

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.)

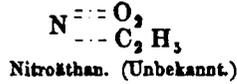
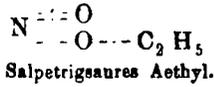
Die Theorie lässt die Existenz von mindestens 2 isomeren Salpetrigsäuren vorhersehen, welche, wenn auch nicht beide im freien Zustande, so doch wahrscheinlich in ihren Aethern bestehen können. Man darf daher die Existenz einer Reihe den Salpetrigsäurenäthern

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

**) Ebendasselbst Bd. 128.

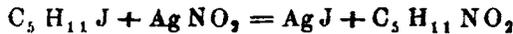
***) Ueber die zur Darstellung der noch fehlenden Diamidobenzoesäuren nöthigen Versuche behalte ich mir vor später zu berichten.

isomerer Stickstoffverbindungen erwarten, die in ihrer Constitution den Nitroderivaten der aromatischen Verbindungen entsprechen; z. B:



Schon vor längerer Zeit war der Eine von uns mit Versuchen zur Gewinnung derartiger Körper beschäftigt. Die hierauf bezüglichen Versuche sollen später veröffentlicht werden. Heut wollen wir kurz über eine Untersuchung berichten, die uns seit einiger Zeit beschäftigt und zu wichtigen Resultaten zu führen verspricht. Wir theilen die bisher erhaltenen Resultate, trotz ihrer Unvollständigkeit, vorläufig mit, da wir unsere Arbeit auf kurze Zeit unterbrechen werden.

Trocknes salpetrigsaurer Silber (durch Fällung bereitet,) wurde mit der äquivalenten Menge Jodamyl übergossen; die Reaction, welche unter lebhafter Erwärmung von selbst eintritt, wurde durch längeres Kochen am aufsteigenden Kühler im Oelbade beendet; während der Reaction entweicht etwas Stickoxyd. Der Inhalt des Kolbens wurde abdestillirt, und wir erhielten so ein leichtes, auf Wasser schwimmendes Oel, das den Geruch der Amylverbindungen besass. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 96 pCt. der theoretischen Menge, wenn man voraussetzt, dass die Reaction nach folgender Gleichung verlief:



Dies Product wurde einer fortgesetzten, systematischen fractionirten Destillation unterworfen; wir erhielten so schliesslich bei Weitem die grösste Fraction von 150—160° siedend. (Der bisher bekannte Salpetrigsäure Amyläther siedet bekanntlich bei 95°, also ca. 60° niedriger als unsere Verbindung.) Wir haben diese neue Verbindung bisher noch nicht im Zustande völliger Reinheit erhalten; die erwähnte Fraction wurde zunächst durch nochmalige Rectification über Silbernitrit von einer Spur beigemengten Jodamyls befreit, mit verdünnter Natronlösung gewaschen, getrocknet und wiederum fractionirt destillirt. Nachfolgende Analysen, welche mit 4 verschiedenen Fractionen (152 bis 156°, 156—160°, 148—153° und einer neu bereiteten Fraction 148—153°) ausgeführt wurden, zeigen, dass die Zusammensetzung der noch nicht ganz reinen Substanz, der theoretisch zu erwartenden, $\text{C}_5 \text{H}_{11} \text{NO}_2$, also der des isomeren salpetrigsäuren Amyls, schon sehr nahe kommt:

		Gefunden.				Berechnet für $\text{C}_5 \text{H}_{11} \text{NO}_2$
	I.	II.	III.	IV.		
C:	52,22	51,59	51,75	50,93	52,02	51,28
H:	9,82	9,63	9,68	9,68	9,87	9,40
N:	12,17			11,05	11,95	11,96

Eisen und Essigsäure wirken auf die Verbindung beim gelinden Erwärmen heftig ein und die mit Kali übersättigte Flüssigkeit entwickelt den Geruch nach flüchtigen Ammoniakbasen. Die Untersuchung der entstehenden Base wird für die Beurtheilung der Constitution unserer Verbindung von Wichtigkeit sein.

Mit starker wässriger Kalilauge 2 Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 100° C. erhitzt, verschwand das Oel bis auf eine kleine Menge; diese bestand wahrscheinlich aus unangegriffener Substanz, insofern die selbe bei der Probe mit Kalium einen beträchtlichen Stickstoffgehalt ergab. Die unbedeutende Oelschicht wurde abgehoben und die alkalische Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt; hierbei schied sich ein schweres, hellgelbes Oel ab, das sich am Boden des Gefässes ansammelt, sich in Alkalien löst und durch Säuren aus der Lösung wieder ausgefällt wird. — Die angesäuerte Kalilösung, von dem schweren Oele abgehoben, schied aus Jodkaliumlösung Jod ab und entfärbte Kaliumpermanganatlösung, dieselbe scheint also salpetrige Säure zu enthalten.

Ausser der beschriebenen Fraction enthält das Rohprodukt der Einwirkung von salpetrigsaurem Silber auf Jodamyl noch höher und niedriger siedende Antheile, jedoch in wesentlich geringerer Menge. Eine ganz unbedeutende Quantität (1 Gramm von 46 Grammen Rohprodukt) ging zwischen 80 und 100° über.

Wir enthalten uns jeder Speculation über die Constitution unserer Verbindung, bevor wir nicht durch die Bestimmung der Dampfdichte und die eingehende Untersuchung der bei Einwirkung von Kali und von nascirendem Wasserstoff entstehenden Umsetzungsprodukte hierzu Material gewonnen haben. Wir beabsichtigen sodann, die Einwirkung des salpetrigsauren (und salpetersauren) Silbers auf andere Halogenverbindungen, wie Aethylenbromid, Chloreasigäther, Dinitrochlorbenzol*), Benzylchlorid etc. zu untersuchen.

Stuttgart, l. chem. Laboratorium des Polytechnicums, März 1871.

57. A. Pinner: Zur Constitution des Crotonchlorals.

(Aus dem Berliner Univ.-Laboratorium, C; vorgetragen vom Verfasser.)

Durch Einwirkung von Chlor auf Aldehyd entsteht, wie Krämer und ich vor fast zwei Jahren nachgewiesen haben, (Ber. III. 386). Crotonchloral, $C_4 H_3 Cl_2 O$, welches in den meisten Eigenschaften sich

*) Trinitrochlorbenzol (Pikrylchlorid) wirkt bei 130° im Oelbade im offenen Kolben, ruhig auf salpetrigsaures Silber ein. Als nach stüdigem Erhitzen die Temperatur des Oelbades sich zufällig um einige Grade steigerte, trat eine Explosion ein, welche das Oelbad weit in die Luft schleuderte.