

dadurch erklärt sich denn einfach das Auftreten des Kalkhydrates und ebenso die Thatsache, warum dieses scheinbar in dem Chlorkalke befindliche freie Kalkhydrat durch fernere Einwirkung von Chlor nicht wieder in Chlorkalk überzuführen ist. — Analytische Belege für diese Auffassung, die mir jetzt schon zu Gebote stehen, werde ich in Kurzem der chemischen Gesellschaft ausführlich vorlegen.

## 258. H. Hübner: Mittheilungen aus dem Göttinger Universitäts-Laboratorium.

(Eingegangen am 1. Juni.)

### I. Ueber das Diphenyl von H. Lüddens.

In Folgendem theile ich die Resultate von Untersuchungen mit, die den Zweck hatten, — ausser einer handlichen Darstellungsweise des Diphenyls, welche beim Beginn der Untersuchungen nicht bekannt war — zu ermitteln, ob nicht beim Nitriren des Diphenyls zwei isomere Mononitrodiphenyle entstanden.

Die eine Verbindung des Paramonitrodiphenyls war bekannt. G. Schultz (Ann. Chem. 174, 201) erwähnt von einer zweiten isomeren Verbindung nichts; A. Osten dagegen (diese Ber. VII, 170) führt an, dass neben dem Mononitrodiphenyl (Para-) eine zweite, wie ihm schiene, isomere Nitroverbindung entstände. Diese Voraussetzung bestätigte sich vollkommen. Neben dem Paranitrodiphenyl entsteht beim Nitriren stets eine bedeutende Menge der isomeren (Ortho-) Verbindung.

Die Darstellung des Diphenyls geschah nach dem Berthelot'schen Verfahren, das sich in folgender Form ausgezeichnet bewährte. Der Benzoldampf wurde nicht nur durch schwaches Kochen des Benzols auf dem Sandbade, sondern ausserdem noch mit einem Kohlen säurestrom durch eine eiserne, in der Mitte mit Bimsteinstücken gefüllte Röhre, die durch einen gewöhnlichen (Gas-) Verbrennungssofen bis zur hellen Rothgluth erhitzt wurde, getrieben. Der stete Kohlen säurestrom thut gute Dienste, theils in der Erhaltung eines ebenmässigen Benzoldampfstromes, theils höchst wahrscheinlich durch Verdünnung des Benzoldampfs und Verhinderung weitgehender Wasserstoffabspaltung. Es setzte sich immer nur sehr wenig Kohle bei diesem Verfahren in den Röhren ab.

Das in zwei gekühlten Vorlagen verdichtete Destillationsprodukt wurde, nachdem alles Benzol durchgetrieben war, wieder in den Destillationskolben hineingethan, ohne weiter den Apparat auseinander zu nehmen, und dasselbe Verfahren von Neuem begonnen; aber diesmal nur, um vielleicht zwei Drittel der ganzen Menge durchzutreiben.

Das übrige Drittel wurde in eine Retorte gegossen und dieselbe Operation von vorn mit dem jetzigen Destillationsprodukt begonnen. Nach dem Abdampfen des gesammelten Destillationsproduktes auf dem Wasserbad erstarrte die zurückbleibende Masse beim Abkühlen sehr rasch. Aus dieser festen Masse wurde dann mit Wasserdämpfen das reine Diphenyl abgetrieben.

Diese Darstellungsweise hat manche Aehnlichkeit mit der, welche während unserer Arbeit von Fittig (Ann. Chem. 172, 109) und G. Schultz (Ann. Chem. 174, 201) veröffentlicht wurden. Fittig giebt aber an, dass mindestens ein Gasdruck von 3 Centim., also mehr als normaler Druck, zu der Operation erforderlich sei. Ich habe den hiesigen Gasdruck, der durchaus genügend war, gemessen und gefunden, dass er nur 21 Mm. betrug. Schultz hat seine Röhre immer in einem Kohlenofen geglüht.

Zur Herstellung der beiden isomeren Mononitrodiphenyle erwiesen sich folgende Verhältnisse als die günstigsten: 15 Grm. Diphenyl wurden in der Wärme in 60 Grm. Eisessig gelöst, nachdem sich die Lösung auf circa 60° abgekühlt, wurde ein ebenfalls nicht ganz kaltes Gemisch von 48 Grm. rauchender Salpetersäure und 48 Grm. Eisessig dazugehan.

Nach dem sorgfältigen Auskrystallisiren des Mononitrodiphenyls vom Schmelzpunkt 113° befand sich dann in der letzten Mutterlauge stets eine beträchtliche Menge der isomeren Verbindung. In der Winterkälte aus einer mit Wasser möglichst verdünnten, alkoholischen Lösung krystallisirt, erschien die Verbindung in der Form schöner, hellgelber, fast farbloser Krystalle, die nach und nach zu zolllangen, ziemlich breiten und dicken Tafeln vom Schmelzpunkt 37° anwuchsen.

Von dem bei 113° schmelzenden Mononitrodiphenyl hat Schultz nachgewiesen, dass es eine Paraverbindung sei. Da nun beim Auftreten zweier Isomeren neben der Paraverbindung selten die Meta-, sondern stets hauptsächlich die Orthoverbindung auftritt, so muss dieses neue, bei 37° schmelzende Nitrodiphenyl die Orthoverbindung sein. Ausserdem führt auch Pfankuch in dem „Journal für praktische Chemie 1872, 106“ an, dass er beim Erhitzen von metanitrobenzoesäurem Kalk mit Phenolkalium das Metauitrodiphenyl erhalten habe, mit dem Schmelzpunkt 86°.

Um den Schmelzpunkt des Dinitrodiphenyls (Para-) über den noch verschiedene Angaben vorliegen, festzustellen, habe ich eine Menge von dieser Verbindung dargestellt. Fittig giebt den Schmelzpunkt bei 213° an; Schultz hat denselben bei 233° gefunden. Ich fand den Schmelzpunkt bei 229—230°. Diese geringe Verschiedenheit von der Schultz'schen Angabe mag an einer Verschiedenheit unserer Thermometer liegen.

Bei der Reduction des Orthonitrodiphenyls, Schmelzpunkt  $37^{\circ}$ , mittelst Zinn und Salzsäure trat der jetzt verschieden betrachtete Fall ein, dass das Reductionsprodukt eine gechlorte Base war. In der allerneuesten Zeit ist dieser Fall auch anderweitig von Fittig (diese Ber. VIII, S. 15) und von Jannasch (Ann. der Chem. 176, 55) hervorgehoben worden. Es ist jedoch ein Irrthum, wenn man diese Beobachtung für neu hält. Solche gechlorte Basen, die bei der Reduction von Nitrokörpern mittelst Zinn und Salzsäure entstehen, sind schon Jahre lang bekannt. Man vergl. diese Ber. II, S. 553 (Tawildarow) und II, S. 661 (Beilstein und Kuhlberg). Die Erklärung der Thatsache ist meiner Meinung nach einfach. Ein Nitrokörper kann oxydiren; warum nicht unter Umständen auch die Salzsäure und zwar zu freiem Chlor, welches dann substituierend wirkt.

Dieses gechlorte Orthoamidodiphenyl (mit Wasserdämpfen leicht flüchtig) ist in Wasser wenig löslich, leichter in Natronlauge, zerfliesslich in Alkohol und Aether, krystallisirt aus einer mit Wasser verdünnten, alkoholischen Lösung in langen, farblosen, federartig verzweigten Krystallen, Schmelzpunkt  $48^{\circ}$ . Sie bildet in Wasser sehr leicht lösliche Salze, die gut krystallisiren, aber alle dadurch ausgezeichnet sind, dass sie sich ungeheuer leicht zersetzen unter Verlust ihrer Säure. Die Salze haben folgende Zusammensetzung:

1.  $\left( \begin{array}{c} \text{C}^6 \text{H}^5 \\ | \\ \text{C}^6 \text{H}^3 \text{ClNH}^2 \end{array} \right) \text{HCl};$
2.  $(\text{C}^{12} \text{H}^8 \text{ClNH}^2)^2 \text{H}^2 \text{SO}^4;$
3.  $(\text{C}^{12} \text{H}^8 \text{ClNH}^2) \text{HNO}^3;$
4.  $(\text{C}^{12} \text{H}^8 \text{ClNH}^2 \cdot \text{HCl})^2 \text{PtCl}^4.$

Auch zwei Verbrennungen stimmen für die gechlorte Base, sobald man annimmt, dass dieselbe mit einem Molekül Wasser krystallisirt  $\text{C}^{12} \text{H}^8 \text{ClNH}^2 \cdot \text{H}^2 \text{O}$ .

Die chlorfreie Base des Orthoamidodiphenyls wurde darauf dargestellt durch Reduction des Orthonitrodiphenyls mittelst Zinn und Eisessig. Sie schmilzt bei  $44-45^{\circ}$ . Ihre Salze sind in Wasser alle sehr leicht löslich und zeigen grosse Krystallisationsfähigkeit.

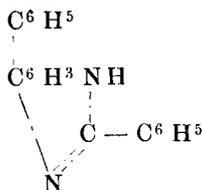
Bei den nun folgenden Untersuchungen ging ich aus von dem Paraamidodiphenyl, Schmelzpunkt  $49^{\circ}$ , an welchem durch Benzoylirung, darauf folgende Nitrirung und schliesslich Reduction das Entstehen einer Anhydrobase, wie solche aus analogen Körpern vor kurzer Zeit gebildet worden sind, gezeigt wurde.

Das monobenzoylirte Paraamidodiphenyl wurde leicht erhalten durch Erhitzen von Paraamidodiphenyl mit etwas mehr als der berechneten Menge Benzoylchlorid in einer zugeschmolzenen Röhre. Der Körper  $\text{C}^{12} \text{H}^9 \text{NHCO} \text{C}^6 \text{H}^5$  schmilzt bei  $226^{\circ}$ , ist in kochendem Alkohol schwer löslich, in kaltem fast unlöslich, löst sich, wenn auch immerhin noch schwierig, in warmem Eisessig.

Die Einführung einer Nitrogruppe in diese Verbindung geschieht leicht nach folgenden Angaben: 5 Grm. der Verbindung werden gelöst in 200 Gr. kochendem Eisessig; man lässt auf etwa 70° abkühlen und thut dann zur Lösung ein Gemisch von rauchender Salpetersäure mit der gleichen Menge Eisessig. Die entstehende Nitroverbindung  $C^{12}H^8 \begin{smallmatrix} \text{NHCOC}^6\text{H}^5 \\ \text{NO}^2 \end{smallmatrix}$  ist sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, etwas leichter in kochendem. In kochendem Eisessig gelöst, krystallisirt sie beim Erkalten aus in schönen Nadeln von ausgezeichnet gelber Farbe, Schmelzpunkt 142—143°.

Wenn man nicht unter obigen Verhältnissen nitriert, sondern verhältnissmässig mehr Salpetersäure anwendet, so entsteht die Dinitroverbindung  $C^{12}H^7 \begin{smallmatrix} \text{NHCOC}^6\text{H}^5 \\ (\text{NO}^2)^2 \end{smallmatrix}$ . Diese schmilzt bei 206°, krystallisirt aus Eisessig ebenfalls ausgezeichnet in schönen, gelben Nadeln.

Die Reduction von  $C^{12}H^8 \begin{smallmatrix} \text{NHCOC}^6\text{H}^5 \\ \text{NO}^2 \end{smallmatrix}$  wurde in Eisessiglösung mittelst Zinn ausgeführt. Sie ging jedesmal sehr rasch vor sich. Die entstehende Anhydrobase:



krystallisirt aus alkoholischer Lösung in concentrisch gruppirten, dünnen Blättchen vom Schmelzpunkt 197—198°.

Die Salze dieser Base zeichnen sich alle durch eine äusserst schwere Löslichkeit im Wasser aus; dagegen sind sie alle in Alkohol bedeutend löslicher.

## II. Ueber die Vertretung der Wasserstoffatome im Benzol von H. Hübner.

Die vorhergehenden und viele andere, zum Theil im hiesigen Laboratorium ausgeführte Untersuchungen, so auch eine noch nicht vollendete Abhandlung von H. Morse, (diese Berichte VII, 1319) bestärkten mich immer mehr in der allerdings noch nicht sicher begründeten Ueberzeugung, dass bei der Vertretung der Wasserstoffatome zur Darstellung der mehrfach substituirt Benzole, die eintretenden negativen oder sauren Gruppen oder Grundstoffe zu dem wenigst negativen oder sauren Bestandtheil, der bereits für Wasserstoff in das Benzol eingetreten ist, sich in die sogenannte Para- und wohl ebenso leicht, daher meist gleichzeitig in die sogenannte Orthostelle einfügen.

Die Gruppen oder Grundstoffe müssen sich eben in diesem Fall

nach entschieden gegensätzlich zu einander oder zu einem dritten Stoffe verhalten.

Man könnte daher diese Beziehung des wenigst sauren Bestandtheils zu den am leichtesten durch saure Bestandtheile vertretbaren Wasserstoffatomen durch folgendes Bild ausdrücken



in dem die starken Striche die Haupteinflüsse anzeigen.

Aus dieser Annahme folgt sogleich, dass wenn ein saurer oder negativer Bestandtheil sich im Benzol befindet und ein zweiter ebenfalls saurer Bestandtheil tritt hinzu, dieser zweite saure Bestandtheil, die sog. Ortho- und Parastelle möglichst vermeiden, also hauptsächlich in die sogenannten Metastellen eintreten wird.

Diese Ansichten sind bereits in der noch nicht gedruckten Dissertation von Morse auf meine Veranlassung etwas ausgeführt worden. Hier sollen uns folgende Beispiele das Gesagte für einige Hauptfälle erläutern.

I. 1) a) Im Toluol, in dem  $\text{CH}_3$  als positivster Bestandtheil angesehen werden darf, entsteht mit  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{NO}_3\text{H}$  das Para- und Ortho-Chlortoluol, -Bromtoluol, -Nitrotoluol.

b) Diphenyl giebt mit  $\text{NO}_3\text{H}$  Para- und Orthonitrodiphenyl,

2) Phenol (die  $\text{OH}$ -Gruppe als + Gruppe zu den eintretenden Bestandtheilen genommen) giebt mit  $\text{NO}_3\text{H}$  Para- und Orthonitrophenol, ebenso scheinen sich  $\text{Cl}$  und  $\text{Br}$  zum Phenol zu verhalten.

3) Acet- oder Benzanilid ( $\text{NH}(\text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)$  als + Gr.) geben mit  $\text{NO}_3\text{H}$  Para- und Orthonitrobenzanilid und Nitroacetanilid (?). Ebenso scheinen sich  $\text{Cl}$  und  $\text{Br}$  zu verhalten.

4) Benzoësäure giebt mit  $\text{NO}_3\text{H}$ ,  $\text{Cl}$  oder  $\text{Br}$ , da die Carboxylgruppe gegen die  $\text{NO}_2$ -Gruppe oder das  $\text{Cl}$  oder  $\text{Br}$  nicht gegensächlich genug ist, wesentlich die sog. Metaverbindungen, neben kleineren Mengen der Para- und Orthoverbindungen.

II. Für drei durch andere Bestandtheile vertretene Wasserstoffatome im Benzol kann man folgende Beispiele geben.

1) Parabromtoluol giebt mit  $\text{SO}_4\text{H}_2$  behandelt wesentlich das Orthosulfbromtoluol (bezogen auf  $\text{CH}_3$ ), neben einer kleinen Menge der zweiten möglichen Verbindung. Die hierher gehörigen isomeren Verbindungen sind nicht vollständig genug in Beziehung auf die Stellung der Sulfgruppe untersucht um als Beispiel benutzt werden zu können.

2) Benzoylirtes Paramidotoluol giebt (bezogen auf  $\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ ) mit  $\text{NO}_3\text{H}$  nur eine Orthoverbindung, Orthonitroparabenztoluid.

3) a) Paranitrophenol giebt (bezogen auf OH) mit  $\text{NO}_3\text{H}$  das Orthoparanitrophenol allein.

b) Orthonitrophenol giebt dieselbe Verbindung (Orthoparanitrophenol) und Diorthonitrophenol.

c) Metanitrophenol wird wohl hauptsächlich zwei Orthometanitrophenole und Parametanitrophenol geben.

4) Salicylsäure und  $\text{NO}_3\text{H}$  geben, auf die OH-Gruppe bezogen, Orthonitroorthocarboxylhydroxylbenzol und gleichzeitig Paranitroorthocarboxylhydroxylbenzol.

5) Para- und Orthonitrophenol mit  $\text{SO}_4\text{H}_2$  behandelt und dann amidirt geben dieselben Sulfverbindungen wie die entsprechenden Amidophenole, wenn diese mit  $\text{SO}_4\text{H}_2$  behandelt werden, da die Amidogruppe durch Verbindung mit  $\text{SO}_4\text{H}_2$  vor dem Eintritt der Sulfgruppe in die der Nitrogruppe gleichartige, saure Sulfatamidogruppe  $\text{NH}_2 \cdot \text{H} \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OH}$  übergeht.

III. Für vier durch andere Bestandtheile vertretene Wasserstoffatome im Benzol kann man folgende wenige Beispiele mit einiger Wahrscheinlichkeit anführen.

1) a) Diorthonitrophenol und  $\text{NO}_3\text{H}$  geben Diorthoparanitrophenol (Pikrinsäure).

b) Orthoparanitrophenol und  $\text{NO}_3\text{H}$  müssen dieselbe Verbindung geben.

c) Die anderen Dinitrophenole werden wohl zwei Orthometapanitrophenol geben.

Weitere Ausführungen behalte ich mir vor.

Göttingen, den 29. Juni 1875.

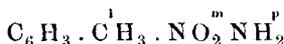
### III. Ueber Nitrobenzotoluidine und die Einwirkung von Wasserstoff auf dieselben von W. Kelbe.

Bei der Nitrirung des Parabenzotoluids entsteht nur eine Mononitroverbindung neben einer Dinitroverbindung. Die Mononitroverbindung giebt bei der Behandlung mit Wasserstoff eine Anhydrobase.

Das in farblosen Nadeln krystallisirende Parabenzotoluidin schmilzt bei  $155^\circ$  und wird durch Alkalien leicht in Toluidin und Benzoësäure zerlegt.

Das Mononitroparabenzotoluidin aus alkoholisch-alkalischer Lösung krystallisirt, in welchem Lösungsmittel das Dinitroparabenzotoluidin gelöst bleibt, bildet lange, gelbe Nadeln, die in Wasser unlöslich sind und bei  $143^\circ$  schmelzen. Mit Chlorwasserstoff auf  $200^\circ$  erhitzt, wird die Verbindung leicht in Benzoësäure und Nitrotoluidin zerlegt. Dieselbe Benzoylverbindung (Schmelzpunkt  $146^\circ$ ) scheint Limpricht auf einem andren Weg erhalten zu haben.

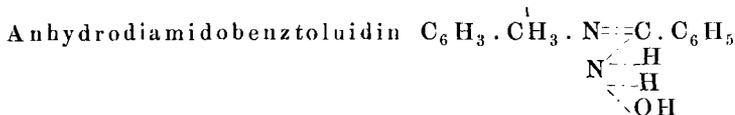
Das von mir dargestellte Metanitroparatoluidin



schmilzt bei 110° und krystallisirt aus Alkohol in rothen Nadeln.

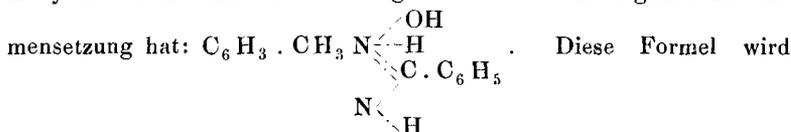
Es scheint diese Verbindung mit der einen von Beilstein und Kuhlberg dargestellten entsprechenden Nitroamidoverbindung übereinzustimmen.

Das Nitrotoluidin gab mit Wasserstoff behandelt eine Diamidoverbindung, deren schwefelsaures Salz in rothen Nadeln krystallisirte:

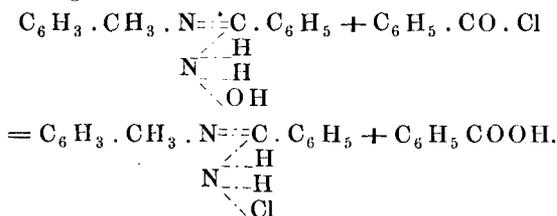


Das Mononitrobenztoluidin giebt mit Zinn und Salzsäure ein in farblosen Nadeln krystallisirendes Zinnsalz, das mit Schwefelwasserstoff zerlegt, ein in Wasser schwerlösliches salzsaures Salz einer Anhydrobase liefert. Dies Salz wird durch Lösen in kochendem Wasser vom Schwefelzinn getrennt und mit kohlen-saurem Natrium zerlegt.

Man erhält die Base in kleinen, farblosen Nadeln, die bei 232 bis 233° schmelzen. Die Base ist flüchtig, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Alkalilauge. Kalilauge oder Salzsäure scheiden bei 250° aus der Verbindung die Benzoylgruppe nicht ab; auch wird dieselbe, sehr lange Zeit hindurch mit rauchender Salpetersäure in der Kälte behandelt, nicht nitriert. Aus diesem Verhalten geht hervor, dass die Base, obgleich sie ein Molekül Wasser bindet, dennoch eine Anhydrobase ist und die oben angeführte oder die folgende Zusammensetzung hat:



ferner dadurch bestätigt, dass die Base mit Benzoylchlorid auf 200° erhitzt, nicht eine Benzoylgruppe aufnimmt, also wohl keine Amidogruppe mehr enthält, sondern das salzsaure Salz der Base neben Benzoësäure giebt.



Die Base giebt folgende Salze:

1.  $(\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{N}_2)_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2$ . Farblose in Wasser und Alkohol lösliche, leicht Schwefelsäure abgebende Nadeln. Jemehr die Kohlen-

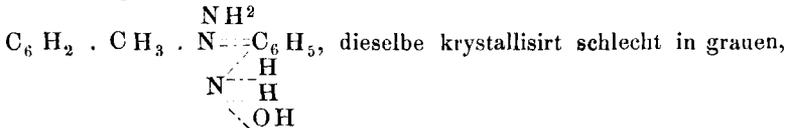
wasserstoffe in den Salzen vorherrschend, destomehr scheinen die Salze in den Lösungsmitteln der Kohlenwasserstoffe löslich zu sein.

2.  $(C_{14}H_{12}N_2)HCl$ . Farblose in Alkohol und kochendem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwerlösliche, leicht Salzsäure abgebende Nadeln.

Das salpetersaure und oxalsaure Salz der Base bilden ebenfalls farblose Nadeln.

Das Dinitrobenztoluid  $C_6H_2 \cdot CH_3 \cdot (NO_2)_2NH \cdot COC_6H_5$  schmilzt bei  $186^{\circ}$  und bildet farblose Nadeln, die in Alkohol und Eisessig leicht löslich sind und durch alkoholische Alkalilauge oder durch Salzsäure bei  $150^{\circ}$  zerlegt werden.

Aus dieser Verbindung entsteht dann ein bei  $168^{\circ}$  schmelzendes Dinitrotoluidin, auf die Methylgruppe bezogen, wohl Dimetanitroorthoamidotoluol. Die Verbindung ist in heissem Wasser löslich. Durch Behandlung des Dinitrobenztoluids mit Wasserstoff entsteht die Base



undurchsichtigen Nadeln, die bei  $182\text{--}183^{\circ}$  schmelzen, sie ist unlöslich in heissem Wasser. Löslich in Alkohol und Aether.

Die Base bildet folgende Salze:

1.  $C_{14}H_{13}N_3 \cdot SO_4 \cdot H_2 \cdot H_2O$ , undurchsichtige, in Wasser und Alkohol lösliche Nadeln. In diesem Salz haftet die Schwefelsäure wohl an der Amidogruppe.

2.  $C_{14}H_{13}N_3 \cdot HCl$ . Blättchen, die in Wasser und Alkohol löslich sind. Hier kann die Salzsäure an die Stelle des Wassers in der Base getreten sein.

Das salpetersaure und das oxalsaure Salz bilden kleine Nadeln.

Aus dem Dinitrobenztoluid entsteht mit Schwefelwasserstoff ein Amidonitrobenztoluid  $C_6H_2 \cdot CH_3 \cdot NO_2 \cdot NH_2 \cdot (NH \cdot COC_6H_5)$ , das bei  $137\text{--}139^{\circ}$  schmilzt und aus Wasser in ganz kleinen, rothen Nadeln krystallisirt.

## 259. J. Landauer: Ueber eine an Theile eines gewöhnlichen Löthrohrs anzubringende Standvorrichtung.

(Eingegangen am 1. Juli.)

Bei der Anwendung des Löthrohrs ist es bekanntlich oft vortheilhaft sich eines Standlöthrohrs zu bedienen, um während des Arbeitens beide Hände frei zu haben und die Körperhaltung nach Wunsch ändern zu können.

Die in der nebenstehenden Figur abgebildete Standvorrichtung ist