

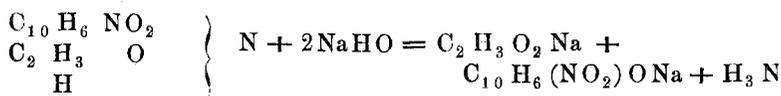
schaftbarkeit und Unvernichtbarkeit der Energie entspringenden allgemeineren Satzes für einen besonderen Fall, so habe ich es für geboten erachtet, durch die obige Bemerkung auf die betreffenden früheren Leistungen Berthelot's hinzuweisen.

Giessen, den 16. Januar 1874.

26. Paul Wagner: Ueber das ungleiche Verhalten isomerer Nitramine unter dem Einflusse der Alkalien.

(Aus dem Berl. Universitäts-Laboratorium CLXXXI).

Vor einiger Zeit haben die HH. Gust. Andreoni und Rud. Biedermann¹⁾ nachgewiesen, dass beim Kochen von Nitracetnaphthylamin (durch Nitriren von Acetnaphthylamin erhalten) mit Natronlauge, unter Ammoniakentwicklung, Nitronaphtol nach der Gleichung:



gebildet wird.

Es war von Interesse, die Allgemeinheit dieser Reaction und die Bedingungen, unter welchen sie eintritt, näher festzustellen.

Zu diesem Ende habe ich es unternommen, weitere Nitramine nach dieser Richtung hin zu untersuchen.

Eine der oben genannten isomere Verbindung ist das Nitronaphthylamin, dargestellt aus Dinitronaphtalin. Dieses Nitramin zeigt ein wesentlich abweichendes Verhalten unter dem Einflusse der Alkalien.

Selbst beim längeren Kochen mit concentrirter Natronlauge wurde nicht eine Spur Ammoniak entwickelt, eine Umwandlung in Nitronaphtol findet also nicht statt.

Angesichts dieser Erfahrungen schien es geboten, die beiden isomeren Nitraniline, welche unter analogen Bedingungen gebildet werden, wie die beiden Nitramine der Naphtylreihe, in demselben Sinne mit einander zu vergleichen.

Als Ergebniss dieser Vergleichung hat sich denn eine vollkommen ähnliche Verschiedenheit der auf verschiedenen Wegen gewonnenen Körper herausgestellt.

Was zunächst das durch Zersetzung des Nitracetanilids erhaltene Nitranilin angeht, so hat Hr. Prof. A. W. Hofmann in einer Anmerkung zu der oben citirten Abhandlung bereits die Vermuthung ausgesprochen, dass sich diese Verbindung bei dem Kochen mit Na-

¹⁾ Diese Ber. VI, 348.

tronlauge im Sinne der von den HH. Andreoni u. Biedermann veröffentlichten Reaction in Nitrophenol verwandle, indem er an die schlechte Ausbeute erinnerte, welche gelegentlich der Darstellung des Nitranilins erhalten wird.

Diese Vermuthung habe ich vollständig bestätigt gefunden, insofern der Versuch zeigte, dass die Umwandlung des Nitracetanilids in Nitrophenol eine vollständige wird, wenn man das Kochen genügend lange fortsetzt.

Bei meinem Versuche erhitzte ich das Nitracetanilid mit concentrirter Natronlauge, wodurch alsbald eine reichliche Ammoniakentwicklung erfolgte. Ich kochte nun so lange, bis die Ammoniakentwicklung aufhörte. Beim Erkalten schieden sich rothe nadelförmige Krystalle aus, welche unschwer als das Natronsalz des Nitrophenols erkannt wurden. Diese wurden getrocknet und durch kochende Salzsäure zersetzt; aus der stark sauren Flüssigkeit krystallisirten beim Erkalten hellgelbe Nadeln, welche durch mehrfaches Umkrystallisiren aus sehr verdünntem Alkohol rein erhalten wurden.

Der Schmelzpunkt der reinen Verbindung liegt bei 114° C.; eine Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung führte zu folgenden Zahlen:

		Theorie.	Versuch.
C ₆	72	51.80	51.74
H ₅	5	3.59	3.74
N	14	10.07	—
O ₃	48	34.54	—
		100.00.	

Es ist hierdurch unzweifelhaft nachgewiesen, dass der von mir dargestellte Körper ein Nitrophenol ist.

Die Eigenschaften desselben stimmen mit denen des Orthonitrophenols überein und der Unterschied der Schmelzpunkte (der des Orthonitrophenols ist von Fritzsche zu 110° angegeben) erklärt sich wahrscheinlich dadurch, dass das früher untersuchte Orthonitrophenol noch nicht ganz rein gewesen ist. Dagegen zeigen die Salze des von mir erhaltenen Nitrophenols genau dieselben Eigenschaften, welche von denen des Orthonitrophenols angegeben sind.

Zum Vergleich wurde nunmehr auch das durch Reduction aus dem Dinitrobenzol dargestellte Nitranilin auf sein Verhalten gegen Alkalien geprüft. Alle Versuche, dasselbe durch Kochen oder durch längere Digestion mit Natronlauge, selbst bei hoher Temperatur, in ein entsprechendes Nitrophenol überzuführen, sind gescheitert, wie dies übrigens nach den in der Naphtalinreihe gesammelten Erfahrungen auch nicht anders zu erwarten war.

An das ungleiche Verhalten isomerer Nitramine unter dem Einflusse der Alkalien knüpfen sich theoretische Fragen von nicht gerin-

gem Interesse. Es kann dieses ungleiche Verhalten nur bedingt sein durch die verschiedene relative Stellung der Nitro- und Amidgruppe im Benzol-, beziehungsweise Naphtalinmolecul. Welches sind diese relativen Stellungen, und warum erscheint in der einen derselben die Amidgruppe loser eingefügt, als in der andern? Woher endlich kommt es, dass allein die verschiedene Reihenfolge des Eintrittes in das Molecul den eintretenden Gruppen so ungleiche Stellungen anweist? Denn zuletzt besteht doch der einzige Unterschied in der Darstellung der beiden Isomeren darin, dass bei der Bildung des Nitranilins mit alkalifester Amidgruppe zuerst die Nitro- und dann die Amidgruppe in das Benzol eintritt, während umgekehrt das Nitranilin mit alkaliunfester Amidgruppe so entsteht, dass in erster Linie die Amidgruppe und erst in zweiter die Nitrogruppe in das Benzolmolecul aufgenommen wird.

Zur Beantwortung dieser Fragen sind weitere Untersuchungen erforderlich. Es wird zunächst zu erforschen sein, wie sich das dritte, bereits bekannte Nitranilin unter dem Einflusse der Alkalien verhält, ferner ob, was für zwei isomere Nitronaphtylamine und Nitraniline festgestellt erscheint, sich auch in weiteren Kreisen bewahrheiten wird, zumal wenn es sich um Benzolderivate handelt, in denen neben einer Nitro- und Amidgruppe andere Gruppen Wasserstoff ersetzend fungiren. Zur Beantwortung der letzteren Frage habe ich das Studium der isomeren Nitrotoluidine begonnen, über deren Verhalten ich der Gesellschaft schon in der Kürze Näheres mitzutheilen hoffe.

27. A. W. Hofmann: Zur Geschichte des Coerulignons.

(Aus dem Berl. Universitäts-Laboratorium CLXXXII.)

Unter dem Namen Coerulignon hat Hr. Prof. Liebermann¹⁾ einen sehr bemerkenswerthen Körper beschrieben, welcher sich bei der Reinigung des aus Buchenholz dargestellten Holzessigs mit Kaliumbichromat erzeugt. Der Bestandtheil der Destillationsproducte des Buchenholzes, welchem das Coerulignon seine Entstehung verdankt, ist bis jetzt unbekannt geblieben. Ein glücklicher Zufall hat mir die Kenntniss desselben verschafft. Hr. Georg Krell, der chemische Director der grossen Holzessigfabrik zu Rübeland im Harz, erwähnte mir vor Kurzem, dass unter den letzten Producten der Destillation des Buchenholztheeröls ein flüssiger Körper auftrete, welcher, mit Natronlauge zusammengebracht, zu einer braunen Krystallmasse erstarre. Es schien nicht unwahrscheinlich, dass hier eines der höher

¹⁾ Liebermann, diese Berichte V, 749 und VI, 381.