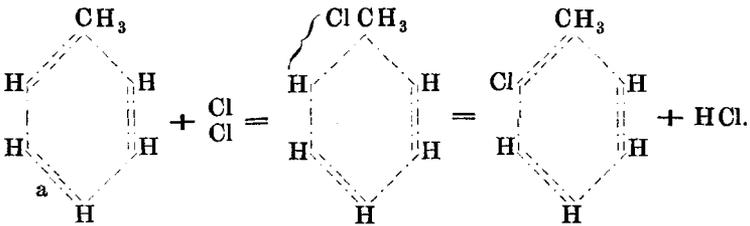


Endlich sei noch gestattet, hier eine Ansicht auszusprechen über die Wirkung des Jods in der Kälte bei der Einwirkung von Chlor auf Toluol.

Vielleicht ist anzunehmen, dass das Chlor in der Kälte und dann, wenn es sich erst vom Jod loslösen muss, auf das Toluol schwächer einwirkt und sich daher unter Aufhebung einer Bindung der Benzolkohlenstoffatome nur an diese anlagert, während in der Wärme eine Anlagerung nicht eintritt, sondern das Methyl angegriffen wird. Das bei Anlagerung gebildete Bichlorid (Bromid) müsste sich dann bei geringer Erwärmung in ein Methylmonochlorbenzol durch Abgabe von Salzsäure umwandeln.



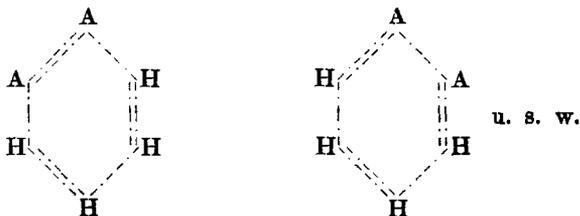
Nach dieser Gleichung würde das Orthochlortoluol gebildet werden. Wirkt dagegen das Chlor auf die Doppelbindung bei a, so müsste Para- oder Metachlortoluol entstehen etc. Es liessen sich aus dieser Annahme Schlüsse auf die Art und Anzahl der entstehenden isomeren Verbindungen ziehen.

226. H. Hübner und H. Retschy: Ueber Amidobenzol und eine einfache Darstellung des Metadiamidobenzols (Schmelzp. 102—103°).

(Eingegangen am 21. Juni.)

Die nachfolgende Untersuchung wurde hauptsächlich zu folgendem Zweck unternommen.

Aus dem Benzol müssen sich, wenn in ihm zwei von Wasserstoff verschiedene Bestandtheile eingeführt sind, bekanntlich zwei Paare gleicher Verbindungen ableiten lassen, die sich möglicherweise nur durch die Art der Bindung der Kohlenstoffatome unterscheiden.

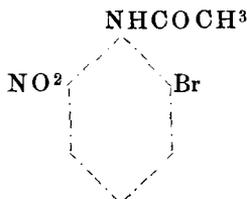


Bisher sind nur sehr wenige derartige Verbindungen verglichen worden, wir haben daher Diamidobenzole in dieser Richtung zu untersuchen begonnen, da sich bei ihnen vielleicht durch optische Unterschiede Verschiedenheiten nachweisen lassen, die dann eine neue Gattung feiner Isomerie anzeigen würden.

Es wurde daher Acetanilid dargestellt, dies bromirt und dann nitriert.

Es entstand Bromnitroacetanilid $C^6 H^3 Br. NO^2. NH COCH^3$ in durchsichtigen, schwefelgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 104^0 .

Man kann annehmen, dass dieser Verbindung die Formel



zukommt.

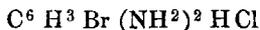
Macht man die Annahme, dass das Brom dieselbe Stelle wie die Nitrogruppe in den Benzolabkömmlingen angreift, so muss man aus dieser Verbindung nach Amidirung der Nitrogruppen und Entfernung der Acetgruppe und des Broms ein Diamidobenzol bekommen, das in dem oben angeführten Verhältniss zu dem Diamidobenzol aus nitrirtem Acetanilid steht.

Aus dem Bromnitroacetanilid wurde das Bromnitroanilin



mit Kalilauge in orangerothern Nadeln (Schmelzpunkt 110^0) abgetrennt, welches mit freier werdendem Wasserstoff in farblose, feine Nadeln von Diamidobrombenzol $C^6 H^3 Br (NH^2)^2$ (Schmelzpunkt 63^0) übergeht.

Das schwefelsaure Salz dieser Base $(C^6 H^3 Br [NH^2]^2)^2 H^2 SO^4$ bildet farblose, glänzende Blättchen, das salzsaure Salz:



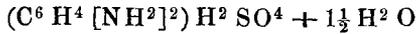
farblose Nadeln.

Diese Diamidverbindung vermag, wie man sich denken kann, vermöge des sauren Bromatoms, ähnlich wie andere entsprechende Benzoldiamide und wie der Harnstoff wegen der $CO =$ Gruppe, nur ein Atom einer Säure aufzunehmen.

Das Brom ist aus dieser gebromten Base durch [frei werdenden Wasserstoff herauszunehmen.

Nach sehr langer Einwirkung von Wasserstoff erhält man eine Base, welche in farblosen Blättern krystallisirt und bei $102 - 103^0$ schmilzt.

Das schwefelsaure Salz der Base



bildet farblose, kleine, perlmutterglänzende Blätter.

Man sieht, diese Base bildet sogleich ein neutrales, schwefelsaures Salz, sobald das Bromatom entfernt ist.

Das salzsaure Salz $C^6 H^4 (NH^2)^2 (HCl)^2$ krystallisirt in kleinen Nadeln.

Das Platin-Doppelsalz $C^6 H^4 (NH^2)^2 (HCl)^2 Pt Cl^4$ besteht aus braunrothen Nadelchen.

Die Base giebt ferner in concentrirter, salzsaurer Lösung mit Eisenchlorid versetzt rubinrothe Nadeln.

Unsere Voraussetzung ist also nicht in Erfüllung gegangen, wir haben nicht eine dem s. g. Orthodiamidobenzol gleiche oder nur wenig verschiedene Base erhalten, sondern das wenigst bekannte s. g. Metadiazidobenzol, wie dies aus der Uebereinstimmung seiner Eigenschaften mit den von Griess (diese Berichte S. 202) für diese Base angegebenen Eigenschaften hervorgeht.

Der kleine Unterschied im Schmelzpunkt ist auf Thermometerungenauigkeit zu schieben.

Das Brom und die Acetylgruppe haben also die Nitrogruppen nicht in die unmittelbare Nähe der acetylierten Amidogruppe treten lassen.

Es bietet demnach dies Verfahren einen neuen, einfachen Weg, um dieses Metadiazidobenzol zu bilden. Demnach kann man jetzt unmittelbar aus dem Benzol durch einfache Uebergänge die 3 isomeren Diazidobenzole darstellen.

Da es möglich war, dass die Amidogruppe ungestört durch das benachbarte Brom ihre volle Anziehungskraft auf die Nitrogruppe ausüben würde, so entzogen wir der Amidogruppe des hier benutzten Bromacetanilids die Acetylgruppe und führten darauf die Nitrirung aus.

Es wurden also die eben beschriebenen Versuche mit Bromanilin wiederholt, wie gesagt, in der Voraussetzung, das Brom übe nicht schon allein den angeführten störenden Einfluss aus.

Bromanilin (Schmelzpunkt $63 - 64^0$) aus dem, in zarten Blättchen krystallisirenden, schwefelsauren Salz $(C^6 H^4 Br NH^2)^2 H^2 SO^4$ oder dem breiten oder haarfeinen Nadeln bildenden salpetersauren Salz abgeschieden, giebt nitriert orangerothe Nadeln, die den Schmelzpunkt 110^0 zeigen.

Diese Bromnitroamido-Verbindung geht mit sich entwickelndem Wasserstoff in ein Diazidobrombenzol $C^6 H^3 Br (NH^2)^2$ über, das in farblosen, feinen Nadeln krystallisirt, die bei 63^0 schmelzen.

Wir glaubten zuerst ein anderes Diazidobrombenzol erhalten zu haben, da bei dieser Base zuerst ein anderer Schmelzpunkt beobachtet wurde, bis es sich zeigte, dass ein Theil des Broms durch Zinn

und Salzsäure entfernt worden war, und daher ein Gemisch der gebromten und entbromten Base erstanden war. Die Salze dieses Gemisches lassen sich leicht trennen.

Die Base bildet ein schwefelsaures Salz



in farblosen, glänzenden Blättchen.

Das salzsaure Salz $\text{C}^6 \text{H}^3 \text{Br} \text{NH}^2)^2 \text{HCl}$ krystallisirt in farblosen Nadeln.

Dieses Diamidobrombenzol liefert nach längerer Einwirkung von sich entwickelndem Wasserstoff dasselbe Diamidobenzol wie die oben erwähnte Verbindung.

Es ist mit dem ersten Diamidobenzol völlig identisch, da es das gleiche Aussehen und denselben Schmelzpunkt ($102-103^\circ$) besitzt und dieselben Salze liefert.

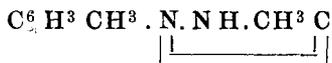
Man sieht also: das Brom in dem Amidobenzol neben der Amidogruppe genügt schon, um der Nitrogruppe die zweite Stelle neben der Amidogruppe zu verwehren.

Endlich sei hier aufgeführt, dass bei der Amidirung von Bromnitroacetanilid eine sehr lösliche Base entsteht, wahrscheinlich von folgender Zusammensetzung:



da die Analyse des schwefelsauren Salzes und des Platindoppelsalzes Zahlen gaben, welche zu dieser Annahme berechtigten.

Diese Base würde also den zuerst von Hofmann und später von Hobrecker¹⁾ untersuchten Verbindungen z. B.



entsprechen.

Um die Natur dieser so wenig handlichen Basen an einem anderen Beispiel kennen zu lernen, haben wir auch das Benzanilin nitriert und amidirt; man erhält aus ihm eine gut krystallisirte Verbindung deren Analyse jedoch zu folgender Formel führte:



Dieser Körper besitzt schwach basische Eigenschaften, wir haben das schwefelsaure Salz: $(\text{C}^6 \text{H}^4 \text{NH}^2 \text{NH} \text{C}^6 \text{H}^5 \text{CO}.)_2 \text{H}_2 \text{SO}_4$ und das salzsaure Salz $\text{C}_6 \text{H}_4 \text{NH}_2 \text{NH}_6 \text{CHCO}$. dargestellt und untersucht.

Diese Verbindung ist also nur ein monobenzoylirtes Diamidobenzol. Wir haben aber Anzeichen dafür, dass eine stärkere Reduction die gewünschte Base erzeugt.

¹⁾ Diese Ber. 1872, S. 920.