

genauem Zusammenhange mit derjenigen Wärmetönung steht, welche ihrer gegenseitigen Substitution entspricht; es wäre aber doch wohl zu gewagt, schon jetzt, auf Grundlage des noch stets ziemlich beschränkten Materials, das Phänomen in seiner vollen Allgemeinheit zu betrachten.

Ich habe deshalb auch in der vorliegenden Mittheilung mich ganz und gar an die nüchternen Zahlenwerthe gehalten, habe sie fast ohne Commentar gegeben und es dem aufmerksamen Leser überlassen, selbst zu urtheilen, ob das in diesen zahlreichen Beispielen besprochene Phänomen der Multiplen in der chemischen Wärmetönung mehr als eine zufällige Uebereinstimmung oder eine Illusion sei. Ich selbst bin davon überzeugt, dass aus diesen Zahlen ein neues Gesetz herausleuchtet, das bei fortgesetzter Untersuchung und Vergrößerung des Materials von sehr grosser Bedeutung für die Entwicklung der Thermochemie werden kann. Schon vor 20 Jahren habe ich das Phänomen der Multiplen für die hier sub 15 besprochenen Prozesse nachgewiesen; die späteren Untersuchungen haben das Material bedeutend ausgedehnt und verbessert, und jede neue Untersuchung auf dem Gebiete der Thermochemie vermehrt die Zahl der Beispiele. So sehen wir denn auch hier die von Hrn. Berthelot vor Kurzem publicirten Resultate bezüglich der Bildungswärme der Stickstoffoxyde als Beispiele zur Bestätigung des Phänomens der Multiplen mit aufgeführt, während der französische Gelehrte selbst seine Resultate als dem Phänomen ganz widersprechend betrachtet hat. Da nur eine geringe Anzahl von Forschern sich mit experimentellen thermochemischen Untersuchungen beschäftigt, wächst das Material nur langsam; um desto grössere Bedeutung hat aber jedes aus neuen Untersuchungen entlehnte Beispiel für die Bestätigung der Multiplen in der chemischen Wärmetönung.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, März 1874.

136. H. Hübner: Mittheilungen aus dem Göttinger Universitätslaboratorium.

(Eingegangen am 3. April.)

a) Ueber Jodnitrophenole.

Im Anschluss an die aus diesem Laboratorium hervorgegangenen Untersuchungen über das gebromte Phenol aus Bromsalicylsäure hat Hr. Busch das aus Chlorsalicylsäure bildbare Chlorphenol, das aus Jodsalicylsäure bildbare Jodphenol und das aus einer Nitrosalicylsäure entstehende Nitrophenol dargestellt und besonders die von diesen Verbindungen sich ableitenden Mononitroverbindungen untersucht. Wir

werden über diesen Gegenstand an einer anderen Stelle ausführlich berichten.

Zur Vergleichung der so gebildeten Phenolabkömmlinge mit den entsprechenden unmittelbar aus Phenol bildbaren Verbindungen hat Hr. Busch ferner die Einwirkung von Jod auf die beiden aus Phenol entstehenden Mononitrophenole zunächst einer Prüfung unterzogen. Diese Beobachtungen sollen hier mitgetheilt werden, da sie in vielen Punkten von den älteren Angaben von Körner (Jahresb. 1867, S. 615) abweichen.

A. Es wurde Nitrophenol vom Schmelzpunkt 45° in Eisessig gelöst und diese Lösung mit der berechneten Menge Jod, ebenfalls in Eisessig gelöst, gemischt und zum Gemisch die berechnete Menge Quecksilberoxyd zugegeben.

Dann wurde das Quecksilberjodid abfiltrirt, die Flüssigkeit mit Wasser stark verdünnt und der sich abscheidende Niederschlag von Jodnitrophenolen gewaschen und in verdünnter Kalilauge gelöst. Das so gebildete Kaliumsalz wurde eingetrocknet und in Alkohol aufgenommen.

Aus dieser alkoholischen Lösung schieden sich zuerst lange rothe Nadeln des α -Jodnitrophenolkaliums ab, darauf aus der Mutterlauge derselben kleine rothe Tafeln des β -Jodnitrophenolkaliums.

I. α -Jodnitrophenol $C_6H_3J.NO_2.OH$.

Lange, gelbe, in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Nadeln, die bei $90-91^{\circ}$ schmelzen und mit Wasserdampf schwer flüchtig sind.

Kaliumsalz $C_6H_3J.NO_2.OK$.

In Wasser sehr leicht, in Alkohol schwer lösliche rothe Nadeln.

II. β -Jodnitrophenol $C_6H_3J.NO_2.OH$.

Kurze, gelbe, in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Nadeln, die bei $66-67^{\circ}$ schmelzen und mit Wasserdampf sehr leicht flüchtig sind.

Kaliumsalz $C_6H_3J.NO_2.OK + H_2O$.

Kleine, rothe und goldglänzende Blättchen, die sehr leicht in Wasser und Alkohol löslich sind.

Aus dem bei 45° schmelzenden Nitrophenol und Jod entstehen also, gerade wie aus demselben Nitrophenol und Salpetersäure, zwei isomere Verbindungen.

B. Es wurde ferner in ganz gleicher Art mit Wasserdampf nicht flüchtiges, bei 110° schmelzendes Mononitrophenol mit Jod behandelt; es entstand nur ein Mononitrojodphenol, welches nach den vorliegenden Versuchen von den beiden eben beschriebenen Mononitrojodphenolen verschieden ist. Man sieht demnach, dass sich hier das Jod ebenso, wie die Salpetersäure gegen die Nitrophenole verhält. Der Grund, warum nur 2 Dinitro-, aber 3 Nitrojodphenole

hier entstehen, ergibt sich leicht aus den Betrachtungen von Post (Diese Berichte VII, S. 331).

III. γ -Mononitroiodphenol $C_6H_3J.NO_2.OH$.

Kleine, derbe, hellgelbe Nadeln, die in Wasser und Alkohol schwer löslich sind, bei $154-155^\circ$ schmelzen und mit Wasserdampf nicht flüchtig sind.

Kaliumsalz $C_6H_3J.NO_2.OK + \frac{1}{2}H_2O$.

Bildet lange, gelbrothe Nadeln. Das Salz krystallisirt leicht aus Wasser, noch leichter aus Alkohol, in dem es schwer löslich ist.

In nahem Zusammenhange mit den vorhergehenden Versuchen stehen Untersuchungen, die Hr. W. Rogers unternommen hat. Derselbe hat Chlorsalicylsäure in eine sehr schön krystallisirende Chlor-nitrosalicylsäure übergeführt und eine Reihe prachtvoller Salze derselben dargestellt. Er wird ebenso Bromsalicylsäure bilden und darauf aus diesen Säuren Chlornitro- und Bromnitrophenol abscheiden. Diese verschiedenen Bildungsweisen dieser Verbindungen können dann zu gewissen Schlüssen über die Lagerung ihrer Bestandtheile benutzt werden.

b) Ueber isomere Benzonitrilide $C_6H_4.NO_2.NH.C_6H_5.CO$ und ihr verschiedenes Verhalten gegen Wasserstoff von C. Stöver.

Als Benzanilid nitriert wurde, um die von Hübner und Retschy beschriebene Base $C_{13}H_{10}N_2$ zu bilden, wurden zwei sehr auffällig verschieden nitrierte Benzanilide erhalten.

Wird das Gemisch der Benzonitrilide in Alkohol gelöst, so krystallisirt zunächst ein leicht zu reinigendes, bei 199° schmelzendes α -Benzonitrilid in kleinen, farblosen Prismen aus.

Wird darauf die alkoholische Mutterlauge eingetrocknet und mit Chloroform übergossen, so bleibt fast reines α -Benzonitrilid ungelöst. Lässt man die abfiltrirte Chloroformlösung verdunsten und nimmt den Rückstand in Alkohol auf, so krystallisirt aus diesem leicht zu reinigendes β -Benzonitrilid, welches lange, hellgelbe Nadeln bildet, die in Alkohol sehr leicht löslich sind und bei $94-95^\circ$ schmelzen.

Das α -Benzonitrilid giebt mit Wasserstoff Monobenzodiamidobenzol, welches bei 125° schmilzt. Aus dieser Verbindung kann leicht das Orthodiamidobenzol (Schmelzpunkt 140°) abgetrennt werden. Ob dieses Diamidobenzol die Orthoverbindung ist, wird nach diesen Versuchen sehr zweifelhaft, vielleicht ist dies Amid die Paraverbindung.

Das β -Benzonitrilid giebt mit Wasserstoff die Base $C_{13}H_{10}N_2$.

Es ist somit klar, dass früher bei der Darstellung der Base $C_{13}H_{10}N_2$ ein Gemisch von beiden isomeren Benzonitriliden zum Amidiren

verwendet worden ist. Da dies Gemisch für eine Verbindung gehalten wurde, so glaubte man, das monobenzoylirte Diamidobenzol und die Base $C_{13}H_{10}N_2$ leiteten sich von einer Nitroverbindung ab. Ein derartiger Irrthum wird erleichtert durch die Eigenschaft der beiden Nitroverbindungen, aus Alkohol stets zusammen zu krystallisiren.

Man sieht, wie verschiedenartig sich hier die isomeren Verbindungen verhalten, je nach der Stellung ihrer Bestandtheile.

Auch hier könnte die Vermuthung gehegt werden, dass nur bei benachbarter Stellung der Nitrogruppe und der benzoylirten Amidogruppe der Wasserstoff die Entfernung des Sauerstoffs aus dem Kohlenoxyd des Benzoyls und die damit verbundenen Umwandlungen hervorrufe.

Es muss nur noch nachgewiesen werden, welches Diamidobenzol aus dem β -Benzonitrilid gebildet werden kann.

Diese Untersuchung macht es sehr wahrscheinlich, dass auch das Acetanilid beim Nitriren zwei isomere Nitracetanilide liefert die sich in derselben Art, wie die isomeren nitrirten Benzanilide unterscheiden.

Wir werden diese Untersuchung auch auf andere Anilide ausdehnen.

c) Toluylendiaminsulfosäure (Diamidosulfitoluol) von J. Wiesinger.

Das Toluylendiamin lässt sich leicht durch Nordhäuser Schwefelsäure in eine Monosulfosäure überführen. Diese Säure wurde genau untersucht, erstens, um sie als ziemlich beständigen und handlichen Ausgangspunkt zur Umwandlung der beiden Amidogruppen in dieser Base zu benutzen und zweitens, um sie zu Versuchen zur Feststellung der Lage der Amidogruppen gegen einander verwenden zu können. Die Sulfosäure bildet kleine, durchsichtige Prismen, die in Wasser, Alkohol und Eisessig schwer löslich sind.

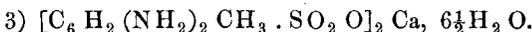
Salze.



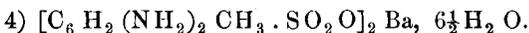
Grosse, schiefe, farblose, leicht in Wasser lösliche Tafeln.



Lange, farblose, seideglänzende, leicht in Wasser und Alkohol lösliche Prismen.



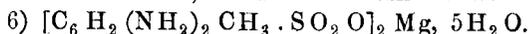
Sechs- oder achtseitige, schiefe, derbe oder sehr zarte, durchsichtige Tafeln. Das Salz ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in wasserfreiem Alkohol.



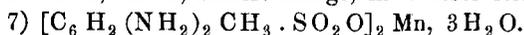
Schiefe (monokline?) farblose Tafeln. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.



Farblose, durchsichtige, schiefe, derbe Prismen, die in Wasser ziemlich leicht löslich, in Alkohol unlöslich sind.



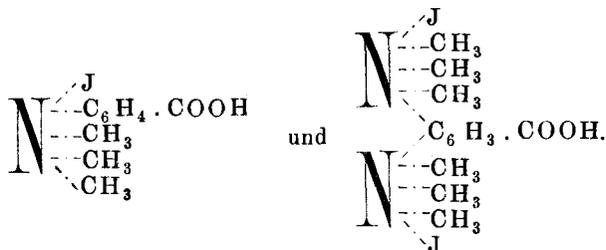
Farblose, derbe, schiefwinklige, in Wasser leicht lösliche Tafeln.



Hellrothe, schiefe, verwitternde, in Wasser leicht lösliche Prismen.

8) Das Kupfersalz bildet dunkle Nadeln in der Form der Wetzsteine.

Griess hat wichtige Versuche (diese Ber. VI, 586 und VII, 39) veröffentlicht, welche zu zeigen scheinen, dass der Stickstoff der Amidogruppen in der Amido- und Diamidobenzoësäure, wie z. B. der Stickstoff in den Tetraäthylammonverbindungen, sich mit vier Kohlenstoffwerthigkeiten und einem Jodatom oder einer Hydroxylgruppe oder anderen einwerthigen Bestandtheilen verbinden kann; daher:



Dieselbe Eigenschaft scheint auch dem Stickstoff im Diamidotoluol zuzukommen. Es konnten aus diesem Diamid mit Jodäthyl und Kali lange, fast schwarze, metallglänzende Nadeln erhalten werden, mit deren Untersuchung wir noch beschäftigt sind.

Durch die Einwirkung der salpetrigen Säure auf in Wasser vertheiltes Diamidosulfitoluol entsteht eine rothbraune, krystallinische Verbindung, die in Wasser unlöslich ist.

137. G. A. Barbaglia: Beiträge zur Kenntniss der Itacon-, Citracon- und Mesaconsäure.

(Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium CLXXXVI.)

Es ist bekannt, dass Citracon-, Itacon- und Mesaconsäure mit grösster Leichtigkeit sich additionell mit Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff verbinden.

Durch Darstellung des Additionsproductes der Itacon- resp. Citraconsäure mit Cyanwasserstoff und dann folgende Umwandlung der Cyangruppe in die Carboxylgruppe hoffte ich eine Synthese der Tri-