

wird auf diesem Wege eine Anzahl neuer Verbindungen darstellen können.

Ich selbst habe meine Versuche augenblicklich noch auf das Chlorobenzol $C_6H_5CHCl_2$ und auf die Phenylbromessigsäure



ausgedehnt. Aus dem ersteren hoffe ich durch Einwirkung von Benzol und Zink Triphenylmethan zu erhalten, aus der letzteren habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Symons bereits eine Säure von der Zusammensetzung der Diphenyllessigsäure erhalten, welche sich wahrscheinlich als identisch mit der von Jena aus der Benzilsäure dargestellten erweisen wird. Ausser dieser Säure bildet sich bei der Reaction noch eine zweite Säure, deren Untersuchung uns augenblicklich beschäftigt. Wir werden die Ergebnisse unserer Untersuchungen in nächster Zeit mittheilen und auch die aus Toluol und Phenylbromessigsäure entstehenden Säuren mit in den Kreis derselben ziehen.

Schliesslich will ich noch eines Versuches erwähnen, welchen W. Doer gelegentlich der Darstellung des Diphenylmethans ausgeführt hat, und welcher einiges Licht auf die Wirkung des Zinks wirft. Das Zink kann, wie sich herausgestellt hat, ohne Schaden für den weiteren Verlauf der Reaction aus der Flüssigkeit entfernt werden, so bald die Reaction überhaupt einmal begonnen hat. Der Versuch wurde so ausgeführt, dass das Benzol mit dem Benzylchlorid und Zink erwärmt wurde, bis Entwicklung von Salzsäure eintrat, dann wurde das Ganze durch einen Heisswassertrichter in einen auf $120-130^{\circ}$ erwärmten Kolben filtrirt und mit dem Erhitzen fortgefahren. Die Salzsäureentwicklung ging ruhig weiter, die entstehenden Produkte waren dieselben wie bei Gegenwart von Zink, und nur in der relativen Menge derselben könnte ein kleiner Unterschied liegen.

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

(Schluss.)

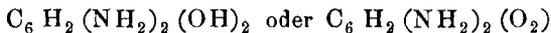
(Eingegangen am 17. Febr.)

In Bezug auf meine letzte Mittheilung über den in der Ueberschrift genannten Gegenstand (diese Berichte V, 872) habe ich nachzuholen, dass die Bildung von Dinitroanilin aus Dinitroanisol, wie dort vermuthungsweise ausgesprochen, schon bei der Temperatur des siedenden Wassers stattfindet. Ferner bin ich bei der Untersuchung des Reduktionsproduktes aus Dinitroanilin durch Zinn und Salzsäure jetzt mit Sicherheit zu dem Resultat gekommen, dass es Triamido-

benzol ist. Man isolirt dasselbe aus dem salzsauren Salz, in welcher Form es zunächst erhalten wird, am besten durch Destillation mit einem grossen Ueberschuss von gebranntem Kalk aus kurzen, vorn abwärts gebogenen Verbrennungsröhren — eine Methode, die ich für alle derartigen Fälle sehr empfehlen kann. Das so erhaltene Triamidobenzol ist gleichwohl nicht so rein wie das aus Triamidobenzoësäure darstellbare und auch schwierig zu reinigen: es mag sich hieraus die Differenz erklären, welche ich in seinem Siedepunkte (etwa 340°) im Vergleich mit dem des Triamidobenzols aus Triamidobenzoësäure (330°) beobachtet habe. Theoretisch müssen, wie sich aus den Entwicklungen in meiner letzten Notiz ergibt, beide identisch sein.

Bekanntlich erhielt A. W. Hofmann durch Reduktion des Dinitroanilins mit Eisen- und Essigsäure nicht Triamidobenzol, sondern Diamidobenzol (Phenylendiamin) und Ammoniak. Diese verschiedene Wirkung einander verhältnissmässig so ähnlicher Reduktionsmittel ist jedenfalls sehr bemerkenswerth.

Das von mir bei der Reduktion des Dinitroanilins erhaltene Resultat veranlasste mich, bereits früher begonnene Versuche über die Reduktion des Trinitroanilins (Pikramid) durch Zinn und Salzsäure wiederum aufzunehmen, da ich hoffte, so zu einem Tetraamidobenzol zu gelangen. Indessen liess sich trotz möglichster Beschleunigung aller Manipulationen eine Oxydation des Produktes nicht verhindern, und ich bin so zu einer Base gelangt, welche nach der Analyse ihres salzsauren und schwefelsauren Salzes höchst wahrscheinlich die Formel



besitzt, im freiem Zustande jedoch nicht erhalten werden konnte. Die beiden genannten Salze enthalten resp. 2 und 1 Molekül Säure.

Die angekündigten Versuche über die Einwirkung des Ammoniaks auf die beiden isomeren Mononitroanisole haben den vorausgesehenen Erfolg gehabt. Das Nitroanisole aus flüchtigem Nitrophenol geht hierdurch in das Metanitroanilin von Zincke über, das Orthonitroanisole in das gewöhnliche Nitroanilin (β Hofmann); beide wurden ausser durch ihre sonstigen Eigenschaften durch den Schmelzpunkt und eine Stickstoffbestimmung identificirt. Die Leichtigkeit mit der sich die Umsetzung vollzieht, ist bei den beiden isomeren Substanzen eine sehr verschiedene; denn während das Orthonitroanisole schon durch mehrstündiges Erhitzen mit wässrigem Ammoniak von 0,93 spec. Gew. auf 140° zum grossen Theil in das entsprechende Nitranilin übergeht, wird das andere Nitranisole erst bei Temperaturen von 190—200° erheblich angegriffen. Vermuthlich in Folge dieser hohen Temperatur wird hierbei gleichzeitig durch Einwirkung des Wassers eine kleine Menge Nitrophenol rückgebildet.

Endlich habe ich noch die Anissäure und ihre Isomeren, die

Methylsalicylsäure und die Methoxy-Benzoësäure in den Kreis meiner Versuche gezogen, von der Voraussetzung ausgehend, dass vielleicht schon die Anwesenheit einer Carboxylgruppe die Gruppe OCH_3 geneigt mache, bei Einwirkung von Ammoniak der Amidogruppe den Platz zu räumen. Diese Voraussetzung stützt sich auf die Beobachtung, dass die gleichzeitige Anwesenheit der Gruppe COOH neben Nitrogruppen jedenfalls die erwähnte Zersetzung befördert, dass z. B. die Dinitranissäure von Ammoniak leichter angegriffen wird, als das Dinitranisol. Der Versuch hat sie indessen nicht bestätigt, Bei Anwendung von wässrigem Ammoniak von 0,93 (bei stärkerem explodiren die Röhren in der Regel) bleibt bei 9—10stündigem Erhitzen auf 200° der grösste Theil der Säuren unangegriffen, erst bei höherer Temperatur (250°) erfolgt eine, meist nur partielle Reaktion, deren Produkt jedoch nicht die entsprechende Amidosäure ist, sondern die Oxysäure nebst geringen Mengen Phenol, vielleicht auch etwas Anisol. Bei noch höherer Temperatur (280°) entsteht wesentlich Phenol (dieser Versuch ist nur mit Anissäure ausgeführt). Bei Anwendung von alkoholischem Ammoniak und Erhitzung auf 200° scheinen ausser den obigen Produkten auch ätherartige Verbindungen zu entstehen.

Als Resultat der ganzen Versuchsreihe ergibt sich also, dass es ausschliesslich die Nitrogruppe ist, welche die Ersetzbarkeit der ätherbildenden Gruppe in den OCH_3 oder OC_2H_5 im Kern enthaltenden Derivaten des Benzols oder der Benzoësäure durch NH_2 bewirkt, in der Weise, dass diese Ersetzung um so leichter stattfindet, je mehr Nitrogruppen in die Verbindung eintreten.

Königsberg i. P., Universitäts-Laboratorium, d. 16. Febr. 1873.

Correspondenzen.

48. H. Schiff, aus Florenz 9. Febr. 1873.

In den Akten der Akademie zu Bologna theilt F. Selmi eine weitere Reihe von toxikologisch-chemischen Beobachtungen mit. Als förderliche Methode zur Zerstörung der organischen Substanz in den noch auf Metalle zu untersuchenden Rückständen gibt er die folgende: Man verflüssigt jene Rückstände durch Erwärmen mit concentr. Schwefelsäure, versetzt dann mit überschüssigen Natriumcarbonat und trocknet die Masse in einer Schale ein. Die trockne Masse wird in einem beschlagenen langhalsigen Kolben im Sandbade bis zum Glühen erhitzt. Die organische Substanz verbrennt leicht auf Kosten des Sauerstoffs des sich reducirenden Sulfates, und die geschmolzene Masse