

erneuten Versuche hier wesentlich in der Hoffnung mitgetheilt, dass auch die genannten Herren sich veranlasst finden werden, durch Wiederholung oder Ausdehnung der ihrigen den streitigen Punkt zur Erledigung zu bringen.

Berlin. Organisches Laboratorium der Gewerbeakademie.

**233. H. Salkowski: Ueber die Zersetzung der nitrirten Anisole durch Ammoniak und die Constitution des Triamidobenzols.**

(Eingegangen am 4. November.)

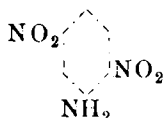
In einer der Gesellschaft vor etwa einem Jahre gemachten Mittheilung (Berichte IV, 873) habe ich gezeigt, dass eine Reihe zweifach nitrirter, die Gruppen  $\text{OCH}_3$  oder  $\text{OC}_2\text{H}_5$  im Benzol-Kern enthaltender Säuren bei Einwirkung von Ammoniak durch Ersetzung jener Gruppen durch  $\text{NH}_2$  in entsprechende Amidoderivate übergeht, und habe später (Berichte V, 722) dieselbe Reaktion für die Mononitroanissäure nachgewiesen. Um die Kenntniss dieser Zersetzung und des dabei thätigen Einflusses der Nitrogruppen einerseits und der Carboxylgruppe andererseits zu vervollständigen, habe ich meine Versuche auch auf Anissäure und auf die nitrirten Anisole ausgedehnt. Das Verhalten des Trinitroanisols sowie des demselben homologen Pikrinsäure-Aethers gegen Ammoniak ist a. a. O. bereits beschrieben: Beide werden leicht zersetzt unter Bildung von Trinitroanilin. In den folgenden Zeilen berichte ich über das Verhalten des Dinitroanisols.

Das zu den Versuchen benutzte Dinitroanisol war bei der Darstellung von Chrysanissäure, d. h. beim Kochen von Nitroanissäure mit starker Salpetersäure als Nebenprodukt erhalten worden. Es schmolz bei  $86-87^\circ$ , ebenso auch nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol. Durch einen besondern Versuch habe ich mich überzeugt, dass dasselbe Dinitroanisol aus reiner Dinitroanissäure beim Kochen mit Salpetersäure unter einfacher Abspaltung von Kohlensäure entsteht; das so erhaltene Dinitroanisol schmolz ebenfalls bei  $86-87^\circ$  und gab mit Ammoniak dasselbe Produkt wie das erstere. Es ist dies für die weiter unten zu ziehenden Schlüsse von Wichtigkeit.

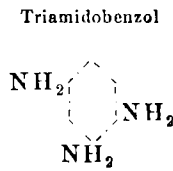
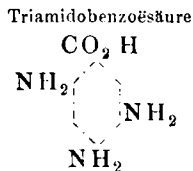
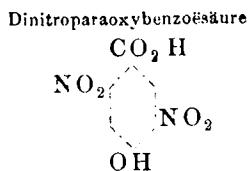
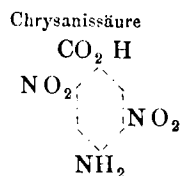
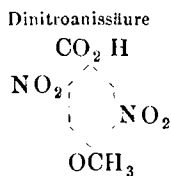
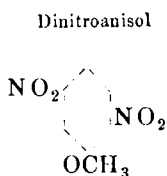
Von wässrigem oder alkoholischem Ammoniak wird das Dinitroanisol weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch beim Kochen angegriffen. Dagegen wird es durch Erhitzen mit wässrigem Ammoniak in zugeschmolzenen Röhren mit Leichtigkeit in Dinitroanilin übergeführt. Ich habe gewöhnlich 3—4 Stunden auf  $110-120^\circ$  erhitzt unter Anwendung von käuflicher Ammoniakflüssigkeit (spec. Gew. 0,93), zweifle jedoch nicht daran, dass die Reaktion schon bei  $100^\circ$  stattfindet.

Das so entstehende Dinitroanilin kommt in seinem Aeussern, in seinem Verhalten gegen Lösungsmittel, sowie im Schmelzpunkt ( $175^{\circ}$ ), welcher sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Eisessig nicht ändert, mit dem einzigen bisher bekannten\*) Dinitroanilin überein. Es geht wie dieses durch Behandlung mit salpetriger Säure in alkoholischer Lösung in das einzige bisher bekannte Dinitrobenzol vom Schmelzpunkt  $87^{\circ}$  über\*\*). Mit der Untersuchung des durch Zinn und Salzsäure entstehenden Reduktionsproduktes bin ich noch beschäftigt.

Aus diesen Thatsachen lassen sich nun folgende Schlüsse ziehen. Sieht man die Para- (1,4) Stellung des Dinitrobenzols als bewiesen an, so folgt aus der Ueberführung des Dinitroanilins in Dinitrobenzol zunächst die Para-Stellung der Nitrogruppen in ersterem und da es nur ein Dinitroanilin mit Para-Stellung der Nitrogruppen geben kann, auch die einzig mögliche Formel



für das bisher bekannte Dinitroanilin. Derselbe Schluss gilt nun auch für das Dinitroanisol, die Dinitroanissäure und die aus letzterer sich herleitenden Substanzen: Dinitroamidobenzoësäure (Chrysanissäure), Dinitroparaoxybenzoësäure, Triamidobenzoësäure und Triamidobenzol. Da nun den beiden Seitenketten der Anissäure unzweifelhaft ebenfalls die Para-Stellung zukommt, so haben wir für die genannten Körper folgende einzig mögliche Formeln:



Dem Triamidobenzol kommt also die Stellung 1, 2, 4 zu.

\*) Vgl. Rudnew, diese Berichte IV, 409.

\*\*\*) Meine Beobachtungen weichen nur insofern von denen Rudnew's ab, als eine alkoholische Lösung von salpetriger Säure schon bei Zimmertemperatur das (in Alkohol schwerlösliche) Dinitroanilin im Verlaufe einiger Stunden in reichlicher Menge unter Stickgas-Entwicklung und Bildung von Dinitrobenzol auflöst.

Ich erwähne bei dieser Gelegenheit, dass dasselbe Dinitroanisol durch Behandlung mit einem Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure leicht und vollständig in Trinitroanisol übergeführt werden kann. Dieses Trinitroanisol ist identisch mit dem einzigen bekannten, welches bekanntlich als Pikrinsäure-Methyläther aufzufassen ist, weil es durch Kalihydrat in Pikrinsäure und durch Ammoniak in das auch aus Pikrylchlorid darstellbare Pikramid übergeführt wird. Wo nun auch die dritte Nitrogruppe in das Dinitroanisol eintreten mag, immer stehen die 3 Nitrogruppen zu einander in der Stellung 1, 2, 4, welche ihnen sonach auch in der Pikrinsäure zukommt.

Es war ursprünglich meine Absicht, die obigen Resultate erst nach der Beendigung der Versuche über die Zersetzung der isomeren Mononitroanisole durch Ammoniak, mit welchen ich noch beschäftigt bin, mitzuthemen. Wenn ich es trotzdem schon jetzt thue, so bin ich dazu nicht allein durch die Absicht veranlasst, mir jene Versuche vorzubehalten und meine Ansicht über ihren wahrscheinlichen Erfolg darzulegen, sondern wesentlich auch durch eine in dem letzten Heft dieser Berichte enthaltene Abhandlung von Th. Zincke und Fr. Sintenis „über Dinitrobrombenzol und Phenylendiamin“. Die Verfasser bezweifeln in derselben die Sicherheit der von V. Meyer und Wurster und der von mir benutzten Grundlagen zur Ortsbestimmung im Griess'schen Phenylendiamin und geben der Annahme der 1, 3 Stellung für letzteres den Vorzug. Was meine Schlussfolgerung anbetrifft, so muss ich gestehen, dass ich die Para- (1, 4) Stellung der Nitranissäure (oder vielmehr Anissäure) für sicher erwiesen halte. Die auf die Versuche von Hübner und Petermann über die isomeren Bromnitrobenzoesäuren gestützte Schlussfolgerung von Ladenburg (diese Ber. II, 142) hinsichtlich der 1, 4 Stellung der Paraoxybenzoesäure (mit welcher die Anissäure im nächsten Zusammenhang steht) hat für mich — die Richtigkeit jener Versuche vorausgesetzt — eine so überzeugende Kraft, dass sie meiner Ansicht nach mit der Benzolformel von Kekulé steht und fällt. Es ist dieser Umstand für mich ein Hauptgrund gewesen, meine Versuche gerade in der Anissäure-Reihe fortzusetzen.

Was die zweite Grundlage meines Schlusses, die 1, 3 Stellung der gewöhnlichen (Ortho-, nach Fittig's Bezeichnungsweise Meta-) Nitrobenzoesäure betrifft, so halte ich sie nicht für gleich sicher erwiesen und habe dies auch an der betreffenden Stelle wenigstens indirekt ausgesprochen. Wenn ich trotzdem der geläufigen Ansicht gefolgt und so zur 1, 2 Stellung des Griess'schen Phenylendiamin's gelangt bin, so geschah es indem ich dem Druck der Thatsachen nachgab (ich erinnere nur an die Ueberführung der Sulfobenzoësäure und Orthobrombenzoesäure in Isophthalsäure von V. Meyer, und an die anhydridartigen Derivate der Salicylsäure-Reihe), während für die

entgegenstehende Ansicht meines Wissens eigentlich gar keine Thatsachen vorgebracht sind. Die Annahme der 1, 2 Stellung im  $\beta$ -Phenylendiamin von Hofmann stützt sich einzig und allein auf die Ueberführung in Chinon, ein Schluss, der nach allen meinen Erfahrungen unzulässig ist. Auch in der Abhandlung von Zincke und Walker „über ein neues Nitroanilin“ (diese Ber. V, 115), sowie in der oben citirten von Zincke und Sintenis vermag ich ein Argument, welches zu Gunsten der von denselben angenommenen 1, 2 Stellung im Nitroanilin aus Acetanilid und in dem aus diesem abgeleiteten Phenylendiamin spricht, nicht aufzufinden. Ebenso wenig ist die von Zincke und Sintenis beabsichtigte Ueberführung des neuen Nitroanilin („Metanitroanilin“ nach Zincke) in das Phenylendiamin von Griess geeignet, hiefür einen Beweis zu geben; sie scheint mir vielmehr, so lange man nicht die Möglichkeit von mehr als 3 isomeren Biderivaten des Benzols zugiebt, mit Nothwendigkeit daraus zu folgen, dass die andern beiden Nitroaniline eben die beiden andern Phenylendiamine geben. Meiner Ansicht nach hat also das Metanitroanilin von Zincke die Stellung 1, 2 und ich erwarte es aus dem, dem flüchtigen Nitrophenol entsprechenden, Nitranisol durch Einwirkung von Ammoniak zu erhalten.

Die weitere bei den obigen Schlussfolgerungen gemachte Annahme der 1, 4 Stellung im Paradinitrobenzol wird man nach der Ueberführung desselben in Resorcin und dem zwischen Resorcin und Terephtalsäure bestehenden genetischen Zusammenhang wohl auch kaum bezweifeln dürfen, so lange man die Terephtalsäure als ein Para-Derivat ansieht.

Der von Zinke und Walker nachgewiesene Widerspruch bezüglich des festen Dibrombenzols muss einstweilen noch als eine offene Frage betrachtet werden.

Königsberg, Universitäts-Laboratorium, den 3. November 1872.

### 234. G. A. Barbaglia und Aug. Kekulé: Ueber die Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Sulfonsäuren.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn; eingegangen am 4. November.)

Die von Barbaglia bei seinen Untersuchungen über die Benzylsulfonsäure gemachten Erfahrungen riefen zunächst eine Angabe von Carius\*) ins Gedächtniss zurück, nach welcher alle Sulfonsäuren von Phosphorsuperchlorid so zersetzt werden, wie es bei der Benzyl-

\*) Ann. Chem. Pharm. 114. 145.