochendem Alkohol aber wird sie ziemlich leicht aufgenommen. Sie ist wie die vorher beschriebene Säure einbasisch.

γ Nitrouramidobenzoessäure $C_8 H_7 (NO_2) N_2 O_3$.

Diese Säure wird in kleinen, gelben, in allen neutralen Lösungsmitteln sehr schwer löslichen Blättchen erhalten. Sie ist ebenfalls

*) In dem wässrigen Anzug findet sich neben Chlorammonium und Chlorbaryum auch noch ein in gelbrothen Nadeln krystallisirendes Baryumsalz, auf welches ich jedoch erst später etwas näher zurückkommen werde.

eïnbasisch. Fast alle ihre Salze sind im Wasser leichter löslich wie die entsprechenden Salze der übrigen isomeren Säuren. Vor allem aber ist diese Säure durch die folgende Zersetzung ausgezeichnet. Wird dieselbe nämlich mit Wasser längere Zeit zum Kochen erhitzt, so wird sie allmählich gelöst, wobei sie wie nachstehend gespalten wird:



Die so entstehende Verbindung $C_7 H_6 N_2 O_4$ ist ebenfalls eine Säure, die aber bereits bekannt ist. Sie ist nämlich identisch mit einer der beiden isomeren Nitroamidobenzoessäuren, und zwar mit der in Wasser und Alkohol leicht löslichen, welche, wie ich früher*) gezeigt habe, entstehen, wenn man das Gemisch der Dinitrouramidobenzoessäuren mit Wasser längere Zeit zum Kochen erhitzt.

Ganz dieselbe Zersetzung erleiden auch die Salze der γ Nitrouramidobenzoensäure und die in der Anmerkung erwähnten, gelbrothen Nadeln stellen das Baryumsalz der so entstehenden Säure $C^1 H_6 N_2 O_4$ dar.

Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf die isomeren Nitrouramidobenzoessäuren.

Wird α Nitrouramidobenzoensäure mit Zinn und Salzsäure erwärmt, so wird sie in gewöhnlicher Weise reducirt, wobei α Amidouramidobenzoensäure von der Formel $C_8 H_9 N_3 O_3 = C_8 H_7 (NH_2) N_2 O_3$ gebildet wird. Diese neue Amidosäure krystallisirt in Blättchen, welche in der Regel von grauweisser Farbe sind. Sie ist selbst in kochendem Wasser schwer löslich, noch weniger in kochendem Alkohol und fast unlöslich in Aether. Ihr Silbersalz ist ein weisser, unlöslicher Niederschlag von der Zusammensetzung $C_8 H_8 N_3 O_3 Ag$. Ihre Salzsäure-Verbindung, welche in Blättchen krystallisirt, besitzt die Formel $C_8 H_9 N_3 O_3, HCl$ und ist durch ihre grosse Schwerlöslichkeit, selbst in sehr verdünnter Salzsäure, besonders ausgezeichnet. Wird dieselbe in verdünnter wässriger Lösung mit salpétrigsaurem Natron versetzt, so scheidet sich eine in Nadeln krystallisirende, in Salzsäure lösliche Azoverbindung aus.

Behandelt man β Nitrouramidobenzoensäure mit Zinn und Salzsäure, so wird auch sie ebenfalls in eine Amidosäure von der Formel $C_8 H_7 (NH_2) N_2 O_3$ übergeführt, allein die letztere ist, wie zu erwarten stand, mit der vorerwähnten Amidosäure nur isomer. Diese neue Säure, welche ich als β Amidouramidobenzoensäure unterscheide, krystallisirt in zarten, weissen, in heissem Wasser ziemlich schwer und in kaltem sehr schwer löslichen Blättchen. Merkwürdigerweise besitzt dieselbe nicht die Fähigkeit, mit Säuren in Verbindung treten

*) Am angeführten Orte.

zu können, mit den Basen aber bildet sie Salze, welche nach der allgemeinen Formel $C_8 H_8 N_3 O_3, M'$ zusammengesetzt sind. Ihr Silbersalz ist ein weisser krystallinischer Niederschlag.

Besonders ist diese neue Amidosäure durch ihre Unbeständigkeit ausgezeichnet. Kocht man dieselbe nämlich mit Salzsäure oder Barytwasser, so wird sie sofort nach folgender Gleichung zersetzt:



Die so entstehende neue Säure $C_8 H_6 N_2 O_3$ krystallisirt in kleinen weissen, körnigen Krystallen, welche von all den gewöhnlichen Lösungsmitteln so gut wie gar nicht aufgenommen werden. Mit Ammoniak verbindet sie sich zu einem sehr charakteristischen, in schwer löslichen, langen Nadeln krystallisirenden Salze. Versetzt man ihre heisse ammoniakalische Lösung mit Chlorbaryum, so erstarrt die Flüssigkeit zu einem aus weissen Nadeln bestehenden Krystallbrei. Das so erhaltene und zwischen Fliesepapier getrocknete Salz ist nach der Formel $(C_8 H_5 N_3 O_3)_2, Ba + 4H_2 O$ zusammengesetzt.

Was die Constitution dieser Säure anbelangt, so will ich hier nur anführen, dass ich geneigt bin, sie als Amidobenzoessäure zu betrachten, in welcher 1 Atom Wasserstoff durch das Radikal $(CO)N$ vertreten ist: $C_8 H_6 N_2 O_3 = C_7 H_4 (NH_2) [(CO)N] O_2$, und in Uebereinstimmung mit dieser Ansicht möchte ich sie als β Amidocarboxamidobenzoessäure bezeichnen.

Was das Verhalten der γ Nitrouramidobenzoessäure bei Einwirkung von Zinn und Salzsäure betrifft, so zeigt sich diese Säure in dieser Beziehung verschieden von den beiden andern ihr isomeren Nitrosäuren, indem sie dabei keine Amidouramidobenzoessäure liefert, sondern sofort eine tiefer eingreifende Zersetzung erleidet, wie sich durch folgende Gleichung versinnlichen lässt:



Die neue Säure $C_8 H_6 N_2 O_3$, welche so entsteht, krystallisirt in weissen mikroskopischen Nadeln, welche sowohl in Wasser als auch in Alkohol und Aether fast vollkommen unlöslich sind. Wie man sieht, hat sie dieselbe Zusammensetzung wie die vorher beschriebene Amidocarboxamidobenzoessäure, allein sie ist damit keineswegs identisch, wie ich durch vergleichende Versuche festgestellt habe. Ich möchte sie mit dem Namen γ Amidocarboxamidobenzoessäure belegen.

Ueber die Einwirkung von starker Salpetersäure auf die isomeren Nitrouramidobenzoesäuren.

Im Eingange dieser Notiz habe ich erwähnt, dass das bei Einwirkung von starker Salpetersäure auf Uramidobenzoesäure erhaltene Product, ein Gemisch von drei isomeren Dinitrouramidobenzoesäuren sei, deren Trennung aber, in Folge ihrer sehr grossen Aehnlichkeit mit einander, nicht wohl bewerkstelligt werden könne. Man kann aber diese isomeren Dinitrosäuren leicht in einem reinen Zustande erhalten, wenn man bei deren Darstellung von den vorher beschriebenen Nitrouramidobenzoesäuren ausgeht, indem jede der letztern beim Auflösen in rauchender, von salpetriger Säure freier, Salpetersäure in die entsprechende Dinitrouramidobenzoesäure übergeführt wird. Verdünnt man hernach die salpetersauren Auflösungen mit Wasser, so werden diese Dinitrosäuren alsbald krystallinisch abgeschieden. Aus den folgenden Angaben ist die grosse Aehnlichkeit derselben etwas näher ersichtlich.

α Dinitrouramidobenzoesäure $C_8H_6(NO_2)_2N_2O_3$.

Sie krystallisirt in gelblich weissen Nadeln, welche sehr schwer in kaltem Wasser, aber sehr leicht löslich in Alkohol und Aether sind. Selbst ihre sehr verdünnte ammoniakalische Lösung giebt beim Versetzen mit Chlorbaryum einen hellgelben Niederschlag, der aus sehr kleinen Wäzchen besteht, die ihrerseits wiederum aus mikroskopischen Nadelchen oder Blättchen zusammengesetzt sind.

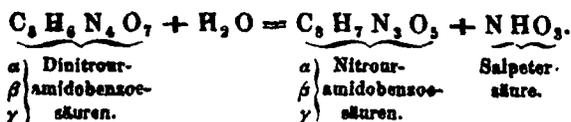
β Dinitrouramidobenzoesäure $C_8H_6(NO_2)_2N_2O_3$.

Sie zeigt dieselbe Krystallform wie die vorerwähnte Säure, der sie auch in ihren Löslichkeitsverhältnissen sehr gleicht; jedoch scheint sie in Alkohol und Aether etwas schwerer löslich zu sein. Ihr Baryumsalz ist ein gelbgrüner, amorpher Niederschlag.

γ Dinitrouramidobenzoesäure $C_8H_6(NO_2)_2N_2O_3$.

Diese Säure krystallisirt in gelblich weissen Blättchen oder Nadeln, die sich gegen Lösungsmittel ganz wie die entsprechende α Säure verhalten. Ihr Baryumsalz ist etwas leichter löslich wie diejenigen der beiden zuvor aufgeführten Säuren und wird in langen feinen, gelben Nadeln erhalten, wenn man die nicht zu verdünnte ammoniakalische Lösung der Säure mit Chlorbaryum versetzt.

Dass diese drei isomeren Dinitrouramidobenzoesäuren, wenn man deren ammoniakalische Lösungen längere Zeit zum Kochen erhitzt, auch wieder rückwärts in die entsprechenden Mono-Nitrosäuren übergeführt werden können, ist natürlich von selbst verständlich, sobald man sich der oben beschriebenen Zersetzung erinnert, welche das Gemisch dieser Säuren unter denselben Bedingungen erleidet. Ich will die Gleichung, nach welcher diese Rückbildungen stattfinden, noch einmal hier anführen:



Zersetzung der isomeren Dinitrouramidobenzoesäuren beim Kochen ihrer wässrigen Lösungen.

Sämmtliche drei Dinitrosäuren werden beim längeren Kochen ihrer wässrigen Lösungen unter Gasentwicklung zersetzt, wobei aus jeder derselben eine Säure von der Formel $C_7H_5N_3O_4$ entsteht. Ihrer Zusammensetzung und ihren Eigenschaften gemäss können diese drei letzteren Säuren als isomere Nitroderivate der Amidobenzoesäure betrachtet werden: $C_7H_5N_3O_4 = C_7H_4(NH_2)(NO_2)O_2$. Ihre Bildung lässt sich durch folgende Gleichung versinnlichen:



Die auf diese Weise aus der α Dinitrouramidobenzoesäure entstehende Säure, welche ich mit α Nitroamidobenzoesäure bezeichne, krystallisirt in gelben Nadeln oder auch in Prismen, welche ziemlich schwer in heissem Wasser löslich sind, von heissem Alkohol leicht und von Aether nur sehr wenig aufgenommen werden. Ihr Baryumsalz krystallisirt in rothgelben, schon in kaltem Wasser sehr leicht löslichen Nadeln. Zwischen Fliesspapier getrocknet ist es nach der Formel $(C_7H_5N_3O_4)_2, Ba + 3H_2O$ zusammengesetzt. Bei 130° wird das Krystallwasser vollständig ausgetrieben. Diejenige Modification der Nitroamidobenzoesäure, welche bei Zersetzung der β Dinitrouramidobenzoesäure entsteht, habe ich schon in meiner ersten Notiz über den vorliegenden Gegenstand kurz beschrieben. Es ist nämlich die daselbst erwähnte, in Wasser schwer lösliche Säure von der Formel $C_7H_5N_3O_4$, welche aus Alkohol, in welchem sie ziemlich leicht löslich ist, in gelbrothen schmalen Blättchen krystallisirt und deren Baryumsalz im lufttrockenen Zustande der Formel $(C_7H_5N_3O_4)_2, Ba + 2H_2O$ entspricht. Ich werde dieselbe nunmehr als β Nitroamidobenzoesäure bezeichnen,

Auch die beim Kochen der wässrigen Lösung von γ Dinitrouramidobenzoesäure entstehende, nunmehr γ Nitrouramidobenzoesäure zu nennende Säure*) ist in der erwähnten Notiz bereits kurz gekennzeichnet worden. Sie krystallisirt, wie angegeben, in dicken Nadeln oder Säulen und ist besonders durch ihre grosse Löslichkeit selbst in

*) Dass diese Säure auch entsteht, wenn man γ Nitrouramidobenzoesäure mit Wasser längere Zeit zum Kochen erhitzt, wurde bereits oben erwähnt.

kaltem Alkohol und Aether ausgezeichnet. Ihr Baryumsalz besitzt im lufttrockenen Zustande die Formel $(C_7 H_5 N_2 O_4)_2, Ba + 7 H_2 O$.

Aus den eben angeführten Thatsachen ergibt sich, dass die drei isomeren Nitroamidobenzoesäuren auch entstehen müssen, wenn man das ursprüngliche, durch Einwirkung von starker Salpetersäure auf Uramidobenzoesäure erhaltene Gemisch der drei isomeren Dinitro-uramidobenzoesäuren, durch Kochen mit Wasser zersetzt. Dass dieses in der That der Fall ist, davon habe ich mich durch den Versuch überzeugt. Die Art der Trennung der auf diese Weise erhaltenen Nitroamidobenzoesäuren ist von selbst verständlich, sobald man deren vorher angegebene Eigenschaften in Berücksichtigung zieht. Ich will noch bemerken, dass bei dieser Zersetzung die γ Nitroamidobenzoesäure, im Vergleich zu den beiden andern, stets in überwiegender Menge gebildet wird.

Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf die isomeren Nitroamidobenzoesäuren.

Was die Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf β und γ Nitroamidobenzoesäure anbelangt, so habe ich bereits gezeigt*), dass diese Säuren dabei in entsprechende Diamidobenzoesäuren -- β und γ Diamidobenzoesäure -- von der Formel $C_7 H_4 (NH_2)_2 O_2$ übergeführt werden. Ganz dieselbe Umwandlung erleidet unter diesen Bedingungen auch die α Nitroamidobenzoesäure. Die so entstehende α Diamidobenzoesäure krystallisirt aus kochendem Wasser, in welchem sie sehr schwer löslich ist, in sehr kleinen, aber stets woblausgebildeten, grau gefärbten, kurzen Prismen, die auch von Alkohol und Aether nur sehr schwer aufgenommen werden. Besonders ausgezeichnet ist dieselbe durch die grosse Schwerlöslichkeit ihres, in weissen Nadeln krystallisirenden schwefelsauren Salzes, dessen Zusammensetzung der Formel $C_7 H_4 (NH_2)_2 O_2, SH_2 O_4$ entspricht.

Was die schwefelsauren Salze der beiden andern Diamidobenzoesäuren, die ich inzwischen ebenfalls untersucht habe, anbelangt, so zeigen dieselben die folgenden Eigenschaften.

Schwefelsaure β Diamidobenzoesäure. Dieses Salz ist nach der Formel $(C_7 H_4 [NH_2]_2 O_2)_2, SH_2 O_4$ zusammengesetzt und ist ebenfalls in heissem Wasser sehr schwer, obwohl nicht ganz so sehr schwer löslich, wie das zuvor beschriebene Salz. Aus der kochend gesättigten Lösung wird es beim Erkalten fast vollständig wieder abgeschieden in zarten, fast eirunden, weissen, glänzenden Blättchen.

Schwefelsaure γ Diamidobenzoesäure scheint fast ebenso schwer löslich zu sein wie das entsprechende α Salz. Es bildet weisse, sechsseitige Tafeln oder Säulen, die im lufttrockenen Zustande die

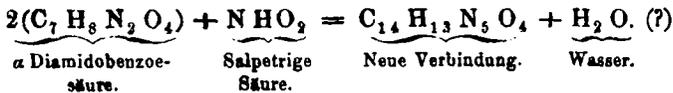
*) Am angeführten Orte S. 486.

Formel $(C_7 H_4 [NH_2]_2 O_2)_2, SH_2 O_4 + 1\frac{1}{2} H_2 O$ besitzen. Versetzt man die wässrige Lösung dieses Salzes mit Eisenchlorid, so entsteht sofort ein braunrother, kaum krystallinischer Niederschlag, welcher eine neue Säure darstellt, die ich jedoch noch nicht näher untersucht habe.

Einwirkung von salpetriger Säure auf die isomeren Diamidbenzoesäuren.

Bezüglich dieser Reaction zeigt sich zwischen der α Diamidbenzoesäure einerseits und der β und γ Diamidbenzoesäure andererseits, ein bemerkenswerther Unterschied.

Wird α Diamidbenzoesäure mit einer zur Lösung derselben unzureichenden Menge warmer, ziemlich verdünnter Salzsäure behandelt, nach dem Erkalten dann von der ungelöst gebliebenen Diamidosäure abfiltrirt und das Filtrat darauf mit einer Lösung von salpetrigsaurem Natron versetzt, so erstarrt bald alles zu einem gelben Krystallbrei. Nachdem man die Krystalle von der Mutterlauge befreit hat, genügt es, sie einmal aus kochendem Wasser, worin sie ziemlich leicht löslich sind, umzukrystallisiren, um sie vollständig rein zu erhalten. Sie bilden lange Nadeln oder schmale Blättchen, die durch lange fortgesetztes Kochen ihrer wässrigen Lösung, unter Bildung einer braunen, amorphen Substanz, allmählich zersetzt werden und welche beim Erhitzen im trockenen Zustande explosionsartig verpuffen. Merkwürdigerweise besitzt diese Verbindung keine sauren Eigenschaften, indem sie weder von Ammoniak noch auch von Kalilauge aufgenommen wird, wohl aber von Mineralsäuren, mit denen sie sich zu wohlkrystallisirenden Salzen verbindet. Ihr salzsaures Salz bildet leichtlösliche, sechseckige Blättchen. Leider bin ich bis jetzt nicht im Stande gewesen, die Zusammensetzung dieser basischen Verbindung mit Sicherheit ermitteln zu können; ich glaube jedoch aus einer Goldbestimmung ihres Gold-doppelsalzes (welches in dunkelgelben Nadeln krystallisirt), schliessen zu müssen, dass dieselbe nach der Formel $C_{14} H_{13} N_5 O_4$ zusammengesetzt ist und dass ihre Bildung demgemäss nach folgender Gleichung stattfindet:

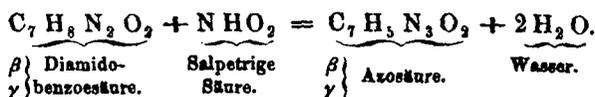


Sobald mir wieder Material zur Verfügung steht, soll auch diese Lücke ausgefüllt werden.

Lässt man die salpetrige Säure anstatt, wie vorher angegeben, in Gegenwart von freier Salzsäure auf α Diamidbenzoesäure einwirken, so wird diese basische Verbindung nicht gebildet. In diesem Falle beobachtet man anfänglich nur eine lebhaft Stickgasentwicklung

und erst nach einiger Zeit wird aus der gelben Flüssigkeit eine rothbraune, amorphe Säure ausgeschieden.

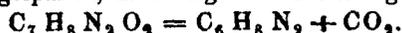
Ganz anders ist das Verhalten der beiden andern Diamidobenzoesäuren unter den angegebenen Bedingungen. Vermischt man nämlich selbst deren verhältnissmässig sehr verdünnte salzsaure Lösungen, einerlei, ob dieselben überschüssige Salzsäure enthalten oder nicht, mit der Lösung eines salpetrigen Salzes, so entstehen sofort weisse krystallinische Niederschläge, die aus Azosäuren bestehen, deren Bildung nach folgender Gleichung stattfindet:



Ich habe diese Azosäuren bereits früher kurz beschrieben*) und angegeben, dass sie sehr starke Säuren und dass sie durch grosse Beständigkeit ausgezeichnet sind.

Zersetzung der isomeren Diamidobenzoesäuren in höherer Temperatur.

Unterwirft man diese Säuren in einer Retorte der trockenen Destillation, so wird jede derselben unter Kohlensäureentwicklung und Bildung eines gelben Oeles, das aber schon im Retortenhalse krystallinisch erstarrt, gespalten, nach folgender Gleichung:



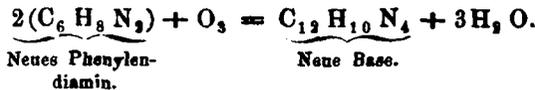
Die so aus der α Diamidobenzoesäure entstehende Verbindung $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2$ ist ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser und krystallisirt daraus in schwach röthlich gefärbten Blättchen, die bei 140° schmelzen. Sie zeigt den Charakter einer Base und bildet mit den Mineralsäuren sehr gut krystallisirende Salze. Man sieht, dass die Zusammensetzung dieser Base dieselbe ist wie diejenige der von Hofmann beschriebenen Phenyldiamine**): $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$, und in der That lassen auch die angeführten Eigenschaften derselben keinen Zweifel darüber, dass sie identisch ist mit einem der letztern, und zwar mit demjenigen, welches dieser Chemiker durch Reduction des aus substituirten Aniliden dargestellten Nitroanilins erhielt.

Verschieden, sowohl von dieser Base als auch von dem Phenyldiamin, welches nach Hofmann durch Reduction des Dinitrobenzols entsteht, ist die bei der trockenen Destillation von β Diamidobenzoesäure entstehende Verbindung $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2$. Sie ist leicht löslich in heissem Wasser und krystallisirt daraus in weissen, oder in der Regel etwas röthlich gefärbten, rechtwinklig vierseitigen Täfelchen oder

*) l. c. S. 496.

***) Proceed. Royal Soc. XII. 689.

Blättchen, welche bei 99° schmelzen und deren Siedepunkt bei 252° liegt. Auch diese Verbindung hat die Eigenschaften einer Base und muss als eine neue Modification des Phenylendiamins *) betrachtet werden. Ihr schwefelsaures Salz krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen, welche im lufttrockenen Zustande nach der Formel $C_6H_4(NH_2)_2, SH_2O_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$ zusammengesetzt sind und deren Krystallwasser etwas über 100° leicht abgegeben wird. Das Platinsalz dieser Base wird als ein aus braunrothen Nadelchen bestehender Niederschlag erhalten. Versetzt man die salzsaure Lösung derselben mit einer Lösung von Eisenchlorid, so scheiden sich alsbald rubinrothe Nadeln aus, welche das salzsaure Salz einer neuen Base sind. Im freien Zustande bildet die letztere hochgelbe mikroskopische Nadelchen, welche in allen neutralen Lösungsmitteln fast vollständig unlöslich sind. Ich habe Gründe zu vermuthen, dass denselben die Formel $C_{12}H_{10}N_4$ zukommt und dass sie nach folgender Gleichung entsteht:



Da man nach dem Vorhergehenden verschiedene Phenylendiamine erhält, je nachdem man die α oder β Diamidobenzoesäure der trockenen Destillation unterwirft, so hatte ich mit Sicherheit erwartet, dass auch der γ Diamidobenzoesäure ein bestimmtes Phenylendiamin entsprechen und dass dieses mit demjenigen, welches sich vom Dinitrobenzol ableitet, identisch sein würde. Merkwürdigerweise ist dieses aber nicht der Fall, sondern das bei der trockenen Destillation von γ Diamidobenzoesäure entstehende Phenylendiamin ist dasselbe wie dasjenige, welches unter denselben Bedingungen aus der β Diamidobenzoesäure erhalten wird.

Besonders charakteristische Verschiedenheiten bieten die nunmehr bekannten drei isomeren Phenylendiamine in ihren Schmelz- und Siedepunkten dar, welche ich deshalb des leichteren Vergleichs wegen hier nebeneinander stelle:

	Schmelzpunkte.	Siedepunkte.
Phenylendiamin aus Nitroacetanilid und aus α Diamidobenzoesäure	140	267
Phenylendiamin aus β und γ Diamidobenzoesäure	99	252
Phenylendiamin und Dinitrobenzol	63	287.

*) Ueber dieses neue Phenylendiamin habe ich vor einiger Zeit (Journal für praktische Chem. Jahrg. 1871, Bd. 3. 148) Mittheilung gemacht. Der bessern Uebersicht wegen habe ich es vorgezogen, das dort Gesagte noch einmal hier anzuführen.

Neben den im Obigen erwähnten drei isomeren Diamidobenzoesäuren existirt bekanntlich noch eine vierte Säure gleicher Zusammensetzung. Es ist dieses die schon längst bekannte, zuerst von Voit beobachtete*) und später von mir**) genauer beschriebene Diamidobenzoesäure, welche durch Reduction der gewöhnlichen Dinitrobenzoesäure mit Schwefelwasserstoff oder Zinn und Salzsäure erhalten wird. Für diese Säure möchte ich auch fernerhin den einfachen Namen Diamidobenzoesäure ohne weiteres Vorzeichen beibehalten. Von den übrigen Diamidobenzoesäuren ist dieselbe, abgesehen von ihren abweichenden physikalischen Eigenschaften, besonders dadurch verschieden, dass sie bei der trockenen Destillation keine flüchtige organische Base liefert, sondern es tritt dabei unter Ammoniakentwicklung vollständige Verkohlung ein. Auch gegen salpetrige Säure zeigt sie ein ganz anderes Verhalten, sie wird nämlich dadurch unter allen Umständen in eine rothbraune, unkrystallische amorphe Säure übergeführt.

Bedenkt man, dass sich die vier, nunmehr bekannten, Diamidobenzoesäuren, im gewissen Sinne wenigstens, sämmtlich von der gewöhnlichen Amidobenzoesäure ableiten, so hat man Grund zu vermuthen, dass auch die der Amidobenzoesäure isomeren Säuren: die Amidodracylsäure und Anthranilsäure je vier neue Diamidosäuren, unter den geeigneten Bedingungen, zu liefern im Stande sein werden und dass somit die Aussicht auf die Existenz von wenigstens zwölf isomeren Diamidobenzoesäuren vorhanden ist.***)

In der vorliegenden Notiz habe ich mich darauf beschränkt, die wichtigsten chemischen und physikalischen Eigenschaften der aufgeführten Körper zu erwähnen. Ueber die rationelle Constitution derselben, so namentlich auch über die Gründe, durch welche, meiner Ansicht nach, die mannigfachen Isomerien bedingt werden, hoffe ich bei einer andern Gelegenheit Näheres mittheilen zu können.

56. Victor Meyer und O. Stüber: Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 13. März.)

Die Theorie lässt die Existenz von mindestens 2 isomeren Salpetrigsäuren vorhersehen, welche, wenn auch nicht beide im freien Zustande, so doch wahrscheinlich in ihren Aethern bestehen können. Man darf daher die Existenz einer Reihe den Salpetrigsäurenäthern

*) Ann. Chem. u. Pharm. 99, 100.

**) Ebendasselbst Bd. 128.

***) Ueber die zur Darstellung der noch fehlenden Diamidobenzoesäuren nöthigen Versuche behalte ich mir vor später zu berichten.