

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

Paraamidobenzonitril  $C_6H_2 \cdot NH_2 \cdot H_2 \cdot CN$  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-

suchen innerhalb gewisser Grenzen voraussagen zu können. Ein Prüfstein und zugleich eine Erweiterung der auf solche Art gewonnenen Kenntnisse wird die Untersuchung von Combinationen sein, die man mit Gruppen ausführt, welche in eben beschriebener Weise charakterisirt wurden. Hat man z. B. die Nitrophenole und die Sulphenole in der gedachten Richtung geprüft, so wird der nächste Schritt die Untersuchung der Nitrosulphenole in der gleichen Art sein. Zu diesem Zweck müssen aber alle möglichen Combinationen gleichzeitiger Substitution der Nitro- und Sulfigruppe im Phenol genau bekannt sein. Da nun einerseits die Nitrogruppe ihrer höchst negativen Natur und der Leichtigkeit wegen, mit der sie in die ganz entgegengesetzte Amidogruppe übergeführt werden kann, andererseits die Sulfigruppe des leichtvertretbaren Hydroxylwasserstoffs wegen — man kann dadurch ein- und zweiatomige Verbindungen bilden — besonders zu den in Rede stehenden Untersuchungen geeignet erscheinen, da ferner ihre Phenolsubstitutionsderivate ziemlich gut durchforscht sind, so bin ich in der letzten Zeit bemüht gewesen, als Vorarbeit für eingehendere Studien die mannigfachen Nitrosulphenole darzustellen und will im Folgenden kurz über den bisherigen Erfolg berichten.

Metasulphenol ist viel schwieriger zu nitriren als die Paraverbindung. Man darf die von Schmitt und Glatz für die letztere angegebenen Mengenverhältnisse benutzen, muss aber jede Erwärmung vermeiden und die Vollziehung des Processes der Zeit überlassen. Die Salze der so dargestellten Säure zeigen ein von denen der beiden bekannten Nitrosulphenole sehr abweichendes Verhalten.

Die beiden eben genannten Verbindungen gehen, wie dies Armstrong von der einen, ich von der anderen Seite dargethan habe, durch Behandlung mit Salpetersäure leicht in Pikrinsäure über. Dadurch, dass ich bei der Einfügung des von Koerner und mir dargestellten Nitrosulphenols in rauchende Salpetersäure sorgfältig jede Erwärmung vermieð, gelang es einfache Wasserstoffsubstitution durch die Nitrogruppe zu bewirken, d. h. ein Dinitrosulphenol zu erzeugen. Durch das verhältnismässig schwerlösliche Ammonsalz liess sich dasselbe leicht von etwa unangegriffener Substanz und kleinen Mengen nebenbei entstandener Pikrinsäure trennen. Auch das von Kekulé und Kolbe dargestellte Nitrosulphenol liefert bei gleicher Behandlung mit rauchender Salpetersäure ein schwerlösliches Ammonsalz, während das ursprüngliche Nitrophenolsulfiammon sehr löslich ist, somit ist auch hier höchst wahrscheinlich ein Dinitrosulphenol entstanden. Durch Behandlung der Dinitrophenole mit rauchender Schwefelsäure unter gewöhnlichen Druck Dinitrosulfverbindungen darzustellen, ist mir nicht gelungen.

Bei der Nitrirung von Disulphenol ist es mir bis jetzt nur möglich gewesen unter Verdrängung einer Sulfigruppe ein Dinitromono-

sulfiphenol zu erzeugen. Diese Bildung findet statt, wenn man analog der von Nitrosulfiphenol aus Parasulfiphenol verfährt.

In einer früheren Mittheilung (diese Ber. VII, 163) habe ich die Schwierigkeiten geltend gemacht, welche die genaue Feststellung der Identität von den Amidosulfiphenolen macht, die ich auf verschiedenem Wege erhalten hatte; nämlich einmal durch Amidirung von Nitrosulfiphenol, dann durch Sulfurirung desjenigen Amidophenol, welches aus eben dem Nitrophenol gebildet war, welchem jenes Nitrosulfiphenol entstammte. Stud. Augustin ist gemeinsam mit mir damit beschäftigt durch Darstellung der Chlorsulfiphenole, welche aus den entsprechenden Diazoverbindungen gebildet werden, den gewünschten Nachweis zu liefern. — Derselbe hat gleichzeitig, um zu erfahren, ob die beobachtete Abweichung von der Regel, dass nämlich im Phenol die Nitrogruppe und die Amidogruppe einer in das Molekül eintretenden Sulfigruppe an die gleiche Stelle zu treten gestatten, auch in anderen Reihen statt habe, zunächst in das bei 125<sup>o</sup> schmelzende Nitrobrombenzol die Sulfigruppe eingeführt. Dies gelingt nicht durch einfache Erwärmung der genannten Verbindung mit rauchender Schwefelsäure, man muss die beiden Substanzen in zugeschmolzenen Röhren am besten bei einer Temperatur von 120<sup>o</sup> C. längere Zeit miteinander in Berührung lassen. Die Ausbeute ist dann eine sehr befriedigende. Frick (Jur. pr. Ch. 2, S. 225) hat bereits eine gleichnamige Verbindung aber auf anderem Wege, nämlich durch die Nitrirung des Produktes der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Brombenzol dargestellt. Nach seinen Angaben lässt sich nicht gut eine Vergleichung ausführen. — Wir werden nun das Bromnitrosulfiphenol amidiren und diese Verbindung mit der durch Sulfurirung des entsprechenden Bromanilin erhaltenen vergleichen. Eine eben solche Untersuchung wird mit den beiden anderen Bromnitrobenzolen ausgeführt werden.

Um auch den Einfluss von zwei Amido- resp. einer Amido- und einer Nitrogruppe im Phenol auf einen eintretenden negativen Bestandtheil zu prüfen, habe ich zunächst Diamidophenol und Nitro-Amidophenol aus dem bei 64<sup>o</sup> schmelzenden Dinitrophenol gemeinschaftlich mit Stud. Steckenberg dargestellt und durch mehrer Salze charakterisirt.

Endlich sei mir noch die folgende Bemerkung zu der jüngst von Armstrong veröffentlichten Arbeit (diese Ber. VII, S. 923) gestattet. In diesen Berichten VII, S. 331 habe ich die genauer bekannten Abkömmlinge des Phenols nach dem Gesichtspunkte gleichartiger Constitution in eine Tabelle gebracht, um aus dieser einen Leitfaden für weitere Untersuchungen zu gewinnen. Ich erlaube mir hier noch darauf hinzuweisen, dass ein Hauptergebniss jener Ueberlegung, nämlich die Reduction, welche die Zahl der möglichen Constitutionen der

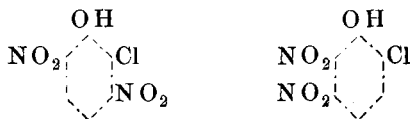
Phenolderivate durch dieselbe erfahren hat, durch ein Versehen des Setzers ausgelassen und erst in einer Berichtigung (diese Ber. VII, S. 605) Platz gefunden hat. Darnach sind z. B. die 10 möglichen Constitutionen des bei 70° schmelzenden Chlornitrophenols auf 2 zusammengeschmolzen, die 16 des bei 110° schmelzenden Chlordinitrophenols auf 6, die 16 des bei 125° schmelzenden Dichlornitrophenols auf 3, die 6 des bei 65° schmelzenden Dichlorphenols auf 2 u. s. w. Unter den in jener Abhandlung gesammelten Thatsachen befindet sich auch die, dass bei der Sulfurirung des bei 45° schmelzenden Nitrophenols nur ein Nitrosulphphenol gebildet wurde. Die allgemeine Anerkennung derselben wurde daraus geschlossen, dass die Darstellung der genannten Verbindung von verschiedenen Forschern, unter anderen von Armstrong (diese Ber. IV, S. 356), besonders aber von Kekulé, ihrem Entdecker, und zwar zu wiederholten Malen vorgenommen worden ist, ohne dass eine zweite Isomere beobachtet wurde. Kekulé wird namentlich das letzte Mal (diese Ber. II, S. 330) mit besonderer Sorgfalt verfahren sein, da es sich darum handelte, über Identität und Nichtidentität dieses und des durch Nitrirung von Parasulphphenol erhaltenen Nitrosulphphenols zu entscheiden. Armstrong und Brown behaupten nun in der oben erwähnten Abhandlung, dass bei der Sulfurirung des bei 45° schmelzenden Nitrophenols zwei isomere Säuren neben einander entständen. Sie haben dies nicht unmittelbar durch das Experiment bewiesen, sondern stützen ihre Ansicht — wenn ich sie richtig verstanden — auf folgendes Verhalten: Nitrosulphphenol auf dem letzterwähnten Wege dargestellt, lieferte ihnen bei der Behandlung mit Brom zwei isomere Monobromnitrosulphphenole. Beide gingen aber bei weiterer Bromirung, bei der die Sulfigruppe durch das neu Eintretende Brom verdrängt wurde, in das gleiche Dibromnitrophenol über. Dies letztere Verhalten lässt sich nun nur erklären, wenn von vornherein ein Gemenge von zwei isomeren Nitrosulphphenolen bromirt wurde — allerdings unter der Voraussetzung, dass das zweite Bromatom bei der Verdrängung der Sulfigruppe sich jedenfalls an die Stelle setzte, welche die letztere im Moleküle vorher einnahm. Grade diese Voraussetzung macht es mir aber zweifelhaft, ob ich den Ideengang der beiden Forscher richtig verfolgt habe, denn in einer gleich zu besprechenden zweiten Abhandlung stellt Armstrong selbst in Frage, ob bei der Verdrängung eines Bestandtheils aus einem Molekül der neu Eintretende grade die Stelle des Austretenden einnehme. Jedenfalls wird die Bildung von zwei isomeren Verbindungen bei der Sulfurirung des bei 45° schmelzenden Nitrophenols noch durch die Ausführung dieser Operation selbst bewiesen werden müssen.

Armstrong schreibt in einer weiteren Abhandlung (diese Ber. VII, S. 925), ich schiene als bewiesen zu betrachten: „dass ganz bei

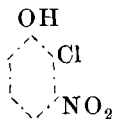
der Einwirkung von Salpetersäure auf Phenolsulfosäuren die Nitrogruppe die Sulfigruppe verdrängt, sie an dieselbe Stelle trete, an der sich die  $\text{SO}_2 \cdot \text{OH}$ -Gruppe vorher befand“. Armstrong sucht dann seine für die Phenolpersulfisäure abweichende Ansicht zu beweisen. Ich möchte dem gegenüber lediglich zur Vermeidung von Missverständnissen hervorheben, dass ich grade in meinem von Armstrong erwähnten Aufsätze die von ihm vertretene Ansicht betont habe, und zwar durch Anführung von Umsetzungen, die der Annahme unmittelbarer Vertretung entgegen stehen. So wurde z. B. eben jenes Factum erwähnt, mit dem Armstrong seine Ansicht illustriert und welches von ihm herrührt, nämlich das Verhalten des Dibromparasulfiphenols bei der Nitrirung. — Um meine Ungewissheit über diesen Punkt auszudrücken, habe ich bei der Aufstellung meiner Tabelle alle derartigen Fälle mit einem Sternchen versehen und aus ihnen keine allgemeinen Schlüsse gezogen.

Es ist vielleicht angezeigt, bei dieser Gelegenheit eines Angriffes zu gedenken, der mir hinsichtlich meiner in Rede stehenden Abhandlung von anderer Seite brieflich wurde. Der Kürze wegen will ich mich im Folgenden wie mein Gegner der von mir damals bemerkten Abkürzungen bedienen. Jener Einwand lautete also: „Meines Erachtens haben Sie nicht bewiesen, dass dem  $\text{Cl} \cdot \text{NO}_2$  ( $70^0$ ) die Stellung „ $a a'$ “ zukommt. Denn  $\text{Cl} \cdot \text{NO}_2$  ( $110^0$ ) ist nicht bestimmt: „ $a b$ “. Es kann auch „ $a b'$ “ sein. Nun geben beide beim Nitriren  $\text{Cl}^a \text{NO}_2^a \text{NO}_2^b$  („ $a'$ “). Falls nun  $\text{Cl} \cdot \text{NO}_2$  ( $110^0$ ) „ $a b$ “ ist, kann  $\text{Cl} \cdot \text{NO}_2$  ( $70^0$ ) „ $a a'$ “ oder „ $a b'$ “ sein. Falls  $\text{Cl} \cdot \text{NO}_2$  ( $110^0$ ) „ $a b'$ “ ist, kann es „ $a a'$ “ oder „ $a b$ “ sein. Ist diese Bemerkung richtig, so hat auch Ihr Experiment (S. 340, Zeile 14 von unten) keinen Werth“.

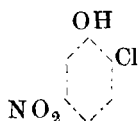
Diese Ausführung würde richtig sein, wenn die beiden folgenden Verbindungen identisch wären:



Falls nämlich  $\text{Cl} \cdot \text{NO}_2$  ( $110^0$ ) „ $a b$ “ ist, könnte nach jener Behauptung das in Frage stehende  $\text{Cl} \cdot \text{NO}_2$  ( $70^0$ ) ausser der von mir für dasselbe bestimmten Constitution auch die:  $\text{Cl}^a \text{NO}_2^b$  besitzen.  $\text{Cl} \cdot \text{NO}_2$  ( $110^0$ ) wäre dann etwa:



$\text{Cl} \cdot \text{NO}_2$  ( $70^0$ ) wäre dagegen:



Aus beiden Substanzen muss nun laut Experiment durch Ersetzung des dem Chloratom entsprechenden Wasserstoffatoms ( $a'$ ) durch die Nitrogruppe das gleiche Chlordinitrophenol, nämlich  $\text{Cl}^a \cdot \text{NO}_2^a \cdot \text{NO}_2^b (b')$  gebildet werden. Man erhält aber, wie leicht zu erkennen, zwei verschiedene Verbindungen. — Genau so gestaltet sich die Sache, wenn man von  $\text{Cl}^a \text{NO}_2^{a'}$  ( $110^0$ ) ausgehend behaupten wollte, das  $\text{Cl} \cdot \text{NO}_2$  ( $70^0$ ) könne auch  $\text{Cl}^a \text{NO}_2^b$  sein.

### 384. Heinrich Struve: Zur Geschichte der Gährungserscheinungen.

(Eingegangen am 1. September.)

In diesen Tagen erhielt ich No. 11 der Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft und fand in derselben den interessanten Aufsatz von M. Traube: „Ueber das Verhalten der Alkoholhefe in sauerstofffreien Medien.“ Dieser Aufsatz veranlasst mich zu einigen Bemerkungen, die ich mir erlaube der Gesellschaft mitzuthemen. Es gilt nämlich auf einige Unterlassungen in literarischer Hinsicht aufmerksam zu machen, die nicht übergangen werden dürfen, zumal da sie in der Wissenschaft schon Eingang gefunden haben.

Hr. M. Traube knüpft seine Versuche an den bekannten Fundamentalversuch von Gay-Lussac an, durch welchen dargelegt war, dass eine geistige Gährung von Weintraubensaft nur dann eintreten könne, wenn der Saft mit der Luft, respective mit Sauerstoff, in Berührung gewesen sei. Dieser Versuch ist nach Hrn. Traube im Jahre 1860 von van der Broek wiederholt worden, doch mit dem Resultate, dass Weintrauben in einer Kohlensäureatmosphäre zerquetscht unter reichlicher Hefenbildung in Gährung übergehen können somit ein Resultat im Widerspruch mit Gay-Lussac. Traube unternimmt 2 Versuche, und in dem ersten kommt er zum Resultate, dass Traubensaft in einer Atmosphäre von Kohlensäure nicht in Gährung übergeht, und dass im Saft nach 18 Tagen weder Hefenzellen, noch andere Organismen, noch Alkohol nachgewiesen werden konnten.

Im zweiten Versuch, wo mit in einer Atmosphäre von Kohlensäure zerquetschten Weintrauben experimentirt wurde, fand Traube nach 13 Tagen im Saft keine Spur von Hefe oder Bacterien, konnte aber Alkohol abscheiden.

Aus beiden Versuchen folgert Traube, dass in Weintraubensaft, dem für die Entwicklung der Hefe günstigsten Medium, beim Abschluss des Sauerstoffgases Hefekerne nicht zur Entwicklung gelangen.