

der Bestätigung bedarf und wie vieles noch zu geschehen hat, ehe man einen klaren Einblick in ihre Constitution gewinnt. Wir verzichten daher auch so lange darauf, derselben einen Namen beizulegen, bis wir durch weitere Untersuchungen, namentlich ihrer Oxydationsprodukte, von denen wir uns manche interessanten Aufschlüsse versprechen, zu einer vollständigeren Beurtheilung ihrer Constitution gelangt sind.

Stuttgart, I. chem. Laboratorium des Polytechnikums. Juli 1874.

### 355. Peter Griess: Ueber Einwirkung von Salpeter-Schwefelsäure auf Orthonitrobenzoësäure.

(Eingegangen am 8. August.)

Es werden bei dieser Reaction nicht weniger als vier verschiedene Säuren gebildet, nämlich: Styphninsäure und drei isomere Dinitrobenzoësäuren, von denen zwei neu sind. Man verfährt bei deren Darstellung am besten auf die Weise, dass man in zehn Theile einer gelinde erwärmten Mischung gleicher Mengen rauchender Schwefelsäure und Salpetersäure ein Theil Orthonitrobenzoësäure (Metanitrobenzoësäure nach Beilstein und Kuhlberg)<sup>1)</sup>, nach und nach einträgt, und dann noch ungefähr 15 Minuten lang im gelinden Sieden erhält. Giesst man hernach die saure Flüssigkeit in kaltes Wasser, so scheidet sich ein grosser Theil der gebildeten Säuren alsbald als ein gelbliches, nach und nach erstarrendes Oel ab, der Rest aber erst nach drei- bis vierwöchentlichem Stehenlassen. Nach dem Verlaufe dieser Zeit entfernt man die saure Mutterlauge durch Filtration und wäscht dann das rückständige Säuregemisch so lange mit kaltem Wasser bis alle anhängende Salpetersäure und Schwefelsäure möglichst entfernt sind.

Was nun die Reindarstellung dieser vier verschiedenen Säuren anbelangt, so beruht diese im Wesentlichen darauf, dass man sie durch Kochen ihrer wässrigen Lösung mit kohlensaurem Barium in die betreffenden Bariumsalze überführt, und diese dann durch Krystallisation von einander trennt, welches, da diese Bariumsalze, wie sich nachher ergeben wird, in Wasser eine sehr ungleiche Löslichkeit zeigen, mit verhältnissmässiger Leichtigkeit geschehen kann. Die letztern werden darauf durch Salzsäure zersetzt und die abgeschiedenen freien Säuren

<sup>1)</sup> Ich habe diese Säure nach der früher von mir beschriebenen Methode (Liebig's Annal. 166, 129) durch Nitrirung der Benzoësäure gewonnen. Ich habe seitdem gefunden, dass sich die vollständige Trennung der beiden dabei entstehenden isomeren Nitrobenzoësäuren nur vermittelst ihrer Bariumsalze bewerkstelligen lässt, und dass man in diesem Falle an 20 pCt. der angewandten Benzoësäure von Orthonitrobenzoësäure gewinnen kann.

durch Umkrystallisiren aus Wasser weiter gereinigt. Indem ich in dem Nachstehenden versuche, die wichtigsten Eigenschaften dieser Säuren und ihrer Bariumsalze kurz zu beschreiben, bemerke ich, dass die vorgesetzten Zahlen, durch welche ich die drei isomeren Dinitrobenzoesäuren von einander unterschieden habe, im Sinne der Kekulé'schen Benzolformel zu verstehen sind.

Styphninsäure  $C_6 H_3 (NO_2)_3 O_2$ .

Ich erhielt dieselbe in scharf ausgebildeten, blassgelben, sechseitigen Prismen, von schwach adstringirendem Geschmack. In heissem Wasser ist sie mit intensiv gelber Farbe ziemlich leicht löslich, aber sehr schwer in kaltem. Zuletzt ist diese Säure von Schröder<sup>1)</sup> untersucht worden. Dieser zeigte auch, dass sie identisch ist mit dem Trinitroresorcin von Stenhouse. Für letzteres wurde von Stenhouse<sup>2)</sup> der Schmelzpunkt bei  $175^0$  gefunden, genau bei welcher Temperatur auch die von mir erhaltene Verbindung schmilzt.

Styphninsäures Barium. Dasselbe krystallisirt in kleinen, gelben, rhombischen Prismen, die selbst in kochendem Wasser sehr schwer löslich sind und sich erst nach längerem Stehen der erkalteten Lösung wieder abscheiden. Im lufttrockenen Zustande ist es nach der Formel  $C_6 H (NO_2)_3 O_2 Ba + 3H_2 O$  zusammengesetzt. Sein Krystallwasser entweicht erst gegen  $200^0$  vollständig. Für die Bariumverbindung des Trinitroresorcins fand Stenhouse genau dieselbe Zusammensetzung.

1. 2. 5<sup>3)</sup> Dinitrobenzoesäure  $C_7 H_4 (NO_2)_2 O_2$ .

In heissem Wasser ist diese Säure ziemlich leicht löslich, in kaltem aber schwer. Aus der gesättigten heissen, wässrigen Lösung scheidet sie sich beim Erkalten als schwach gelblich gefärbtes Oel ab, das erst nach und nach zu nadelförmigen Krystallen erstarrt. In grösseren Krystallen, in der Regel in gut ausgebildeten Prismen, erhält man diese Säure, wenn man die kalte wässrige Lösung derselben freiwillig verdunsten lässt. Im Haarröhrchen schmilzt sie bei  $177^0$ . Von Alkohol und Aether wird sie schon in der Kälte sehr leicht aufgenommen. Mit Zinn und Salzsäure reducirt, wird sie in die früher von mir als Alpha-Diamidbenzoesäure beschriebene Verbindung übergeführt, welche letztere bei der trocknen Destillation das bei  $140^0$  schmelzende Phenylendiamin liefert. Das Bariumsalz dieser Säure krystallisirt in fast ganz weissen, sechseitigen, länglichen Blättchen, welche auch in heissem Wasser schwer und sehr schwer löslich in

1) Liebig's Annal. 158, 244.

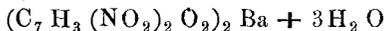
2) Proc. Lond. R. Soc. Vol. XIX, 415.

3)  $CO_2 H$  bei 1.

kaltem sind. Seine Zusammensetzung im lufttrocknen Zustande entspricht der Formel  $(C_7 H_3 (NO_2)_2 O_2)_2 Ba, 4 H_2 O$ . Das Krystallwasser entweicht schon bei  $115^{\circ}$  vollständig.

#### 1. 2. 4 Dinitrobenzoesäure $C_7 H_4 (NO_2)_2 O_2$ .

Diese Säure krystallisirt aus kochendem Wasser in langen, weissen, stark glänzenden, spröden Nadeln, oder beim langsamen Krystallisiren in grossen, mitunter wohl zolllangen, rhombischen Tafeln oder Prismen. Bezüglich ihrer Löslichkeitsverhältnisse verhält sie sich sehr ähnlich der zuvor beschriebenen Säure, mit welcher sie auch die Eigenschaft gemein hat, unter kochendem Wasser zu schmelzen. Ihr Schmelzpunkt, im Haarröhrchen genommen, wurde bei  $179^{\circ}$  gefunden, liegt also sehr nahe demjenigen der vorhergehenden Säure. Ganz bestimmt aber unterscheidet sie sich von letzterer durch ihr ganz verschiedenes Verhalten bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure. Sie liefert dabei nämlich keine Diamidosäure, sondern wird sofort unter Kohlen-säure-Entwicklung in das bei  $63^{\circ}$  schmelzende Phenylendiamin übergeführt. Das Bariumsalz dieser Säure ist schon in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt in weissen, rhombischen oder sechseitigen Tafeln, die im lufttrocknen Zustande die Formel



besitzen, und deren Krystallwasser erst gegen  $180^{\circ}$  vollständig ausgetrieben wird.

Ich bin der Ansicht, dass die oben beschriebene Säure identisch ist mit derjenigen, welche Tiemann und Judson durch Oxydation des Dinitrotoluols erhielten<sup>1)</sup>. Soweit nämlich die letztere untersucht ist, stimmen deren Eigenschaften mit denjenigen meiner Säure fast genau überein. So besonders auch in ihrem Verhalten gegen Zinn und Salzsäure, wobei sie, wie diese, wie Wurster gezeigt<sup>2)</sup> hat, ohne vorherige Bildung einer Diamidosäure, eine Umsetzung in Kohlen-säure und das bei  $63^{\circ}$  schmelzende Phenylendiamin erleidet.

#### 1. 2. 6 Dinitrobenzoesäure $C_7 H_4 (NO_2)_2 O_2$ .

Diese Säure wird von kochendem Wasser in reichlicher Menge aufgenommen. Beim Erkalten der kochend gesättigten Lösung erstarrt dieselbe zu einem Brei feiner, verfilzter, weisser Nadeln, deren Schmelzpunkt bei  $202^{\circ}$  liegt, also genau bei derselben Temperatur, wie diejenige der gewöhnlichen, Cahours'schen, Dinitrobenzoesäure. Unter kochendem Wasser schmilzt dieselbe nicht. Sie schmeckt, wie auch die übrigen Dinitrobenzoesäuren, intensiv bitter. Besonders charakteristisch ist das Verhalten dieser Säure in höherer Temperatur.

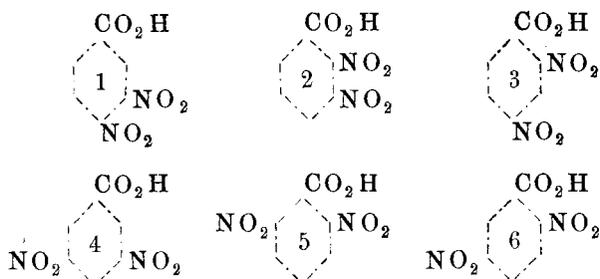
<sup>1)</sup> Diese Berichte III, 223.

<sup>2)</sup> Ebendasselbst VII, 148.

Unterwirft man dieselbe nämlich der trocknen Destillation, so wird sie gerade auf in Kohlensäure und Dinitrobenzol gespalten. Das so sich bildende Dinitrobenzol halte ich für identisch mit dem gewöhnlichen Dinitrobenzol, indem es damit, abgesehen davon, dass es einige Grade höher schmilzt, nämlich bei  $90^{\circ}$ , in allen seinen Eigenschaften vollständig übereinstimmt. Durch Zinn und Salzsäure wird es in das bei  $63^{\circ}$  schmelzende Phenylendiamin verwandelt. Unterwirft man die in Rede stehende Dinitrobenzoesäure selbst der Reduktion mit Zinn und Salzsäure, so wird sie ebenfalls unter Entwicklung von Kohlensäure sofort in dieses Phenylendiamin abgeführt. Sie verhält sich also in dieser Beziehung genau so, wie die zuvor beschriebene Dinitrobenzoesäure.

Was das Bariumsalz dieser Säure anbelangt, so ist dieses durch seine grosse Löslichkeit selbst in kaltem Wasser ausgezeichnet. Erst nachdem man seine wässrige Lösung bis zum Syrup eingedampft hat, kann es zur Krystallisation gebracht werden. Es bildet weisse Nadeln, die im lufttrocknen Zustande nach der Formel  $(C_7H_3(NO_2)_2O_2)_2Ba + 2H_2O$  zusammengesetzt sind. Um das Krystallwasser auszutreiben, darf man nicht wohl über  $130^{\circ}$  erhitzen, indem es sich in höherer Temperatur in derselben Weise wie die freie Säure in Kohlensäure und Dinitrobenzol spaltet. Ja schon beim Einkochen seiner wässrigen Lösung erleidet ein geringer Theil desselben diese Umsetzung.

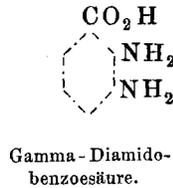
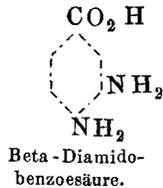
Der Benzolformel von Kekulé gemäss, die hier in Anwendung gebracht ist, sind nur 6 isomere Dinitrobenzoesäuren denkbar, wie aus den folgenden Figuren ersichtlich ist<sup>1)</sup>:



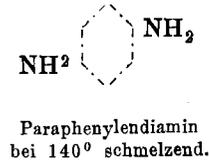
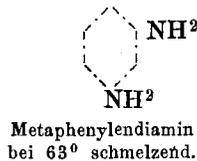
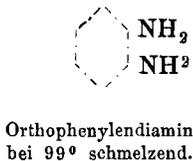
Vier von diesen sind nunmehr bereits bekannt, nämlich die drei oben erwähnten, welche ich nach den Figuren 3, 5 und 6 constituirt betrachte, und ausserdem die gewöhnliche Cahours'sche Dinitro-

<sup>1)</sup> Ganz dieselben Formeln für die verschiedenen möglichen Dinitrobenzoesäuren, beziehungsweise der daraus sich ableitenden Diamidosäuren, finden sich auch in einer mir eben zugegangenen interessanten Abhandlung von H. Salkowski. Liebig's Ann. 173, 66.

benzoesäure, deren Constitution durch die Formel 4 auszudrücken ist. Obwohl nun hiernach noch zwei isomere Dinitrobenzoesäuren der Darstellung bedürfen, nämlich die den Figuren 1 und 2 entsprechenden, so sind doch deren betreffende Diamidobenzoensäuren schon seit längerer Zeit bekannt. Es sind dieses nämlich die von mir<sup>1)</sup> als Beta- und Gamma-Diamidobenzoensäure beschriebenen Säuren, deren Formeln ohne Zweifel die folgenden sind.



Es ist hier wohl nicht nöthig, weiter auseinanderzusetzen, dass alle die im Obigen gegebenen Formeln mit der Bildungsweise und den Umsetzungen dieser Säuren im vollsten Einklange stehen. Was namentlich die Umsetzungen anbelangt, so ist die Ueberführung dieser Säuren in die drei isomeren Phenylendiamine von besonderem Interesse, indem dadurch zugleich der unumstößliche Beweis geliefert wird, dass die für die letztern neuerdings, namentlich von V. Meyer, Wurster und Salkowski aufgestellten Constitutionsformeln, unbedingt richtig sind. Diesen Chemikern gemäss nehmen die Amidogruppen in den Phenylendiaminen die folgenden Stellungen ein.



Vergleicht man zunächst die Formel des Orthophenylendiamins mit denjenigen der isomeren Dinitrobenzoesäuren, so ergibt sich ohne Weiteres, dass nur zwei von denen, nämlich die mit 1 und 2 bezeichneten, dasselbe zu liefern im Stande sind. Wenn es nun auch, da ja diese beiden Dinitrosäuren noch gar nicht existiren, bisher noch nicht möglich war, diese Ueberführung zu bewirken, so haben doch frühere Beobachtungen von mir<sup>2)</sup> bereits dargethan, dass dieses Orthophenylendiamin aus den diesen beiden Dinitrosäuren entsprechenden Diamidosäuren (Beta- und Gamma-Diamidobenzoensäure) mit Leichtigkeit erhalten werden kann.

1) Diese Ber. V, 192.

2) Diese Ber. V, 201.

Ganz in derselben Weise ist ersichtlich, dass zur Bildung des Metaphenyldiamins drei verschiedene isomere Dinitrobenzoesäuren Veranlassung geben können, nämlich die den Figuren 3, 4 und 5 entsprechenden, und in Wirklichkeit ist es auch von Wurster und Ambühl<sup>1)</sup> und von mir<sup>2)</sup>, aus diesen Säuren erhalten werden.

Was schliesslich noch das Paraphenyldiamin betrifft, so ist dessen Entstehung nur aus einer einzigen, nämlich der mit 6 bezeichneten Dinitrobenzoesäure denkbar, woraus es auch, wie aus dem Obigen ersichtlich ist, in der That entsteht.

Dass die hier mitgetheilten Betrachtungen auch darüber keinen Zweifel mehr bestehen lassen, dassin dem gewöhnlichen Dinitrobenzol die Nitrogruppen die Metastellung (1. 3) einnehmen, ist von selbst verständlich.

---

### 356. Eug. Sell und G. Zierold: Ueber Isocyanphenylchlorid.

(Erste Mittheilung.)

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

Während Chlor auf reines Phenylsenföl so stark einwirkt, dass ein genaues Studium der Reactionsphasen sehr erschwert wird, lässt sich letzteres erreichen, wenn man das Element mit einer verdünnten Lösung des Phenylsenföls in Berührung bringt. Anfangs wählten wir als Verdünnungsmittel absoluten Aether, fanden aber sehr bald, dass die gleichzeitig entstehenden Chlorsubstitutionsproducte desselben zu secundären Reactionen Veranlassung gaben, welche den Vorgang verdunkelten, und wir ersetzten daher den Aether zunächst durch vierfach Chlorkohlenstoff, dann durch das ebenso dienliche und leichter zu beschaffende Chloroform.

Durch eine Lösung von Phenylsenföl in dem gleichen Volum Chloroform leiteten wir während 7—10 Stunden einen langsamen Chlorstrom. Das Gas wurde völlig absorbirt, während die Lösung eine dunkelbraune Farbe annahm; gleichzeitig erwärmte sie sich und wurde deshalb durch Einsenken in kaltes Wasser gekühlt. Während längerer Zeit wurde keine Entwicklung von Chlorwasserstoff beobachtet, während dieses Gas gegen Ende der Operation, wenn auch nicht in reichlicher Menge, bemerkt werden konnte.

Wir liessen die Einwirkung des Chlors so lange fort dauern, bis die über der Flüssigkeit stehende Luftschicht gelb erschien. Das Product wurde zunächst zur Entfernung des Chloroforms und des gebildeten Chlorschwefels im Wasserbade, dann vorsichtig auf einem

---

1) Diese Ber. VII, 148 und VII, 213.

2) Vgl. oben.