

Benzoësäure (2.53466 Gr.) gaben, genau wie im 2. Versuch behandelt, sogar 0.4379 Gr. oder 37.86 pCt. der in dem Salz vorhandenen Nitrobenzoësäure.

4. Versuch. 1.7860 Gr. nitrobenzoësaures Barium und 0.8055 Gr. Benzoësäure in viel Wasser gelöst und bei etwa 14° gemischt und dann sogleich 10 mal mit Benzol ausgeschüttelt gaben 0.2288 Gr. Nitrobenzoësäure oder 20.75 pCt. der im Salz enthaltenen Nitrobenzoësäure.

Durch das häufige Ausziehen mit Benzol ist hier mehr Nitrobenzoësäure (20.75 pCt.) als im gleichartigen Versuch 2 (16.45 pCt.) gefunden worden, aber fast genau so viel war im Versuch 1 (19.81 pCt.), der mit Chloroform ausgeführt wurde, welches die Säuren leichter löst, gefunden worden.

Aus diesen Versuchen ergibt sich zunächst mit Sicherheit die nach dem Angeführten überraschende Thatsache, dass eine schwache Säure eine stärkere in Lösungen zu einem Theil aus einem Salz austreiben kann, ein Ergebniss, das nach den Versuchen von Bettendorff nicht zu erwarten war. Zweitens erscheint es nach dem 3. Versuch sehr wahrscheinlich, dass die Menge der abgeschiedenen stärkeren Säure von der Menge der vorhandenen schwächeren Säure abhängig ist.

Neue Versuche, die auch den Einfluss des Lösungsmittels berücksichtigen, müssen nun die vielen Fragen, die sich an diese Beobachtungen anknüpfen, beantworten. Mit der Ausführung derartiger Versuche sind wir bereits beschäftigt.

### 131. H. Hübner und C. Rudolph: Ueber Nitranilide und deren Verhalten gegen Wasserstoff.

(Eingegangen am 9. April; verles. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Es ist bisher nicht gelungen, die Base  $C_6H_4$   $\begin{matrix} NH \\ \diagdown \\ N \end{matrix} C_6H_5$  An-

hydroacetdiamidobenzol oder Aethenylphenylendiamin darzustellen. Hofmann und Hobrecker, die sich zuerst mit dieser Gattung von Verbindungen beschäftigten, konnten eine derartige Base vom Toluidin ableiten, nicht aber die oben angeführte Verbindung vom Anilin.

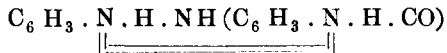
Der eine von uns hat gezeigt, dass diese Basen nur aus einer bestimmten Art von Diamidoverbindungen entstehen können.

Diese Verbindungen bilden sich nicht aus den gesäuerten, sogenannten Paradiamidoverbindungen (Paranitracetamid, Paranitrobenzamid und Wasserstoff), auch nicht aus den entsprechenden sogenannten Metadiamidoverbindungen (Metanitrobenzamid) wie dies Ch. A. Bell (d. Berichte VII, 497) nachgewiesen hat. Diese Verbindungen entstehen aber sogleich aus den gesäuerten, sogenannten Orthodiamido-

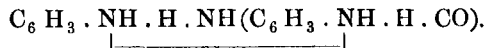
verbindungen z. B. dem Orthonitracetamid und Orthonitrobenzamid, sehr wahrscheinlich unter dem Einfluss jeder Wasserstoffquelle.

Der Grund, aus welchem früher das Orthonitracetamid selbst und daher auch die Base aus demselben nicht erhalten werden konnte, liegt wohl in der grossen Löslichkeit und vielleicht auch Zersetzlichkeit der Acetverbindung; wir konnten dieselbe nicht mit Sicherheit bei der Nitrirung des Acetanilids neben der Paraverbindung beobachten.

In neuerer Zeit hat Mac Hugh (d. Berichte VII, 1269) eine Base kurz berührt, die er aus sogenannten Metanitroverbindungen gebildet hat. Mac Hugh scheint bisher nur eine Bestimmung der Salzsäure in der Chlorwasserstoffverbindung dieser Base vorgenommen zu haben, aus der man noch nicht mit voller Sicherheit auf die Zusammensetzung der Verbindung schliessen kann. Sollte die Base ganz sauerstofffrei sein, so glauben wir, wird sie nicht der Reihe der hier besprochenen Anhydrobasen angehören, sie konnte ein metamidobenzylirtes Metadimidobenzol sein:  $C_6H_3 \cdot NH_2 \cdot H \cdot NH(C_6H_3 \cdot NH_2 \cdot H \cdot CH_2)$ . Vorläufig sind wir aber mehr geneigt, die Mac Hugh'sche Verbindung für eine Azo- oder Hydrazoverbindung zu halten:



oder

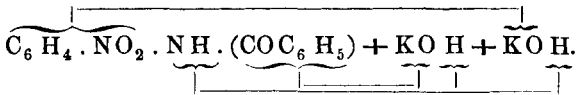


Unserer Ansicht nach tritt bei der Bildung dieser einsäurigen Base eine andere Art der Umsetzung als bei der Bildung der Anhydrobasen auf. Bei der Bildung der Anhydrobasen konnte nie eine Diamidverbindung als Zwischenstufe festgehalten werden, während bei der Bildung der Mac Hugh'schen Verbindung, wahrscheinlich bei zu langer Einwirkung von Wasserstoff, eine Diamidverbindung leicht entsteht.

Zur Darstellung des Anhydracetimidobenzols verfahren wir in folgender Art. Zuerst wurde Orthonitrobenzanilid dargestellt, dies durch Kochen mit Kali in das Orthonitrtranilin (Schmelzp.  $67^{\circ} C.$ ) übergeführt, dasselbe Nitranilin (Schmelzp.  $67^{\circ} C.$ ), das Walker und Zincke (d. Ber. V, 116) aus dem Orthobromnitrobenzol (Schmelzp.  $37 - 38^{\circ}$ ) dargestellt haben. Dies Orthonitrtranilin wurde dann durch Kochen mit Chloracetyl in die Acetverbindung umgewandelt.

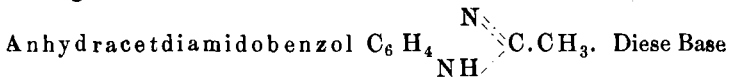
Das Orthonitracetanilid  $C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot NH(COCH_3)$  bildet gelbliche Blätter oder platte Nadeln, die in Chloroform und wasserfreiem Alkohol zerfliesslich, in gewöhnlichem Alkohol und Wasser leicht löslich sind und bei  $92 - 93^{\circ}$  schmelzen.

Es sei hier bemerkt, dass das Orthonitrobenzanilid bei der Behandlung mit Kali theilweise in das Orthonitrophenol  $C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot OH$  (Schmelzp.  $45^{\circ}$ ) übergeht



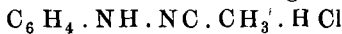
Hiermit ist erstens der Zusammenhang des Orthonitranilins mit dem bei 45° schmelzenden Nitrophenol bestätigt und die von Fittig durchgeführte Ueberführung der beiden anderen Nitrophenole aus den anderen Nitranilinen ergänzt. Zweitens ist hierdurch festgestellt, dass diese Orthoamidoverbindungen dieselbe Leichtigkeit im Austausch ihrer Amidogruppe gegen eine Hydroxylgruppe zeigen können, die bei den entsprechenden Paraverbindungen von Paul Wagner (d. Ber. VII, 76) nachgewiesen worden ist.

Wird das Orthonitracetanilid mit Zinn und Eisessig behandelt, so entsteht kein Orthoamidoacetanilid, Orthacetdiamidobenzol, sondern sogleich:



bildet lange, glänzende Nadeln, die in Aether zerfliesslich, in Alkohol und Wasser leicht löslich sind. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 170°.

1) Die Chlorwasserstoffverbindung

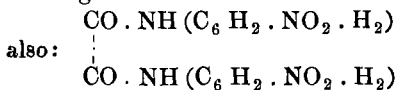


bildet in Wasser ungemein lösliche Nadeln und giebt mit Platinchlorid a)  $(\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{HCl})_2 \text{PtCl}_4$ . Diese Verbindung bildet in Wasser schwerlösliche, orangefarbene Nadeln, die an der Luft sehr rasch verwittern.

2) Das schwefelsaure Salz  $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$  bildet farblose, in Wasser zerfliessliche Nadeln.

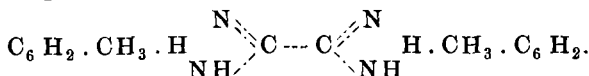
3) Das salpetersaure Salz  $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{HNO}_3$  ist in Wasser weniger löslich als die vorher beschriebenen Salze und bildet derbe, glänzende Nadeln von schwach gelblicher Farbe.

Löst man Oxanilid in Eisessig und fügt tropfenweise überschüssige rauchende Salpetersäure hinzu, so entsteht Dinitrooxanilid, das aus der Flüssigkeit in kleinen, farblosen Nadeln auskrystallisiert, deren Schmelzpunkt bei 260° liegt. Beim Erhitzen mit Kalilauge liefert diese Verbindung Paranitranilin vom Schmelzpunkt 146°. Die Verbindung ist



Bei der Behandlung mit Wasserstoff giebt die Verbindung daher Diamidverbindungen z. B. bei der Behandlung mit Zinn und Salzsäure das Doppelsalz  $\text{C}_6\text{H}_4 (\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{HCl} \cdot 2\text{SnCl}_2$ , aus dem Paradiamidobenzol vom Schmelzpunkt 140° abgeschieden werden kann. Ob neben dem hier beschriebenen Dinitrooxanilid noch ein zweites, isomeres Dinitrooxanilid entsteht, wurde bisher nicht untersucht.

Oxparatoluid aus oxalsanrem Paratoluidin dargestellt, liefert beim Eintragen in rauchende Salpetersäure Oxparadinitrotoluid, welches in Eisessig und Chloroform schwer lösliche, gelbe Krystalle bildet. Diese Verbindung giebt bei der Behandlung mit Wasserstoff eine Base, deren Salze nur sehr schwer zu krystallisiren scheinen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 193° und ihre Analyse führte zur Formel:



Auch hier scheint also bei den Toluolverbindungen, wenn der Parapunkt besetzt ist, der Orthopunkt vertreten zu werden.

In der vorstehenden Abhandlung sind die viel benutzten Ausdrücke Ortho-, Meta-, Paraverbindung oft gebraucht, und in der üblichen Weise bezeichnet; der eine von uns (H.) muss daher ausdrücklich bemerken, dass diese Ausdrücke von ihm nicht in dem Sinn gebraucht werden, dass damit die Lage der Bestandtheile bezeichnet werden soll, sondern für ihn haben die Ausdrücke vorläufig nur folgende Bedeutung.

Betrachtet man zunächst bisubstituirte Benzole, so ist

1) Eine Orthoverbindung eine solche, in der erstens die Bestandtheile, die für Wasserstoff in ein Benzolmolekül eingetreten sind, leicht auf einander einwirken können und sich demnach leicht unter geeigneten Verhältnissen umwandeln. Ob die Nähe der Bestandtheile diese Eigenschaft bedingt, ist nicht bewiesen.

Zweitens können dieselben Orthoverbindungen durch Vertretung von zwei verschiedenen Benzolwasserstoffatomen gebildet werden, z. B. die Orthoamidobenzoë Säuren aus den beiden Metabromortho-nitrobenzoë Säuren, die aus der einen Metabrombenzoë Säure entstehen. Sehr viel weniger sicher kann man bis jetzt freilich nur die sogenannten Meta- und Paraverbindungen in folgender Art bezeichnen.

Metaverbindungen sind wahrscheinlich solche, die ebenfalls aus einem monosubstituirten Benzol durch Vertretung von einem oder einem zweiten gleichartigen anderen Benzolwasserstoffatom entstehen können; die beiden eingeführten Bestandtheile der Metaverbindungen wandeln sich aber nicht leicht gegenseitig um.

Paraverbindungen sind endlich solche, die nur durch Vertretung eines Punktes eines monosubstituirten Benzols entstehen können; sie erdulden auch nicht leicht Umwandlungen innerhalb des einen Benzolmoleküls. Die Glieder dieser Reihen können durch gewisse geeignete Umwandlungen in einander übergeführt werden.

Für die trisubstituirten Benzole können ähnliche Begriffsbestimmungen gegeben werden. Freilich auch diese Begriffsbestimmungen stossen auf Schwierigkeiten, die noch nicht gelöst sind; ich ziehe aber

diese Art der Bezeichnungswaise der gebräuchlichen vor, da sie sich möglichst fern hält von jeder geometrischen Benzolformel und damit von jeder Annahme darüber, ob die Lage oder das Bindungsgesetz oder beide oder gar die Bewegung der Atome, die Ursachen der Isomerie der Benzolverbindungen sind. Trotzdem verkenne ich durchaus nicht den Werth solcher Beweisführungen für die Stellung der Benzolbestandtheile, wie sie in letzter Zeit in besonders vortrefflicher Art von Ladenburg und auch V. Meyer, Salkowsky u. A. gegeben worden sind, die wichtige Eigenschaften des Benzols und seiner Abkömmlinge festgestellt haben.

Es scheint ferner, als wenn bei der Einführung von sauren Bestandtheilen in das Benzol, welches bereits eine positive Gruppe oder einen positiven Grundstoff für Wasserstoff enthält, vorherrschend in fast gleichen Mengen bisubstituirte Ortho- und Paraverbindungen entstünden.

Dagegen geben saure Bestandtheile bei der Einwirkung auf Benzol, welches für Wasserstoff eine saure Gruppe oder einen sauren Grundstoff enthält, vorherrschend Metaverbindungen, aber oft neben Orthoverbindungen. Ist die einwirkende Verbindung sehr sauer ( $\text{NO}_2 \cdot \text{OH}$ ), so entstehen im letzten Fall auch wohl Meta-, Ortho- und Paraverbindungen.

Mit Hülfe der üblichen Anschauungen ist es leicht einzusehen, dass bei der Einführung von negativen Gruppen oder Grundstoffen in ein Benzol, welches für ein Wasserstoffatom eine positive oder, in einem zweiten Fall, eine negative Gruppe schon enthält, zuweilen dieselbe Art der Verbindung (z. B. eine Orthoverbindung) entsteht, da eine positive Gruppe einen negativen Stoff anzieht und ihn daher in den Wirkungskreis der Wasserstoffatome ihrer Umgebung bringen kann. Andererseits wird eine negative Gruppe oder ein negativer Grundstoff im Benzol den Wasserstoff seiner Umgebung abstossen und ihn daher besonders leicht vertretbar machen.

Will man die substituirten Benzole nach ihren sogenannten physikalischen Eigenschaften in Reihen bringen, so muss man, wie ich glaube, nur die Meta-, Para- oder Orthoverbindungen mit entschieden sauren oder die mit entschieden positiven oder die mit entschieden positiven und negativen Gruppen oder Grundstoffen u. s. w. zusammenstellen.

Bisher liegen noch zu wenig gut untersuchte Verbindungen vor, um solche Reihen bilden zu können.

Freilich werden die Regelmässigkeiten in diesen Reihen nie so gross sein, wie die der Reihen, deren Glieder stets um den gleichen und gleichgestellten Bestandtheil sich ändern.

Göttingen, den 8. April 1875.