

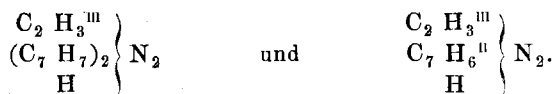
$2C_2H_5ONa + 6Br = C_2H_4Br_2 + C_2H_4O_2 + 2NaBr + 2HBr$,
 das durch weitere Bromirung in den Körper $C_2H_2Br_4$ übergeht; das
 Auftreten der anderen Körper erklärt sich, wenn man die vorher
 erwähnten Reactionen ins Auge fasst.

Die von uns gemachten Beobachtungen machen es wahrscheinlich,
 dass man durch Einwirkung von Brom auf Natriumäthylat die ganze
 Reihe der Bromsubstitutionsproducte des Aethans erhalten kann, wenn
 auch die Bedingungen, unter denen man ein bestimmtes Product erhält,
 bis jetzt nicht erforscht werden konnten.

145. Chichester A. Bell: Ueber die Einwirkung von Reductions- mitteln auf Nitrobenzanilid.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CXC.)

Aus den Versuchen von Prof. Hofmann¹⁾ weiss man, dass sich
 bei der Einwirkung des Phosphorchlorids auf die Salze der aromati-
 schen Monamine mit Ameisensäure und Benzoëssäure und deren Ho-
 mologen eine Reihe von Diaminen bildet, in welchen Atomgruppen
 von der Formel C_nH_{2n-1} oder $C_{n+6}H_{2n+3}$ mit dem Werthe von
 3 Atomen Wasserstoff fungiren. Körper von ähnlicher Construction,
 in denen aber neben dreiwertigen auch zweiwertige Gruppen ent-
 halten sind, sind später im hiesigen Laboratorium von Hrn. Ho-
 brecker²⁾ auf ganz anderem Wege, nämlich durch Reduction der
 betreffenden Nitroamide erhalten worden. So liefert Toluidin und
 Essigsäure mit Phosphortrichlorid das Aethenylditoluyldiamin,
 die Reduction des nitrotoluylirten Acetamids das Aethenyltoluy-
 lendiamin



Hr. Hobrecker hat sich begnügt, die von ihm entdeckte Reaction
 auf Glieder der Ameisensäurereihe anzuwenden, und es lag die Frage
 nahe, ob sich mit der Benzoëssäure und ihren Homologen ähnliche
 Diamine würden erhalten lassen.

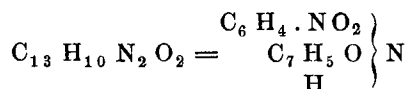
Was zunächst die Benzoëssäure anlangt, so waren bereits einige
 Verbindungen bekannt, welche für die Lösung dieser Frage verwen-
 det werden konnten. Ein nitrophenylirtes Benzamid ist bereits

¹⁾ Hofmann, Monatsberichte der Berl. Akademie 1865, 649.

²⁾ Hobrecker, Diese Berichte V, 920.

von Engelhardt¹⁾ durch Behandlung von Nitranilin mit Chlorbenzoyl erhalten worden, und durch die Einwirkung von Nitrobenzoylchlorid auf Anilin hat Cahours²⁾ ein phenylirtes Nitrobenzamid dargestellt. Die Bildung isomerer Körper war durch die Nitrierung des Benzanilids angedeutet, und einer dieser letzteren ist in der That in jüngster Zeit von den HH. Hübner und Retschy³⁾ dargestellt und in der oben angedeuteten Richtung untersucht worden.

Die folgende kurze Notiz betrifft die von Engelhardt zuerst beobachtete Verbindung. Nitranilin (durch Reduction von Dinitrobenzol erhalten) wird von Benzoylchlorid lebhaft angegriffen; aus dem entstandenen Gemenge von Nitrobenzanilid und Nitranilinchlorhydrat wird letzteres durch siedendes Wasser ausgezogen, und das zurückbleibende Amid aus kochendem Amylalkohol umkrystallisirt, da es in Weingeist und auch in Benzol viel weniger löslich ist. Nach mehrfachem Umkrystallisiren erhält man auf diese Weise durchsichtige, in Wasser und verdünnten Säuren unlösliche Krystallblätter, welche bei 152° schmelzen⁴⁾. Durch Behandlung derselben mit concentrirten Säuren oder Alkalien wurden Benzoësäure und Nitranilin zurückgebildet. Die Analyse ergab der Formel

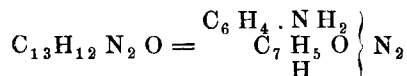


entsprechende Werthe

	Theorie.	Versuch.
Kohlenstoff	64.46	64.4
Wasserstoff	4.13	4.51.

Die Reduction des Nitramids wurde mit Schwefelammonium bewerkstelligt. Das gebildete Product ist in seinem Habitus der vorigen Verbindung sehr ähnlich, ist aber ungleich löslicher in Alkohol. Man reinigt es am besten durch Umkrystallisiren aus heissem, verdünntem Weingeist oder aus siedendem Wasser. So gereinigt, schmilzt es bei 125°.

Die Analyse zeigte, dass sich der Körper



gebildet hatte.

¹⁾ Engelhardt, Petersb. Akad. Bull. XIII, 357, 379.

²⁾ Cahours, Ann. chim. phys. [3], XXIII, 339.

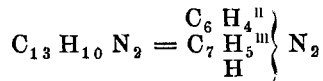
³⁾ Hübner und Retschy, Diese Ber. VI. 798, 1128.

⁴⁾ In der kurzen von Hübner und Retschy in den Berichten veröffentlichten Notiz ist der Schmelzpunkt der durch Behandlung von Benzanilid mit Salpetersäure entstehenden isomeren Verbindung nicht angegeben.

	Theorie.	Versuch.
Kohlenstoff	73.58	73.81
Wasserstoff	5.66	6.14.

Es war also die Nitrogruppe einfach in die Amidogruppe übergegangen, ohne dass die Benzoylgruppe afficirt worden wäre. Concentrirte Schwefelsäure regenerirt aus der Verbindung Benzoësäure, wahrscheinlich unter gleichzeitiger Bildung eines Salzes oder einer Sulfo-säure des Phenylendiamins.

Mangel an Zeit hat mich verhindert zu untersuchen, ob andere kräftigere Reduotionsmittel, Zinn und Salzsäure z. B., im Stande sind die Reduction weiterzuführen und die Bildung einer sauerstofffreien Base



zu veranlassen, wie dies den HH. Hübner und Retschy bei der vollendeten Reduction des durch die Einwirkung der Salpetersäure auf Benzanilid entstandenen Körpers gelungen ist.

146. Wm. G. Mixer aus New Haven (Conn. U. S.): Zur Kenntniss der Abkömmlinge des Natrium-Essigäthers.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CXCI.)

Trotz der bahnbrechenden Untersuchungen, welche einerseits von Hrn. Geuther, andererseits von den HH. Duppa und Frankland über diese Klasse von Verbindungen ausgeführt worden sind, haben sich die Ansichten der Chemiker, hinsichtlich der Interpretation der beobachteten Erscheinungen noch keineswegs in befriedigender Weise geeinigt.

Unter diesen Umständen schien es erwünscht, durch Wiederholung der Versuche in anderen Reihen neues Material für die Klärung der Frage zu gewinnen. Zu diesem Ende unternahm ich es, die Einwirkung des leicht zugänglichen Isobutyljodids auf den Natriumessigäther zu studiren. Verhältnisse nöthigen mich, früher als ich erwartet hatte, nach meinem Vaterlande zurückzukehren, so dass die Arbeit weit entfernt ist, abgeschlossen zu sein. Einige bereits festgestellte That-sachen möge mir indessen die Gesellschaft erlauben, ihr schon heute zu unterbreiten.

Der aus dem Essigäther, durch die consecutive Einwirkung von Natrium und Jodäthyl erhaltenen Verbindungen sind bekanntlich vier, von denen sich zwei direct von dem Essigäthermolecul, zwei von einem Doppelmolecul Essigäther ableiten, von welchem sich die Elemente von einem Molecul Alkohol abgespalten haben.