

Paranitrobenzoësäure, die wegen Mangel an Material nicht weiter gereinigt werden konnte). Aus den Mutterlaugen dieser Krystallisationen konnte nichts gewonnen werden. Aus dem Bariumsals *f* wurde die Säure abgeschieden, die bei 138—140° schmolz und selbst nach wiederholter Krystallisation diesen Schmelzpunkt nicht veränderte, sie wurde von Neuem in Barytsalz verwandelt und auch hier die Krystalle von der Mutterlauge getrennt, doch liessen sich aus letzterer nur Spuren von Säure gewinnen, die nicht weiter untersucht werden konnte. Die Krystalle jedoch gaben eine Säure, die nach der ersten Krystallisation bei 137—141°, bei der zweiten bei 138—141° schmolz. (Fast reine Orthonitrobenzoësäure die leicht an ihrem süssen Geschmack erkannt wurde.) Die Mutterlaugen dieser Krystallisationen konnten nicht weiter verarbeitet werden.

Die Mutterlauge *b* wurde nach starkem Eindampfen durch HCl zerlegt und lieferte dabei eine bei 127—132° schmelzende Säure. Diese wurde abermals in Barytsalz verwandelt und auch diesmal die Krystalle *g* von der Mutterlauge getrennt. Die letztere lieferte eine Säure, die 5 mal umkrystallisirt, und jedesmal auf den Schmelzpunkt untersucht, folgende Zahlen gab I. 125—170°, II. 220—225°, III. 226—228°, IV. 228—230°, V. 228—230°. (Fast reine Paranitrobenzoësäure.) Die Krystalle *g* lieferten eine Säure, die bei zwei aufeinanderfolgenden Krystallisationen die Schmelzpunkte 132—135° zeigte und deshalb abermals in Barytsalz verwandelt wurde, das sich sehr leicht in Wasser löste. Nach Abscheidung eines unbedeutenden schwerlöslichen Theils wurde es zerlegt und gab eine Säure, die nach einer Krystallisation den Schmelzpunkt 137—140° und den süssen Geschmack der Orthonitrobenzoësäure besass.

Ich will noch hinzufügen, dass ich mir bei grösseren Operationen sowohl Para- als Orthonitrobenzoësäure, wenn auch in kleiner Menge, doch in reinem Zustande verschaffen konnte.

Was schliesslich die sechste Nitrobenzoësäure von Fittica betrifft, so wird dieselbe von Hassenpflug wohl bereits als Paranitrobenzoësäure erkannt sein.

251. Otto N. Witt: Ueber Diphenylnitrosamin.

(Erste Mittheilung).

(Eingegangen am 20. Juni; verles. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Durch resultatlose Versuche über die Einwirkung des Aethylnitrits auf Acetylverbindungen chlorirter Aniline ward ich veranlasst, auch andere secundäre Amine der Einwirkung dieses Reagens zu unterwerfen. Aus dem Verlaufe dieser Untersuchungen erlaube ich

mir schon jetzt das Folgende mitzutheilen, um mir dadurch dieses Gebiet der Arbeit zu sichern¹⁾.

Die Einwirkung des gewöhnlichen, rohen, durch Einleiten salpetriger Säure in Weingeist entstehenden Aethylnitrits verläuft in mehreren Phasen, je nach Zeitdauer und Temperatur der Einwirkung entstehen verschiedene Produkte.

Lässt man gewöhnlichen, rohen Aethylsalpetrigester (15 Th.) auf Diphenylamin (1 Th.) einwirken und hat man Sorge, dass die Temperatur der Flüssigkeit 0° nie übersteige, so färbt sich der Ester unter Auflösung des Diphenylamins zunächst bräunlich. Es fällt alsdann ein dicker, grosskrystallinischer Niederschlag zu Boden. Wenn sich dieser nicht mehr vermehrt, so wird er an der Wasserluftpumpe rasch abfiltrirt und mit eiskaltem Alkohol abgewaschen. Der Krystallbrei wird alsdann im gleichen Gewicht warmen Benzols gelöst, mit dem gleichen Volum Alkohol versetzt, nachdem die benzolische Lösung vorher abgekühlt worden ist und in weiten Glasschalen der freiwilligen Verdunstung dargeboten. Mit dem Verfliegen des Benzols scheidet sich der Körper wieder ab und schon nach 24 Stunden ist das ganze Gefäss mit einer Menge blassgelber, prachtvoller, diamantglänzender, vierseitiger Tafeln von oft mehr als 6 — 8 Mm. Seitenlänge erfüllt. Dieser Körper schmilzt bei 66^o.5 und löst sich schwer in kaltem, leicht in warmem Alkohol und kaltem Eisessig, sehr leicht in warmem Eisessig und Benzol, gar nicht in Ligroin, wenig in heissem Petroleum, leicht in Aldehyd. Seine Analyse ergab die Formel



	Berechnet.	Gefunden.
C	72.77	73.00
H	5.051	5.28
N	14.14	13.96.

Gegen Wasser, verdünnte Säuren und Alkalien ist er indifferent, concentrirte Schwefelsäure löst ihn mit der prachtvoll blauen Farbe der bekannten Diphenylaminreaction, conc. Salzsäure ebenfalls. Auf Wasserzusatz fallen grünlichbraune, harzartige Materien aus. Die Lösung in conc. Schwefelsäure geht unter Entwicklung rother Dämpfe vor sich, rauchende Salpetersäure wirkt momentan unter Bildung eines krystallinischen, rothgelben Körpers. Natriumamalgam in alkoholischer Lösung bewirkt Ammoniakentwicklung. Durch Zinn und Salzsäure entsteht ein braunes Harz, welches zum grössten Theil aus Diphenylamin besteht (dasselbe wurde durch den Geruch bei der Destillation

¹⁾ Hr. Prof. Bayer, in dessen Gebiet diese Untersuchungen zum Theil hineinragen, hat mir in liebenswürdigster Weise die Bearbeitung dieses Theils desselben freigestellt.

und die charakteristische Färbung mit Salpeterschwefelsäure erkannt). In der wässrigen Lösung lässt sich kein Ammoniak nachweisen.

Alle diese Reactionen lassen keinen Zweifel übrig, dass wir es hier mit einem Körper zu thun haben, dem die Constitutionsformel:



zukommt; er ist das Analogon des von Geuther und Kreuzhage¹⁾ im Jahre 1863 durch Einwirkung salpetriger Säure auf Biäthylamin dargestellten Nitrosobiäthylins. Da indessen seitdem auch Nitrosoverbindungen mit der Nitrosogruppe am Kohlenstoff bekannt geworden sind, so dürfte für diese Klasse von Verbindungen der Name „Nitrosamine“ am bezeichnendsten sein. Der vorliegende Körper ist das Diphenylnitrosamin. Für seine Constitution spricht auch folgende Bildungsweise:

Salzsaures Diphenylamin, welches durch Einleiten von trockner Salzsäure in eine benzolische Lösung von Diphenylamin leicht erhalten wird, wird in eine gesättigte, mit etwas Essigsäure angesäuerte Lösung eines gleichen Gewichtes salpetrigsauren Kalis eingetragen. Sofort verwandelt es sich in ein braunes Oel, welches durch fortwährendes Schütteln in ein Krystallmehl übergeht. Dieses wird in gleicher Weise umkrystallisirt, wie oben beschrieben. Diese Methode eignet sich am besten zur Darstellung.

Löst man Diphenylamin (2 Th.) in Benzol (4 Th.) und versetzt mit chemisch reinem Aethylnitrit (3 Th.), welches sich nach der Methode von E. Kopp aus Alkohol, Salpetersäure von 1.455 und Kupfer vorzüglich leicht darstellen lässt, so entsteht ebenfalls quantitativ nur Diphenylnitrosamin, auch wenn man bei einer Temperatur von 15–20° arbeitet. Anders verläuft der Process bei Anwendung rohen Aethylnitrits. Dieses wirkt, sobald die Temperatur von 0° überstiegen wird, weiter auf das gebildete Nitrosamin ein. Es entsteht alsbald ein Körper, der aus Alkohol in langen, glänzenden, platten Nadeln krystallisirt, bei etwa 130° unter Zersetzung schmilzt, in concentrirter Schwefelsäure sich mit violetter Farbe löst, aus dessen wohlstimmden Analysen sich indess keine exacte Constitutionsformel einfacher Art ableiten lässt. Bei noch weiterer Behandlung mit dem gewöhnlichen, rohen Aethylnitrit entsteht ein Körper, der auch durch Oxydationsmittel sich aus dem beschriebenen, complicirten Produkt erhalten lässt und der die charakteristische Eigenschaft nitrirter Diphenylamine zeigt, sich in Natronlauge mit carmoisinrother Farbe beim Kochen zu lösen, beim Erkalten aber wieder in gelben Flocken aus der Lösung auszufallen.

¹⁾ Geuther u. Kreuzhage, Ann. Ch. Ph. 128, 151.

Ich hoffe, der Gesellschaft in Bälde weitere Mittheilungen machen zu können.

Zürich, Prof. V. Meyer's Laboratorium, 15. Juni 1875.

252. L. Barth: Zur Richtigstellung.

(Eingegangen am 20. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In No. 10 dieser Berichte macht Fittig eine Bemerkung zu der Mittheilung von Meyer und Michler „über Dicarbonsäuren aus Benzoldisulfosäure“, worin er sich dagegen verwahrt, dass er die Beobachtungen von Senhofer und mir als durchaus unrichtig bezeichnet habe, da er diese Bemerkung nur auf die Schlüsse, die wir aus unsern Versuchen auf die von Garrick bezogen haben, angewendet wissen will. Dies zuzugeben, möchte ich mir nur ganz kurz erlauben, den Grund anzuführen, warum wir diese Schlüsse gezogen haben. Als wir unsere Versuche ausführten, war nur eine Benzoldisulfosäure bekannt und keiner der Forscher, die sich mit demselben vor uns beschäftigt haben, hat irgend einer Isomeren Erwähnung gethan. Wir hatten daher um so weniger Ursache, vor der Hand an eine isomere Verbindung zu denken, als wir bei der Darstellung ebenso verfahren wie unsere Vorgänger und die Bildung isomerer Disulfosäuren bei derselben Operation jedenfalls sehr selten beobachtet wurde. Aus dieser Disulfosäure stellten wir ein Dicyanbenzol dar, welches nach unsern damaligen Mittheilungen bei 158—159° schmolz, ausschliesslich Isophthalsäure lieferte und soweit die vorhandenen, spärlichen Angaben reichten für identisch mit dem von Irelan und Garrick, später von Wölz dargestellten angesprochen werden musste.

Namentlich war es der Schmelzpunkt, den allerdings Garrick nicht anführt, den aber Wölz für das Nitril der Terephtalsäure bei 150—160° angab, der uns bestimmte eine Identität anzunehmen. Dass dieser unrichtige, um circa 60° zu niedrige Schmelzpunkt zufällig mit dem von uns gefundenen einer anderen, reinen, isomeren Verbindung übereinstimmte, kann nicht uns zur Last gelegt werden, ebenso nicht, dass wir daraus die bekannten Schlüsse zogen, zumal wenn man sich erinnert, dass die Arbeiten von Garrick und Wölz in Fittig's Laboratorium ausgeführt wurden. Dass Fittig später den unrichtigen Schmelzpunkt corrigirte, konnte auf unsere Mittheilungen keinen Einfluss haben, da er dies eben in der ersten Notiz über unsere Arbeit that. Als wir, noch im Juli v. J., die Versuche von Irelan wiederholten und das von ihm zuerst dargestellte Dicyanbenzol auch uns Terephtalsäure lieferte, aber einen Schmelzpunkt über 200° zeigte, wurden wir in unserer Ansicht über das Dicyanbenzol von Garrick und Wölz begreiflicher Weise noch mehr be-