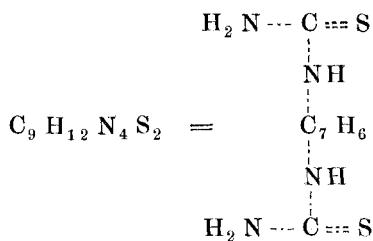


mit Eisenchlorid sehr leicht erkennen. Schon nach kurzer Zeit ist die Umlagerung fertig und alsdann keine Spur von Sulfoeyanat mehr zu entdecken.

Der neugebildete Körper ist in kaltem und heissem Wasser und auch in Aether durchaus unlöslich und löst sich nur spurenweise in siedendem, absolutem Alkohol. Dagegen löst er sich ziemlich leicht in heissem Eisessig, aus welcher Lösung er durch Wasser wieder ausgeschieden wird. So dargestellt, bildet er ein weisses Krystallpulver, welches bei 218° schmilzt. Auf diese Weise kann das Product leicht für die Analyse gereinigt werden. Die Analyse führte, wie zu erwarten stand, zu der Formel:



	Theorie.		Versuch.		
			I.	II.	III.
C ₉	108	45.00	44.95	—	—
H ₁₂	12	5.00	5.20	—	—
N ₄	56	23.33	—	23.33	—
S ₂	64	26.66	—	—	26.66
	<u>240.</u>				

Lässt man, ebenfalls um einen geschwefelten Harnstoff zu erhalten, Schwefelkohlenstoff auf eine alkoholische Lösung von Toluylendiamin einwirken, so bildet sich eine gut krystallisirende Substanz, mit deren Untersuchung ich noch beschäftigt bin, und über welche ich der Gesellschaft später Näheres zu berichten hoffe.

365. M. Mac Hugh: Ueber die Darstellung eines dinitrirten Benzaniilids und sein Verhalten gegen Reducionsmittel.

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

Vor einiger Zeit haben die HHrn. Hübner und Retschy¹⁾ durch Einwirkung von reducirenden Agentien auf Mononitrobenzaniilid, zunächst das betreffende Amid, und alsdann eine sauerstofffreie Base von der Formel C₁₃H₁₀N₂ erhalten. Diese Base entspricht in ihrer

¹⁾ Hübner und Retschy, diese Berichte VI, 798, 1128.

Constitution denjenigen Diaminen, welche von Hrn. Prof. Hofmann¹⁾ durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf ein Gemisch der aromatischen Monamine mit Ameisensäure, Benzoëssäure und deren Homologen, und später von Hrn. Hobrecker²⁾ durch Reduction der betreffenden Nitroamide erhalten worden sind.

Die beiden isomeren Nitrobenzanilide sind schon bekannt. Das phenylirte Nitrobenzamid ist von Cahours³⁾ durch Einwirkung von Nitrobenzoylchlorid auf Anilin erhalten worden. Das ihm isomere nitrophenylirte Benzamid, welches auch in neuerer Zeit von Bell⁴⁾ studirt worden ist, ist zuerst von Engelhardt⁵⁾ durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Nitranilin dargestellt worden.

Ich habe mir nun die Aufgabe gestellt, ein Dinitrobenzanilid zu erzeugen, welches eine Nitrogruppe, sowohl im Benzoylrest, als in der Phenylgruppe enthalten sollte, und das Verhalten eines solchen Körpers gegen Reductionsmittel zu studiren. Zu diesem Zweck unterwarf ich Nitranilin (durch Reduction aus Dinitrobenzol erhalten) der Einwirkung von Nitrobenzoylchlorid, welches nach der Methode von Cahours⁶⁾, durch Behandlung von Nitrobenzoëssäure mit Phosphorpentachlorid, gewonnen wurde.

Was zunächst die Darstellung der Nitrobenzoëssäure betrifft, so wurde diese durch allmähliches Eintragen von geschmolzener Benzoëssäure in ein erwärmtes Gemisch von ungefähr gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure bewerkstelligt; nach Beendigung der heftigen Reaction wurde die Mischung eine halbe Stunde lang erhitzt und das Product durch Wasser gefällt. Nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser zeigte die so erhaltene Säure genau den Schmelzpunkt 141—142° C. Phosphorpentachlorid wirkt erst nach dem Erwärmen auf trockene Nitrobenzoëssäure ein; nach vielfachem Rectificiren der durch die Reaction gewonnenen Flüssigkeit, erhält man das reine Nitrobenzoylchlorid. Hr. Cahours beschreibt diesen Körper als eine Flüssigkeit, die bei 265—268° C. siedet; ich habe gefunden, dass er eine starre Substanz ist, die grosse, durchsichtige Krystalle bildet. Das Festwerden des Chlorids wird allerdings verhindert durch die geringste Verunreinigung mit Benzoylchlorid oder Phosphoroxychlorid, von denen es durch Rectification sehr schwer zu trennen ist. Um eine vollständige Scheidung zu bewerkstelligen, wurde die Mischung auf eine niedrige Temperatur gebracht, wobei das Nitrobenzoylchlorid auskrystallisirte und durch

1) Hofmann, Monatsberichte der Berl. Akademie 1865, 640.

2) Hobrecker, diese Berichte V, 920.

3) Cahours, Ann. Chim. Phys. [3] XXIII, 339.

4) Bell, diese Berichte VII, 497.

5) Engelhardt, Petersb. Akad. Bull. XIII, 357, 359.

6) Cahours, Ann. Chim. Pharm. Bd. LXX, 42.

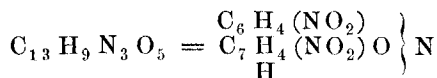
Abpressen zwischen Fliesspapier frei von jeder Spur anhängender Flüssigkeit erhalten werden konnte. Das so gewonnene reine Nitrobenzoylchlorid schmilzt bei 35° C. und destillirt zum grössten Theil unzersetzt, zwischen 275° C. und 278° C. Es löst sich mit der grössten Leichtigkeit in Aether auf. Durch Erhitzen mit Wasser konnte man die ursprüngliche Säure wieder daraus regeneriren und mit Ammoniak augenblicklich das Nitrobenzamid erzeugen. Natürlich gab ein Körper mit so deutlich ausgesprochenen Reactionen, mit Alkoholen behandelt, leicht die betreffenden Aether. Schliesslich beweist folgende Chlorbestimmung, dass ich es mit dem reinen Nitrobenzoylchlorid zu thun hatte.

Der Formel $C_7 H_4 (NO_2) O Cl$ entsprechen folgende Werthe:

	Theorie.	Versuch.
Chlor	19.13	19.00.

Das so erhaltene Chlorid liess ich nun in ätherischer Lösung auf das Nitranilin einwirken. Die Reaction findet sehr leicht und unter Wärmeentwicklung statt und das Dinitrobenzanilid scheidet sich alsbald als weisses Pulver aus. Nach Verflüchtigung des Aethers wurde aus dem entstandenen Gemenge von Dinitrobenzanilid und salzsaurem Nitranilin, letzteres durch siedendes Wasser ausgezogen, und das zurückbleibende Amid aus kochendem Amylalkohol umkrystallisirt, da es in gewöhnlichem Alkohol bedeutend weniger löslich ist. Nach mehrfachem Umkrystallisiren erhält man schöne, weisse Nadeln, die in Aether, Wasser und verdünnten Säuren unlöslich sind, und die bei 187° C. schmelzen.

Bei der Analyse wurden Zahlen erhalten, welche der Formel:



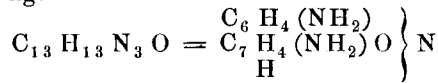
entsprechen.

	Theorie.	Versuch.
Kohlenstoff	54.35	54.17
Wasserstoff	3.13	3.56.

Ich versuchte nun das Dinitramid mittelst alkoholischen Schwefelammoniums zu reduciren und erhielt dadurch einen Körper, der mit dem ursprünglichen eine gewisse Aehnlichkeit im Aussehen besass, aber in Alkohol viel löslicher war. Er löste sich mit Leichtigkeit in Salzsäure auf und gab mit Platinchlorid ein gut krystallisirtes Doppelsalz, welches sich aber leicht beim Erwärmen zersetzte.

Zum Zwecke der Analyse wurde der Körper durch Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist gereinigt und stellte in diesem Zustande sehr schöne Nadeln dar, die bei 129° C. schmolzen, sich aber an der Luft sehr leicht braun färbten.

Die Analyse zeigte, dass der Körper in der That die erwartete Zusammensetzung:

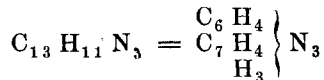


besass.

	Theorie.		Versuch.	
			I.	II.
C ₁₃	156	68.71	68.28	—
H ₁₃	13	5.72	6.07	—
N ₃	42	18.50	—	18.13
O	16	7.07	—	—
	237	100.00.		

Die beiden Nitrogruppen waren demnach einfach in Amidogruppen übergegangen, ohne dass eine weitere Veränderung in dem Benzoylrest stattgefunden hatte.

Ich unterwarf alsdann das Dinitrobenzanilid der Einwirkung von nascentem Wasserstoff (aus Zinn und Salzsäure) und fand, dass es sich nach und nach auflöste. Nach dem Abdampfen der durch Schwefelwasserstoff vollständig von Zinn befreiten Lösung schieden sich lange, weisse Nadeln aus und ich erhielt ein Chlorid, welches von dem Salz des Diamidobenzanilids wesentlich verschieden war. Es ist höchst wahrscheinlich das Chlorid der erwünschten Base, der also die Formel:



zukommen würde.

Weitere Versuche müssen indessen diese Vermuthung bestätigen.

366. Paul Wagner: Ueber Nitrokresol.

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

Bei der Fortsetzung meiner Arbeit ¹⁾ musste ich leider die Erfahrung machen, dass sich die Salze des Mononitrokresols beim Kochen der Lösungen, oder beim Erhitzen im trocknen Zustande mehr oder weniger zersetzen, was mir die Darstellung reiner Salze bedenklich erschwerte.

Ausserdem vermag das Nitrokresol aus kohlensauen Salzen die Kohlensäure kaum auszutreiben. Das Natriumsalz $\text{C}_6 \text{H}_3 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{ONa}$ besteht aus dunkelrothen Nadeln, welche in Wasser und Alkohol leicht löslich sind; dasselbe ist ausser dem Kaliumsalz, welches ihm in

¹⁾ Wagner, diese Ber. VII, 535.