

schaften der gebromten Nitrofettkörper leicht voraus sehen liess, fast ohne Nebenprodukte aus Nitroäthan erhalten, wenn man folgendermassen verfährt: Nitroäthan wird mit 2 Mol. Brom vermischt, etwas Wasser aufgeschichtet und nun allmählig unter Abkühlen und Umschütteln mässig starke Kalilauge bis zur Entfärbung zugefügt. Das reichlich abgeschiedene Dibromid wird im Scheidetrichter gesammelt; die kalische Lösung, welche noch von den aciden Nitrokörpern (Nitroäthan, Monobromnitroäthan) als Kaliumsalze gelöst enthält, wird nun für sich wiederum mit Brom bis zur Gelbfärbung versetzt, wobei sich abermals öliges Dibromid abscheidet, das mit dem zuerst erhaltenen vereinigt wird. Das Produkt ist reines Dibromnitroäthan. Mit concentrirter Kalilauge geschüttelt, verringert es sein Volumen nicht und bewirkt keine Erwärmung. (Nitroäthan und Monobromnitroäthan werden bekanntlich unter Erhitzung gelöst). Es wird mit Kalilauge, dann mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet, und ist dann sogleich rein. Es siedet völlig constant beim Kochpunkte des Dibromnitroäthans und besitzt überhaupt alle Eigenschaften der reinen Verbindung. 10 Grm. Nitroäthan gaben so 25 Grm. reines Dibromnitroäthan, während nach der Theorie 31 Grm. erhalten werden sollten.

Zürich, August 1874.

382. H. Hübner: Mittheilungen aus dem Göttinger Universitäts-Laboratorium (III).

(Eingegangen am 22. August; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

1) Benzauilid und Salpetersäure (Anhydrobenzoyldiamidobenzol) von C. Stöver.

Die auf Seite 463 Jahrgang 1874 dieser Berichte gemachten vorläufigen Mittheilungen über isomere Nitrobenzanilide und ihr Verhalten gegen Wasserstoff bedürfen noch folgender Ausführungen.

Ich bemerke, dass ich mich hier noch nicht auf eine Besprechung der vielen wichtigen Untersuchungen einlassen will, die in neuester Zeit über die Diamidobenzole und verwandte Verbindungen veröffentlicht worden sind, da diese Mittheilung sonst einen zu grossen Umfang erhalten würde.

Durch die Thatsache, dass bei der Nitrirung von Benzanilid zwei isomere Verbindungen entstehen, ist die bisher herrschende Ansicht nicht mehr ausreichend, nach welcher die positive Amidogruppe eine einzuführende negative Gruppe oder einen negativen Grundstoff so anzieht, dass nur eine benachbarte Stellung die Folge sein muss.

Von den hier aufgefundenen isomeren Nitrobenzaniliden kann na-

türlich nur das eine die Benzoylamid- und Nitrogruppe benachbart gestellt enthalten.

Das früher mit α bezeichnete Nitrobenzanilid zeigt durch seinen hohen Schmelzpunkt 199° C., durch seine Schwerlöslichkeit und durch die geringe Neigung zur Verbindung seiner für Wasserstoff im Benzol eingetretenen Bestandtheile unter sich, die Natur einer Paraverbindung.

Das β -Nitrobenzanilid ist durch seine Leichtlöslichkeit, seinen niedrigen Schmelzpunkt $94-95^{\circ}$ C. und die grosse Neigung zur Verknüpfung seiner Bestandtheile unter sich als Orthoverbindung gekennzeichnet.

Freilich ist durch die hier aufgeführten Umstände durchaus kein unumstösslicher Beweis für die Natur dieser isomeren Verbindungen geliefert.

Die diesen Verbindungen zu Grunde liegenden Nitraniline und Diamidobenzole wurden auf folgende Art erhalten.

Paranitrobenzanilid lieferte nach dem Behandeln mit Kalilauge Paranitroanilin (früher die Orthoverbindung). Schmelzpunkt 146° C.

Das früher beschriebene, durch Einwirkung von Wasserstoff aus dem Paranitrobenzanilid erhaltene benzoylirte Diamidobenzol lieferte nach dem Behandeln mit Kalilauge Paradiamidobenzol (früher Ortho-). Schmelzpunkt 140° C.

Aus dem Orthonitrobenzanilid war ein benzoylirtes Diamidobenzol durch Einwirkung von Wasserstoff nicht zu erhalten, sondern es entstand sogleich die Base $C_{13}H_{10}N_2$. Dasselbe wird darzustellen sein durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Orthodiamidobenzol.

Orthonitranilin (Meta-?) wurde durch Behandeln des Orthonitrobenzanilides mit Kalilauge erhalten. Schmelzpunkt 67° C.

Dieses Orthonitranilin wurde mit Zinn und Salzsäure behandelt, das Zinn entfernt, die Base mit Kalilauge abgeschieden und mit Chloroform ausgeschüttelt.

Nach dem vollständigen Verdunsten des Chloroforms hinterblieben grosse, schöne, anscheinend quadratische, durchsichtige, fast farblose Tafeln, welche beim wiederholten Umkrystallisiren den unveränderlichen Schmelzpunkt 102° C. für die mir zur Verfügung stehenden Thermometer zeigten.

Die Chlorbestimmung vom salzsauren Salz der Base gab die Gewissheit, dass diese Verbindung ein Diamidobenzol sei.

Ich muss dies Orthodiamidobenzol natürlich trotz der geringen Abweichung im Schmelzpunkt vom Griess'schen Diamidobenzol [nach den Beobachtungen verschiedener Forscher] für identisch mit letzterem halten, da die übrigen Diamidobenzole wesentlich andere Schmelzpunkte aufweisen.

Die Unveränderlichkeit des Schmelzpunktes, welche durch wiederholte Bestimmungen festgestellt wurde, dringt mir die Ueberzeugung

Die so bereitete Nitroverbindung $C_6H_3 \cdot NO_2 \cdot NH \cdot N : C \cdot C_6H_5$ [oder eine isomere] hat noch schwach basische Eigenschaften, bildet deshalb mit starken Säuren Salze, die jedoch schon beim schwachen Erwärmen zersetzt werden.

Das Nitroanhydrobenzoyldiamidobenzol ist leicht löslich in heissem Eisessig und Alkohol, aus welchem letzteren es in zu Körnchen vereinigten Nadelchen krystallisirt. Sein Schmelzpunkt liegt bei $196^{\circ} C$, es ist schwerlöslich in Wasser, Aether und Chloroform.

Durch Zinn und Salzsäure wurde diese Verbindung in Amidoanhydrobenzoyldiamin übergeführt. Dasselbe wird aus der wässerigen Lösung seiner Salze durch kohlensaures Natrium nur unvollständig, durch Ammoniak vollkommen abgeschieden.

Aus der gesättigten alkoholischen Lösung scheidet es sich in dichten, weissen Körnchen ab.

Diese zweisäurige Base $C_6H_3 \cdot NH_2 \cdot NH \cdot N : C \cdot C_6H_5$ schmilzt bei $245^{\circ} C$.

Das schwefelsaure Salz.



ist schwer löslich in heissem Wasser. Beim Erkalten scheidet es sich aus Wasser in zarten, farblosen Nadeln ab.

Bei einer Temperatur von $130^{\circ} C$ geht erst ein Molekül Wasser aus der Verbindung weg. Das Salz wird dadurch gelb und wasseranziehend.

Das zweite Molekül Wasser kann nur durch einen Wärmegrad entfernt werden, welcher das Salz selbst schon theilweise zersetzt.

Das salzsaure Salz ist leicht löslich in Wasser und krystallisirt daraus in kleinen farblosen Blättchen.

Salzsäure bewirkt in der gesättigten wässerigen Lösung sofort einen starken Niederschlag von mikroskopischen Blättern, die die durch die Analyse festgestellte Zusammensetzung



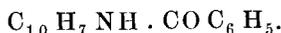
haben.

Das salpetersaure Salz ist leicht löslich in Wasser und krystallisirt daraus in feinen, farblosen Nadelchen von der Zusammensetzung:



2) Ueber isomere Mononitrobenzonaphtylamide und ihr verschiedenes Verhalten gegen Wasserstoff von P. Ebell.

Im Anschluss an das von Hübner und Retschy und Hübner und Stöver beobachtete Entstehen und Verhalten der isomeren Nitrobenzanilide erschien es verlohrend, eine gleiche Untersuchung auch mit den entsprechenden Verbindungen des Naphtalins vorzunehmen. Als Ausgangsverbindung wurde benutzt das Benzoylnaphtylamid



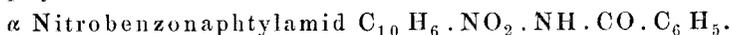
Die Darstellung desselben gelang nach A. Church¹⁾ sehr rasch und sicher durch Erhitzen von Benzoylchlorid und Naphtylamin in molekularem Verhältniss. Es konnte nicht entsprechend dem Benz-anilid durch Zusammenschmelzen von Naphtylamin und Benzoësäure erhalten werden.

Leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser, krystallisirt das Benzoylnaphtylamid aus einer gesättigten alkoholischen Lösung in glänzenden Nadeln, die den Schmelzpunkt 156° besitzen.

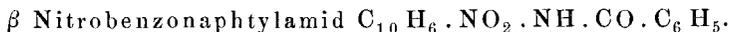
Dies Amid wurde in kleinen Mengen nitriert und die Nitroverbindung mit Wasser ausgefällt.

Mit Alkohol in der Siedhitze behandelt, löste sich ein Theil der zuvor vollständig getrockneten Nitroverbindung mit röthlich gelber Farbe, während ein schwer löslicher Rückstand von hellgelber Farbe zurückblieb.

Diese beiden verschieden löslichen Theile für sich umkrystallisirt gaben endlich sicher zwei, vielleicht sogar drei isomere Nitrobenzoylnaphtylamide.

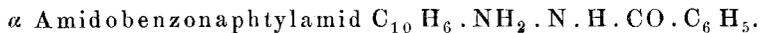


Aus der alkoholischen Lösung krystallisirt diese Verbindung in gelblichen Prismen vom Schmelzpunkt 224°.



Nach mühsamer Reinigung krystallisirt diese Verbindung in Säulen von schön gelber Farbe und bedeutendem Glanz. Sie ist leicht in heissem, schwer in kaltem Alkohol löslich, unlöslich in Wasser. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 174—176° C.

Bei Nitrierung einer kleinen Menge Benzoylnaphtylamid mit verdünnter Salpetersäure unter Erwärmung entstand eine in Alkohol sehr schwer lösliche Verbindung. Dieselbe krystallisirt in hellgelben Nadeln und hat ihren Schmelzpunkt bei 252° C. Diese Verbindung ist der Analyse nach wahrscheinlich ein Nitronaphtylamin



Das α Nitrobenzonaphtylamid in Alkohol gelöst gab bei der Amidirung mit Zinn und Salzsäure ein sich abscheidendes salzsaures Salz. Die aus diesem Salz freigemachte Base krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, die den Schmelzpunkt von 186° C. zeigen.

Das salzsaure Salz $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{HCl}$ bildet feine mikroskopische, farblose, schwer in Wasser und Alkohol lösliche Nadeln.

¹⁾ Chem. News V, 324.

Das schwefelsaure Salz $C_{10}H_6 \cdot NH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5 \cdot H_2SO_4$ besteht aus federartig vereinigten, sehr kleinen Krystallen.

Das salpetersaure Salz $C_{10}H_6 \cdot NH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5 \cdot HNO_3$ scheidet sich in unansehnlichen, in Wasser wenig löslichen Krystallwarzen ab.

Das oxalsaure Salz $(C_{10}H_6 \cdot NH_2 \cdot NHCO \cdot C_6H_5)_2 H_2C_2O_4$ ist wenig löslich in Wasser und Alkohol und bildet federartig vereinigte kleine Krystalle.

Anhydrobenzoyldiamidonaphtalin $C_{10}H_6N \cdot NH \cdot C_6H_5 \cdot C$.

Das β Nitrobenzonaphtylamid vom Schmelzpunkt $174-176^\circ$ ergab beim Amidiren mit Zinn und Salzsäure unter Zusatz von Alkohol das sehr schwer lösliche salzsaure Salz obiger Base.

Dies Salz gesammelt und zerlegt gab die Base in gut ausgebildeten gelben Krystallen vom Schmelzpunkt 210° C. Diese Base ist schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und beim Erhitzen flüchtig.

Das salzsaure Salz $C_{10}H_6N \cdot NH \cdot C \cdot C_6H_5 \cdot HCl$ ist in Wasser und Alkohol schwer löslich und krystallisirt in farblosen mikroskopischen Nadeln.

Das schwefelsaure Salz $(C_{10}H_6 \cdot N \cdot NH \cdot C \cdot C_6H_5)_2 H_2SO_4$ ist leichter löslich als das salzsaure Salz und wird in wogenförmigen Gebilden erhalten.

Das salpetersaure Salz $(C_{10}H_6 \cdot N \cdot NH \cdot C \cdot C_6H_5) \cdot H \cdot NO_3$ bildet lange, gelbe Nadeln, die schon bei 100° C. trübe werden, indem sie Salpetersäure abgeben.

3) Ueber Benzoylamidophenole von H. Morse.

Da es von Bedeutung ist, die in den vorhergehenden Mittheilungen beschriebenen Umwandlungen der Amide auch mit weniger einfachen Amidinen, z. B. hydroxylierten oder carboxylierten Amidinen vorzunehmen, so habe ich eine entsprechende Untersuchung der Amidophenole begonnen und theile hier meine bisher gewonnenen Beobachtungen vorläufig mit.

Die salzsauren Amidophenole wurden zunächst mit der berechneten Menge von Chlorbenzoyl auf 150° C. erhitzt.

I. Aus dem flüchtigen Nitrophenol (Schmp. 45° C.) leitet sich unter diesen Umständen eine aus Alkohol in schönen, oft röthlichen Tafeln oder Säulen krystallisirende Verbindung ab, die einen sehr angenehmen Geruch, besonders erwärmt, zeigt.

Die Verbindung ist $C_6H_4 \cdot OH \cdot N \cdot H \cdot CO \cdot C_6H_5$ und schmilzt bei 103° C. In Berührung mit kochendem Wasser, in dem die Verbindung löslich ist, zerlegt sie sich langsam.

1) Wird diese Verbindung mit überschüssiger rauchender Salpetersäure behandelt, so entstehen strohgelbe, in Wasser kaum, in Alkohol nur wenig lösliche, bei 173° C. schmelzende, dünne Nadeln.

Die Analysen zeigen, dass die Verbindung dadurch entstanden ist, dass in das Benzoylamidophenol zweimal die Nitrogruppe eingetreten ist. Die Stellung dieser Gruppen ist aber noch nicht festgestellt.

2) Mit Zinn und Salzsäure behandelt giebt diese Nitroverbindung ein nur in starker Salzsäure beständiges, in farblosen Nadeln krystallisirendes Zinndoppelsalz. Wird das Zinn aus diesem Doppelsalz entfernt, so erhält man das in Blättern krystallisirende salzsaure Salz einer Base, und aus diesem Salz fällt die Base selbst auf Zusatz von Ammoniak in lichtunbeständigen Nadeln aus.

II. Das nichtflüchtige, bei 114° C. schmelzende Nitrophenol giebt nach dem Amidiren und Benzoyliren beim Nitriren eine dichte, farblose Krystallmasse, die bei 139° C. unter theilweiser Zersetzung schmilzt. Diese Verbindung ist in Alkohol nur wenig löslich, in Wasser ganz unlöslich. Kochender Alkohol zerlegt die Verbindung.

4) Ueber Nitrosalicylsäuren ¹⁾ von L. B. Hall.

Bei Weiterführung der Untersuchungen über Salicylsäure, die bereits seit geraumer Zeit im hiesigen Laboratorium begonnen und theilweise schon veröffentlicht worden sind, wurde es nöthig, grössere Mengen von Nitrosalicylsäure zu beschaffen. Bei dieser Gelegenheit wurden folgende Beobachtungen gemacht.

Die verwendete Salicylsäure stammte aus der Fabrik von v. Heyden; sie war bräunlich, zeigte aber einen ziemlich richtigen Schmelzpunkt.

Beim Nitriren wurde als schwerlöslichste Säure

I. die bekannte, bei 228° C. schmelzende Nitrosalicylsäure erhalten.

II. Aus der Mutterlauge der ersten Säure wurde ein Bariumsalzgemisch dargestellt und aus dessen erster Krystallisation nach gründlicher Reinigung eine in langen, farblosen Nadeln krystallisirende Säure erhalten, die den stetigen Schmelzpunkt von 124° C. zeigt und in kaltem Wasser wenig, leicht in kochendem Wasser und in Alkohol löslich ist. Die Säure giebt mit Eisenchlorid eine rothblaue Färbung.

1) $C_6H_3(NO_2)OK.COOK$. Dies Salz bildet lange, gelbe Nadeln und ist in heissem Wasser leicht löslich.

¹⁾ Es sei hier bemerkt, dass in diesem Sommer bei Wiederholung der Versuche von Busch (1874, 461) nicht dessen bei starker Winterkälte gewonnene Beobachtungen sämmtlich bestätigt werden konnten; es wird daher eine genaue Prüfung jener Versuche im nächsten Winter nöthig.

2) $C_6H_3(NO_2)O \cdot COO \cdot Mg \cdot 3H_2O$ bildet vereinigte, gelbe Nadeln. Das Salz ist in heissem Wasser leicht löslich und verliert sein Krystallwasser erst bei $190^{\circ}C$.

3) $(C_6H_3(NO_2)OH \cdot COO)_2Ba$. Das in kaltem Wasser wenig lösliche Salz bildet, aus gesättigten Lösungen abgeschieden, schuppenartige Krystalle; aus dünnen Lösungen setzt es sich in langen, zarten Nadeln ab.

4) $C_6H_3(NO_2)O \cdot COOPb$ bildet einen gelben Niederschlag, der in heissem Wasser wenig löslich ist.

5) $(C_6H_3(NO_2) \cdot OH \cdot COO)_2Ag$ ist in Wasser leicht löslich und bildet bräunliche, glänzende Nadeln.

III. Eine dritte Säure wurde aus den Mutterlaugen des Bariumsalzes der zweiten Säure erhalten.

Die dritte Säure bildet lange, farblose Nadeln, die in kaltem Wasser wenig löslich sind und bei $218^{\circ}C$ schmelzen.

1) Das Bariumsalz $(C_6H_3(NO_2) \cdot OH \cdot COO)_2Ba \cdot 4H_2O$ dieser dritten Säure bildet derbe, harte, hellgelbe Krystallkrusten. Diese Krystalle verlieren das Wasser erst bei $180^{\circ}C$ vollständig.

5) Ueber Amidobenzonitrile von A. Fricke.

Aus Metanitrobenzoylchlorür und Ammoniak wurde Metanitrobenzamid und daraus mit Phosphorsäureanhydrid das Metanitrobenzonnitrol dargestellt. Dies Nitrol bildet lange, farblose, bei $115^{\circ}C$ schmelzende Nadeln, die in Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig leicht, dagegen in Wasser schwer löslich sind, deren Eigenschaften überhaupt mit den Eigenschaften des schon bekannten Nitrobenzonitrils übereinstimmen.

Das Metanitrobenzonnitril giebt leicht mit Zinn und Eisessig das Metaamidobenzonnitril $C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot CN$. Diese Base bildet lange Nadeln, die bei $52-53^{\circ}C$ schmelzen und wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Chloroform löslich sind. Diese Metaamidoverbindung ist identisch mit der von Griess aus Cyan und Amidobenzoësäure und der von Hofmann durch Nitrierung und Amidierung von Benzonnitril erhaltenen Base.

Das Metaamidobenzonnitril giebt ein in schönen farblosen Prismen krystallisirendes, sehr lösliches salzsaures Salz, ein in grossen gelblichen Tafeln in Wasser und Alkohol leicht lösliches salpetersaures Salz und ein in langen, farblosen Nadeln krystallsirendes, in Wasser und Alkohol sehr lösliches schwefelsaures Salz.

Paranitrobenzonnitril $C_6H_2 \cdot NO_2 \cdot H_2 \cdot CN$ wurde entsprechend der vorhergehenden Verbindung dargestellt. Das Paranitrobenzonnitril ist in Wasser und kaltem Alkohol wenig, leicht in heissem

Alkohol, Eisessig und Chloroform löslich. Dies Nitril bildet schöne, glänzende Blätter, die bei 147° C. schmelzen.

Paraamidobenzonitril $C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot H_2 \cdot CN$ entsteht leicht aus dem Paranonitril mit Zinn und Eisessig. Die Base krystallisirt in kleinen, farblosen Nadeln, die bei 110° C. schmelzen und leicht in Alkohol, Aether und kochendem Wasser löslich sind.

Das salzsaure Salz bildet kleine Nadeln, die in Alkohol und Wasser leicht löslich sind. Das salpetersaure Salz bildet gelbe Blätter von gleicher Löslichkeit. Das schwefelsaure Salz krystallisirt in kleinen farblosen Nadeln.

Die Darstellung des Orthonitrobenzonitrils ist bis jetzt noch nicht beendet, da die nach dem ausgezeichneten Verfahren von Beilstein und Kuhlberg dargestellte Orthonitrobenzoësäure so heftig auf Phosphorchlorid einwirkt, dass bei dem ersten Versuch eine Verkohlung der Säure eintrat. Der Versuch soll unter anderen Verhältnissen wiederholt werden.

383. Jul. Post: Vorläufige Mittheilungen.

(Eingegangen am 22. August; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann).

Zur Lösung der die chemische Forschung gegenwärtig bewegenden Fragen, namentlich über die gegenseitige Stellung der Atome und Atomgruppen im Molekül, dann über die Wirkungsweise derselben sind zur Untersuchung am geeignetsten die am vollständigsten ausgefüllten Reihen der aromatischen Verbindungen. — Unter diesen besitzen die Phenole durch die Leichtigkeit, mit der Substitutionen an ihnen vorgenommen werden können und durch die Leichtvertretbarkeit des Wasserstoffatoms der Hydroxylgruppe, welche eine bequeme Charakterisirung der betreffenden Verbindungen gestattet, besondere Vorzüge. — Ich bin aus diesem Grunde gemeinschaftlich mit Stud. Mehrrens damit beschäftigt die chemischen und physikalischen Eigenschaften der sämmtlichen bekannten Nitroabkömmlinge des Phenols, namentlich Krystallform, Wassergehalt, Löslichkeit, spec. Volum u. A. in zahlreichen Derivaten, d. h. Salzen und Aethern derselben, genauer zu studiren, um aus einer tabellarischen Zusammenstellung der so gesammelten Facta einmal den Ausdruck zu erkennen, der durch Erhöhung der Negativität bei festgesetzter Einfügung der Nitrogruppe in den Salzen und Aethern zur Erscheinung kommt, dann zu sehen, in welcher Weise sich die verschiedene Stellung der Nitrogruppe in Nitrophenolderivaten ausprägt. Durch Vergleichung der so gewonnenen Resultate mit denen in anderen Reihen wird man dem erstrebten Ziele näher kommen, nämlich das Resultat einer Anzahl von Ver-