

verschiedener Variation wiederholt, um ihn einigen akademischen Freunden zu zeigen. Es darf versichert werden, dass er immer noch gelingt. Das negative Resultat des Hrn. Schaer kann nur auf unrichtiger Anordnung beruhen. Durch Nachsehen der von Hrn. Rossbach citirten Quelle hätte das, wie mir dünkt, sich vermeiden lassen. Worin der Grund des mangelnden Erfolges liegt, vermag ich, wegen der Kürze von Hrn. Schaer's Angaben, nur zu muthmassen. Es scheint, dass er jene oxydirenden Agentien in zu kräftiger Menge auftrug. Damit muss natürlich jeder wahrnehmbare Unterschied wegfallen, der sich nicht auf ein absolutes Verhindern, sondern nur auf ein Hemmen der Oxydation bezieht.

Die Schlüsse, welche ich selbst aus meinen Ergebnissen ableitete, stehen a. a. O. auf S. 28. Es wird mir nicht schwer, sie auch heute noch aufrecht zu halten. Hr. Schaer mahnt — nachdem er in löblicher Weise eine eigene experimentelle Prüfung angestellt, was bekanntlich nicht alle Kritiker nothwendig finden, — zu ausserordentlicher Vorsicht. Ich bitte ihn, mir die Bemerkung nicht zu verargen, dass die ganz gewöhnliche Vorsicht beim Controliren der Experimente Anderer ebenfalls zu den löblichen Eigenschaften eines Forschers gehört.

Bonn, 9. Januar 1875.

9. C. Engler und L. Volkhausen: Ueber Nitro- und Amido-Derivate des Benzanilids.

(Eingegangen am 11. Januar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Nach den herrschenden Ansichten über die Constitution der Benzolkörper müssen sechs verschiedene isomere Mononitroderivate des Benzanilids darstellbar sein, von welchen jedoch erst zwei bekannt und näher beschrieben sind. Das Benzo-Paranitranilid wurde zuerst von Hübner und Retschy¹⁾ durch directes Nitriren von Benzanilid gewonnen, später von Hübner und Stöver²⁾ genauer untersucht. Denselben Nitrokörper hat dann Chichester A. Bell³⁾ durch Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Para-Nitranilin dargestellt und weiter untersucht. Ein isomeres Benzo- (Ortho-) nitranilid entsteht nach Hübner und Stöver⁴⁾ neben der Paraverbindung beim directen Nitriren des Benzanilids. Von den drei engeren Isomeren, welche die Nitrogruppe in dem Phenyl der Anilidgruppe enthalten, fehlt demnach nur noch das Benzo-Metanitranilid. Dasselbe muss

1) Diese Berichte VI, S. 798 und 1128.

2) Diese Berichte VII, S. 463.

3) Diese Berichte VII, S. 497.

4) Diese Berichte VII, S. 1314.

durch Einwirkung von Metanitrilanilin auf Chlorbenzoyl oder auf Benzoesäure zu erhalten sein.

Noch gar nicht untersucht sind die Nitroderivate des Benzanilids, welche die Nitrogruppe im Benzolrest des Benzoyls enthalten, deren es, entsprechend den Nitrobenzoësäuren, ebenfalls drei verschiedene Isomere gegen muss. Chichester A. Bell¹⁾ führt in seiner Mittheilung zwar an, dass Cahours in den *annal. d. chim. phys.* (3. XXIII. 339) die Darstellung eines phenylirten Nitrobenzamides beschrieben habe, wir konnten jedoch in besagtem Citat nur die eine Stelle „l'acide nitrobenzoïque donne comme nous allons le voir des produits analogues à ceux que donne l'acide benzoïque lui même“ finden, welche hierauf Bezug haben kann. Wir glaubten deshalb die Untersuchung dieses und verwandter Stoffe wieder aufnehmen zu dürfen und theilen jetzt die Resultate mit, die wir einstweilen bei den Versuchen mit den Anilidderivaten der gewöhnlichen Nitrobenzoësäure erhalten haben.

Das Metanitrobenzanilid $C^6H^5.NH.CO.C^6H^4(NO^2)$ wurde zuerst durch Einwirkung von Nitrobenzoylchlorür auf Anilin darzustellen versucht. Wir standen jedoch der unerquicklichen und sehr unergiebigem Bereitungsweise des Nitrobenzoylchlorürs wegen von dieser Methode ab und gingen zu der folgenden über. Molekulare Mengen gewöhnlicher, also Meta-Nitrobenzoësäure und Anilin werden in einer Retorte mehrere Stunden zwischen 110 und 120^o mit eingesenktem Thermometer erhitzt, so lange, bis keine weitere Wasserbildung mehr bemerklich ist. Kocht man dann die erstarrte Schmelze mit Wasser aus, so liefert sie zuerst violett gefärbte, später farblose krystallinische Ausscheidungen, die sich nach einmaligem Umkrystallisiren bei der Analyse als das gesuchte Anilid erweisen (C gef. 64.54 u. 64.63; ber. 64.46; H gef. 4.36 und 4.39; ber. 4.13; N gef. 11.92; ber. 11.56). Dasselbe bildet aus Wasser krystallisirt farblose Blättchen, die sich leicht in Alkohol, Aether und Benzol lösen, sehr schwer im kaltem, leichter in heissem Wasser löslich sind, bei 144^o schmelzen und bei höherer Temperatur als gelbliche Nadeln sublimiren.

Das Metamidobenzanilid $C^6H^5.NH.CO.C^6H^4(NH^2)$ erhält man aus der eben beschriebenen Nitroverbindung durch Reduction mit Zinn und Salzsäure in weingeistiger, im Wasserbade erwärmter Lösung. Schon während der Reduction scheidet sich das salzsaure Salz in Form einer weissen, krystallinischen Masse ab, welche beim Zersetzen mit kohlensaurem Natron, Ausschütteln mit Aether und Verdunsten des letzteren die Amidverbindung liefert. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhält man sie rein (C gef. 73.37; ber. 73.58; H gef. 5.76; ber. 5.66). Sie bildet voll-

¹⁾ Diese Berichte VII, S. 498.

kommen weisse, lange Krystallnadeln, die sich leicht in Alkohol und Aether, schwerer in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser lösen. Schmelzpunkt 114° .

Hübner und Stöver haben gefunden, dass das eine ihrer beiden Benzo-Nitranilide und zwar dasjenige, welches sie neuerdings für ein Orthoderivat halten, bei stärkerer Reduction eine wasserfreie Base von der Zusammensetzung $C^{13}H^{10}N^2$ bildet. Versuche, welche wir in dieser Richtung anstellten, um von unserer Amidoverbindung aus zu einer sauerstofffreien Base zu gelangen, ergaben nicht das gewünschte Resultat. Es konnte als weiteres Reduktionsprodukt bis jetzt nur Benzanilid nachgewiesen werden. Auch der Versuch, die sauerstofffreie, nitrilartige Base



durch Behandlung des Amidobenzanilids mit Phosphorsäureanhydrid darzustellen, ergab bis jetzt nur ein ungünstiges Resultat; es trat vollständige Verkohlung ein. Die Versuche der Darstellung dieser Nitrilbase werden fortgesetzt; denn es ist nicht einzusehen, weshalb dieselbe nicht entstehen soll, da es Mac Hugh¹⁾ doch allem Anschein nach gelungen ist, durch weitere Reduction seines Diamidobenzanilids, dessen eine Amidgruppe ebenfalls in dem Phenyl des Benzoyls steht, eine sauerstofffreie Base darzustellen.

Salzsaures Metamidobenzanilid $C^{13}H^{12}ON^2$, HCl erhält man in Form von blendend weissen Nadeln beim Verdunsten der salzsauren Lösung des Amidobenzanilids.

Die Platinverbindung entsteht als gelber, krystallinischer Niederschlag beim Vermischen wässriger Lösungen des salzsauren Salzes und Platinchlorid.

Das schwefelsaure Salz $(C^{13}H^{12}ON^2)^2H^2SO^4$ bildet farblose, in heissem Wasser ziemlich leicht, in kaltem schwerer lösliche Blättchen.

Durch Erhitzen molekularer Mengen von Nitrobenzoesäure und Paranitranilin erhält man auf analoge Weise wie oben das Nitrobenzanilid das Nitrobenzonitranilid, eine Verbindung, die neuerdings von Mac Hugh²⁾ durch Einwirkung von Nitrobenzoylchlorür auf Paranitranilin dargestellt worden ist. Wir hatten die Versuche der Darstellung dieser Substanz schon ausgeführt, ehe wir Kenntniss von den Versuchen Mac Hugh's erhielten und haben deswegen auch ganz denselben Weg eingeschlagen wie bei der Darstellung unseres Nitrobenzanilids. Die Schmelze wurde mit Wasser ausgekocht und

¹⁾ Diese Berichte VII, S. 1269.

²⁾ Diese Berichte VII, S. 1266.

gab dabei allerdings nur geringe Quantitäten des Produktes an das Wasser ab; immerhin aber scheiden sich aus dem heissen Filtrat beim Erkalten schwach gelbliche Blättchen aus, die bei der Analyse sich als Nitrobenzonitränilid erweisen. Es ist damit zugleich constatirt, dass diese Verbindung in kaltem Wasser zwar schwer, in heissem dagegen in nicht unbedeutender Menge löslich ist. In seinen übrigen Eigenschaften stimmt unser Nitrobenzonitränilid mit dem von Mac Hugh beschriebenen vollkommen überein.

10. Ad. Claus: Mittheilungen aus dem Universitäts-Laboratorium zu Freiburg i. B.

(Eingegangen am 11. Januar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

XVI. Ueber Azophenylen.

Schon vor längerer Zeit habe ich in Gemeinschaft mit Herrn Suckert aus San Francisco eine Reihe von Versuchen zur Synthese des Azophenylens ausgeführt. — Zunächst haben wir im Anschluss an eine frühere Notiz von mir (vergl. diese Ber. VI, 725) die Reaction, welcher Azobenzol beim Durchleiten durch glühende Röhren anheim fällt, näher studirt; und zwar haben wir unter den verschiedensten Umständen — theils mit Porcellan-, theils mit Glas-, theils mit eisernen Röhren, die bald mit Porcellanstückchen gefüllt, bald leer waren, und bei den verschiedensten Temperaturen — gearbeitet, ohne jedoch auch nur ein Mal nachweisbare Spuren von Azophenylen zu erhalten. — Wenn die Destillation des Azobenzols langsam genug geleitet, und die Temperatur hoch genug gehalten wird, so dass Nichts unzersetzt durch die erhitzten Röhrentheile hindurch geht, dann wird aller Stickstoff aus der aromatischen Bindung gelöst. Neben Blausäure, Ammoniak und deren Verbindung, die sich sofort durch ihren Geruch kund geben, wird, unter beträchtlicher Kohleabscheidung im erhitzten Rohr, eine braune, dickflüssige, theerartige, halberstarrende Masse von aromatischem Geruch erhalten, die nach dem Verjagen der eben erwähnten Stickstoffverbindungen, vollkommen stickstofffrei ist. — Durch wiederholte fractionirte Destillationen gelingt es am besten, diese schmierige Masse in ihre 3 Hauptcomponenten zu zerlegen, welche im gereinigten Zustand mit aller Sicherheit als Diphenyl (in vorwiegender Menge), Anthracen und Chrysen — durch die Analysen sowohl, wie Schmelzpunktsbestimmungen und andere Reactionen — erkannt wurden: die ausführlicheren Angaben werde ich, da die Arbeit bereits abgeschlossen ist, in Kurzem an anderem Orte niederlegen. —

Zu einer zweiten Versuchsreihe gingen wir vom Dinitrodi-