

Darf man diesen Kohlenwasserstoff wirklich als sechsfach methy-
lirtes Benzol ansprechen? Wäre dem so, so müsste die Oxydation
desselben Ergebnisse liefern, welche einer näheren Erforschung wohl
würdig wären.

**197. H. Salkowski: Ueber die Einwirkung des Ammoniaks auf
Nitranssäure und des Phenylendiamins von Griess.**

(Eingegangen am 2. August.)

Die Mittheilung der Hrn. V. Meyer und C. Wurster „über
einige Abkömmlinge des festen Dibrombenzols“ im letzten Hefte dieser
Berichte veranlasst mich, schon jetzt über einige Versuche zu berich-
ten, welche zum Theil denselben Gegenstand behandeln, obwohl die-
selben noch nicht ganz zum Abschluss gelangt sind.

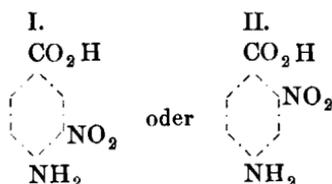
Beim Lesen der ausführlichen Abhandlung von Griess, über die
Uramidobenzoësäure*), war ich genau durch dieselbe Schlussfolgerung,
welche in der eben erwähnten Mittheilung ausgedrückt ist, zu dem
Resultat gekommen, dass dem neuen, von Griess beschriebenen,
Phenylendiamin die Stellung 1, 2 zukomme, falls man die Amido-
benzoësäure als einen Körper der 1, 3 Reihe ansieht. Dieses Resultat
befindet sich im Widerspruch mit der bisherigen Annahme, wonach
eines der beiden anderen Phenylendiamine, das β -Phenylendiamin von
Hofmann, die Amidogruppen an benachbarten Kohlenstoffatomen
besitzen soll, eine Annahme, die auf der leicht zu bewirkenden Um-
wandlung desselben in Chinon und der Voraussetzung der 1, 2 Stellung
des letzteren beruht. Die Einwände, welche in jüngster Zeit von
Barth gelegentlich seiner Untersuchungen über die Protokatechusäure
gegen diese letztere Voraussetzung gemacht sind, forderten umso mehr
zu einer neuen Untersuchung der beregten Frage auf, als man ausser
für das β -Phenylendiamin noch für eine Anzahl anderer Biderivate des
Benzols aus der indirekten Bildung von Chinon oder Hydrochinon die
1, 2 Stellung gefolgert hat (vergl. die Tabelle von V. Meyer in den
Ann. d. Chem. u. Pharm. 159, 22.).

Ausser diesem allgemeinen Interesse hatte die Frage nach der
Constitution des isomeren Phenylendiamins für mich noch ein speci-
elles, weil ich die Constitution des von mir vor Kurzem (diese Be-
richte V, 10) beschriebenen Triamidobenzols durch Ueberführung in
eines der Phenylendiamine zu ermitteln hoffe (nämlich durch Ersetzung
von NH_2 durch H in der als Ausgangsmaterial dienenden Dinitro-

*) Journal für prakt. Chemie V, 227.

paramidobenzoësäure [Chrysanissäure], Reduction der Nitrogruppen und trocknen Destillation der so zu erhaltenden Diamidobenzoësäure). Ich glaubte daher eine Gelegenheit nicht unbenutzt lassen zu sollen, welche sich mir zur experimentellen Bestätigung des aus der Griess'schen Arbeit gezogenen Schlusses bot, und obgleich mich neue Versuche zu demselben Resultat geführt haben, das auch V. Meyer und Wurster erhalten haben, so stehe ich doch nicht an, dieselben mitzuthemen, da sie, wie ich glaube, einen genügenderen Beweis enthalten. Denn während die Schlussfolgerung der HH. V. Meyer und Wurster ausser der 1, 4 Stellung des festen Dibrombenzols die weitere Annahme zur Voraussetzung hat, dass die eine Amidogruppe, welche bei der Behandlung des Nitrodibrombenzols mit Ammoniak an Stelle des Br eingeführt wird, das der Nitrogruppe benachbarte Bromatom ersetzt, bedarf der in Folgendem zu gebende Beweis, ausser der Annahme der 1, 4 Stellung der Seitenketten der Anissäure, keiner weiteren.

Behandelt man Nitranissäure mit Ammoniak bei 160° , so wird die Gruppe OCH_3 durch NH_2 ersetzt und man erhält eine Nitroparamidobenzoësäure (das Nähere über diese Reaction sowie über die Einwirkung von Anissäure auf Ammoniak in höherer Temperatur behalte ich einer späteren Mittheilung vor). Dieselbe kann, da die Anissäure zur Para-Reihe der Benzoësäure gehört, nur die durch die Schemata



ausgedrückte Constitution haben. Aus dieser Säure erhalte ich zwei Abkömmlinge:

1) Durch Reduction der Nitrogruppe zu NH_2 entsteht eine Diamidobenzoësäure, welche bei trockner Destillation ein Diamidobenzol (Phenylendiamin) liefert.

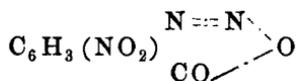
2) Durch Behandlung mit salpetriger Säure in alkoholischer Lösung wird die NH_2 -Gruppe durch H ersetzt und es entsteht eine der drei isomeren Nitrobenzoësäuren (die dritte ist bekanntlich vor Kurzem von Beilstein und Kuhlberg beschrieben).*)

Es ist klar, dass diese beiden Derivate nicht dieselbe Stellung der Seitenketten besitzen können, da sie sich aus obigem Schema, das eine durch Elimination der CO_2H -Gruppe, das andere durch die der NH_2 -Gruppe ableiten.

*) Annal. der Chem. Pharm. CLXIII, 134.

Die bei der ersten Reaction erhaltene Diamidbenzoësäure ist identisch mit der von Griess als β -Diamidbenzoësäure bezeichneten Säure; ihr schwefelsaures Salz hat, wie das der letzteren, die Zusammensetzung $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)_2\text{CO}_2\text{H}]_2, \text{H}_2\text{SO}_4$. Bei trockner Destillation giebt sie, wie die β -Säure von Griess, das bei 99° schmelzende Phenylendiamin. Den Schmelzpunkt fand ich sowohl bei dem nochmals destillirten, als bei dem durch Sublimation in glänzenden, weissen, rechtwinkligen Täfelchen erhaltenen, übereinstimmend bei 99° ; den Siedepunkt, soweit er sich mit der geringen Menge (etwa 4 Grm.), die mir zu Gebote stand, bestimmen liess, etwas über 250° (Griess giebt 252°). In der Reaction, namentlich gegen Eisenchlorid, zeigte meine Substanz ebenfalls vollkommene Uebereinstimmung mit dem Phenylendiamin von Griess.

Bei Durchführung der zweiten oben erwähnten Reaction stiess ich auf einige Schwierigkeiten. Es zeigte sich schliesslich, dass die Bildung der Nitrobenzoësäure am leichtesten gelingt, wenn man zunächst durch Eintragen der Nitroparamidbenzoësäure in eine kalte alkoholische Lösung von salpetriger Säure die entsprechende Diazosäure darstellt und diese dann durch Kochen mit absolutem Alkohol zersetzt. Die Diazoverbindung scheint nach der Stickstoffbestimmung, welche 21,47 pCt. ergab, die Formel



zu besitzen (berechnet 21,76). Die aus ihm erhaltene Nitrobenzoësäure, deren Formel durch die Analyse bestätigt wurde, bildete schwach gefärbte, bei 140 — 141° schmelzende Nadeln; ihr Aether bildete aus Alkohol krystallisirt glänzende, bei 40 — 41° schmelzende Tafeln, das Amid feine, lange bei 140° schmelzende Nadeln. Die Säure löst sich bei $22^\circ,5$ in 400 Theilen Wasser; die durch Reduction mit Zinn und Salzsäure dargestellte Amidbenzoësäure schmilzt bei 172° . Das Barytsalz der Säure ist nach der Formel



zusammengesetzt, und ist in kaltem Wasser schwerer löslich als die freie Säure, so dass eine derartige Lösung durch Säurezusatz nicht getrübt wurde. Die Eigenschaften charakterisiren die Säure als die gewöhnliche (Ortho)-Nitrobenzoësäure.

Es folgt hieraus also, dass die gewöhnliche Nitrobenzoësäure und die mit ihr in Zusammenhang stehenden Substanzen, wie Amido-, Oxybenzoësäure u. s. w. nicht dieselbe Stellung der Seitenketten besitzen können, wie das Phenylendiamin von Griess. Nimmt man für die erstere, wie es jetzt meistens geschieht, die Stellung 1, 3 an,

so folgt daraus für das neue, bei 99° schmelzende Phenylendiamin, mit Nothwendigkeit die Stellung 1, 2*), zu deren Gunsten auch die glatte Bildung eines krystallisirbaren Oxydationsproduktes durch Einwirkung von Eisenchlorid spricht. Was den Schluss betrifft, den man hieraus auf die Constitution des Chinons ziehen könnte, so stimme ich darin mit V. Meyer überein, dass ein derartiger Schluss zunächst noch als verfrüht zu bezeichnen sein möchte. Zwar scheint die Beobachtung von V. Meyer, dass bei der Oxydation des neuen Phenylendiamins kein Chinongeruch auftritt, entschieden dagegen zu sprechen, dass im Chinon die Sauerstoffatome benachbart stehen, allein ich kann diese Beobachtung nicht bestätigen. Ich habe bei der Oxydation des bei 99° schmelzenden Phenylendiamins mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure einen sehr deutlichen Geruch nach Chinon wahrgenommen, im festen Zustande habe ich dasselbe freilich nicht erhalten können, doch hat mir dies, wie ich gestehen muss, auch bei dem β -Phenylendiamin von Hofmann nicht gelingen wollen. Bestätigt sich die Chinonbildung auch aus dem neuen Diamin, so ist dies jedenfalls ein neuer Beweis dafür, dass man aus der Bildung von Chinon bei der Oxydation keine Schlüsse auf die Constitution eines Benzolderivats ziehen darf.

Königsberg, Universitäts-Laboratorium, den 1. August 1872.

Correspondenzen.

198. A. Henninger, aus Paris den 22. Juli 1872.

Academie, Sitzung vom 8. Juli.

Hr. Becquerel verlas eine Abhandlung über den Einfluss des Druckes auf das Phänomen der Endos- und Exosmose. Ferner theilte er einige Beobachtungen über die Einwirkung gewisser Salzlösungen auf Mineralien und die dabei stattfindende Bildung künstlicher Mineralien mit. Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dass man das Mineral in einem geschlossenen Gefässe während zwanzig Jahren in Berührung mit der Salzlösung liess. So erhielt er aus Gyps und zweifach kohlensaurem Kalium Arragonitkrystalle, aus Gyps und kohlensaurem Kalium Kalkspathkrystalle, aus Bleiglanz und KHCO^3 schöne rhombische Krystalle von kohlensaurem Blei etc. etc.

Hr. Th. Schloesing leitete aus seinen Bestimmungen über die

*) Welche Schlüsse man hieraus auf die Constitution der Griess'schen Säuren ziehen kann, ist leicht zu ersehen.