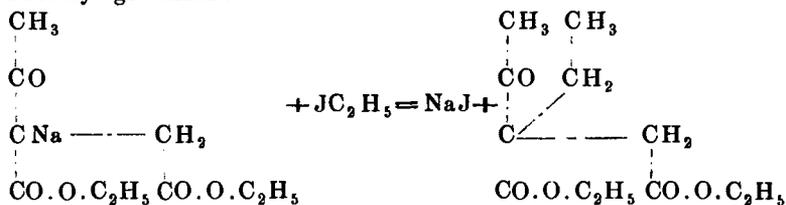


Die isomeren α -Aethylacetylbernsteinsäureester hat Herr C. Huggenberg aus reinem Acetylbernsteinsäureester durch Umwandlung desselben in die Natriumverbindung und Zersetzung letzterer mit Jodäthyl gewonnen:



Derselbe destillirt zwischen 263° und 265° unter geringer Zersetzung als farbloses Oel, welches bei der Analyse gut stimmende Procentzahlen gab. Von der isomeren β -Verbindung unterscheidet er sich dadurch, dass er bei gewöhnlicher Temperatur oder in gelinder Wärme ohne jede Einwirkung auf Natrium ist.

358. A. Ladenburg: Zur Constitution des Benzols.

(Eingegangen am 12. September.)

In einer Mittheilung, die ich vor einigen Monaten der chemischen Gesellschaft vorlegte¹⁾, habe ich den Nachweis zu geben versucht, dass die 6 Wasserstoffatome im Benzol gleichwerthig seien. Derselbe bestand im Wesentlichen darin, dass ich zeigte, dass die Phenole aus 4 verschiedenen Quellen, welche nachweislich die OH-Gruppe an Stelle von 4 verschiedenen Wasserstoffatomen des Benzols enthielten, untereinander identisch sind und weiter den Beweis führte, dass es zwei Paare von Wasserstoffatomen im Benzol gibt, die zu einem Wasserstoffatom symmetrisch liegen. Schon damals habe ich übrigens angeführt, dass dieser letzte Theil meiner Beweisführung nicht unangreifbar sei, namentlich auch deshalb, weil nun die Thatsachen, auf denen er beruhte und die ich nicht selbst controlirt hatte, nicht über jeden Zweifel erhaben schienen. Deshalb habe ich eine neue Reihe von Versuchen begonnen, deren Zweck die endgültige Feststellung von der Existenz zweier symmetrischer Wasserstoffatompaaire im Benzol war.

Es ist ganz klar, dass man zu einem solchen Nachweis gelangen muss, wenn man von einem Monosubstitutionsprodukt des Benzols ausgehend, in diesem der Reihe nach alle 5 Wasserstoffatome durch dieselbe Atomgruppe substituirt und die so entstehenden 5 gleich zu-

¹⁾ Diese Ber. VII, 1684.

sammengesetzten Körper untereinander vergleicht. Wenn der obige Satz richtig ist, so dürfen nur 3 verschiedene Substanzen entstanden sein, so dass also 2 mal 2 miteinander identisch sind.

Bei meinen Versuchen ging ich vom Toluol aus und versuchte daraus die 5 möglichen Nitrotoluole darzustellen und untereinander zu vergleichen.

Zunächst wurde Paranitrotoluol in Paratoluidin verwandelt und dieses durch Destillation mit Eisessig in Acettoluid übergeführt. Letzteres wurde nitriert und so das schon von Beilstein und Kuhlberg¹⁾ beschriebene Nitroacettoluid vom Schmelzpunkt 92° erhalten. Diese beiden Chemiker haben auch nachgewiesen, dass man aus diesem Körper durch Entfernung der $\text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ -Gruppe ein Nitrotoluol darstellen kann, das bei 16° schmilzt, bei 230° siedet und damals als Ortho-, jetzt als Metanitrotoluol bezeichnet wird. Alle Versuche aus dem eben erwähnten Nitroacettoluid durch Reduction ein Amidoacettoluid $\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ darzustellen, haben zu keinem Resultat geführt, stets entstand statt dessen das schon von Hobrecker beschriebene Aethenyltoluylendiamin $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{HC}_2\text{H}_5$ ²⁾. Deshalb wurde nun das Nitroacettoluid zunächst in Nitrotoluidin und dieses durch Reduction mit Zinn und Salzsäure in das ebenfalls von Beilstein und Kuhlberg³⁾ beschriebene Parametatoluylendiamin vom Schmelzpunkt 89—90° verwandelt. Dann wurde versucht, diese Base mittelst Eisessig in eine Diacetverbindung überzuführen, allein wie ich schon kürzlich angegeben habe⁴⁾, bildet sich dabei stets das eben erwähnte Aethenyltoluylendiamin, welches so leicht in grösseren Mengen zu beschaffen ist. Aus letzterem lässt sich nun wohl ein Nitroprodukt gewinnen, aus welchem aber die Gruppe $\text{N}_2\text{H} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ nicht wieder zu entfernen war, so dass man mit Hülfe derselben zu keinem weiteren Nitrotoluol gelangen konnte.

Bei einer zweiten Versuchsreihe wurde von dem bekannten Dinitrotoluol ausgegangen, das bei der Behandlung von Toluol mit Salpeterschwefelsäure entsteht und bei 70°—71° schmilzt. Nach Versuchen von Kekulé⁵⁾ entsteht es auch aus Paranitrotoluol auf weiterer Nitrierung, während es durch theilweise Reduction in ein Nitrotoluidin verwandelt werden kann, aus dem Beilstein und Kuhlberg⁶⁾ durch salpetrige Säure und Alkohol, Orthonitrotoluol vom Siedepunkt 222° gewonnen haben. Man kann es deshalb als Pararhodonitrotoluol bezeichnen. Aus diesem Dinitrotoluol gewinnt man

1) Liebig's Ann. 155, 23.

2) Diese Berichte V, 920.

3) Liebig's Ann. 158, 351.

4) Diese Berichte VIII, 677.

5) Zeitschrift f. Chemie 1867, 225.

6) Liebig's Annal. 155, 16.

durch Zinn und Salzsäure leicht das prachtvoll krystallisirende Toluylendiamin, dessen Schmelzpunkt bei 99° liegt. Aus diesem Körper ist schon von Koch¹⁾ durch Behandlung mit Essigsäureanhydrit eine Diacetverbindung gewonnen worden. Viel leichter erhält man diesen Körper, wenn man dieses Toluylendiamin mit einem Ueberschuss von Eisessig (mehr als 2 Mol. $C_2H_4O_2$ auf 1 Mol. $C_7H_6N_2H_4$) längere Zeit am aufsteigenden Kühler kocht. Schliesslich erstarrt der grösste Theil selbst während des Kochens, dann wird unterbrochen, die Masse gepulvert, mit kaltem Wasser ausgezogen, um das noch vorhandene Toluylendiamin zu entfernen und der Rückstand aus heissem Wasser mehrfach umkrystallisirt. Man erhält so ein Produkt, das der Beschreibung von Koch entspricht, dessen Zusammensetzung mit der Formel $C_7H_6N_2H_2(C_2H_3O)_2$ übereinstimmt und dessen Schmelzpunkt bei 224° liegt. Ein nach Koch dargestelltes Präparat schmolz bei 222° . Bemerkenswerth ist es, dass Toluylendiamin durch Chloracetyl nicht angegriffen wird.

Durch Eintragen von fein gepulvertem Diacettoluylendiamin in rauchende und kalt gehaltene Salpetersäuren von 1.47 s. Gew. löst sich dasselbe auf und beim Eingiessen in kaltes Wasser scheidet sich eine schwach gelb gefärbte Masse ab, die filtrirt und ausgewaschen wird. Zur weiteren Reinigung wird dieselbe zweckmässig aus heissem Aceton umkrystallisirt, worin dieselbe nur sehr wenig löslich ist. Man erhält sie so in weissen oder auch schwach gefärbten Nadeln, die bei 253° , wie es scheint unter Zersetzung schmelzen. Die Zusammensetzung des Körpers entspricht der Formel $C_7H_5NO_2(NHC_2H_3O)_2$, es ist also ein Nitrodiacettoluylendiamin. Die Verbindung ist in allen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Wasser etc. nur spurenweise löslich, am leichtesten löst sie sich noch in heissem Aceton, von dem sie aber auch etwa 300 Theile zur Lösung braucht.

Schon beim Kochen mit concentrirter Salzsäure wird der Körper zersetzt, indem eine rothe Lösung entsteht, die beim Erkalten schöne, rothe Krystalle absetzt. Diese Krystalle und ebenso die Lösung werden durch NH_3 zerlegt, indem ein gelbrothes Pulver gefällt wird, das meist krystallinisch, bisweilen auch amorph ist. Nach dem Erkalten wird der Körper filtrirt und durch mehrfache Krystallisation aus heissem Wasser gereinigt. Man erhält ihn so in gelbrothen Nadeln von prachtvollem, violetten Glanze, deren Schmelzpunkt bei 154° liegt. Die Zusammensetzung des Körpers entspricht der Formel $C_7H_5NO_2(NH_2)_2$, er ist also ein Nitrotoluylendiamin. Die Verbindung ist in heissem Wasser ziemlich schwer, in heissem Alkohol etwas leichter löslich, sie ist eine schwache Base und löst sich leicht

¹⁾ Liebig's Annalen 153, 132.

in heisser verd. Salpetersäure, Schwefelsäure und Salzsäure auf. Aus allen diesen Lösungen krystallisiren beim Erkalten die entsprechenden Salze des Nitrotoluylendiamins in schönen, rothen Krystallen aus. Diese werden aber durch Wasser zerlegt, leichter und vollständiger freilich durch Basen.

Mir kam es nun darauf an, die beiden NH_2 -Gruppen in diesem Nitrotoluylendiamin durch 2H zu ersetzen und ich habe deshalb in der verschiedensten Weise versucht, die Griess'sche Reaction hier anzuwenden, das gewünschte Ziel habe ich jedoch nicht erreicht. Es wäre zu umständlich, hier alle die verschiedenen Modificationen zu erwähnen, die ich versucht habe, keine führte zum Ziel. Nur eine Beobachtung will ich hier zunächst angeben, die mir nicht ohne Interesse scheint: es lassen sich diese Griess'schen Reactionen ebenso gut mit NO , aus Salpetersäure und Cu dargestellt, ausführen, wie mit salpetriger Säure. Ich habe durch Einleiten von NO in einen mit Wasser angerührten Brei von salpetersaurem Anilin Diazobenzolnitrat erhalten, durch Einleiten von NO in alkoholische Lösung von Anilin konnte ich Diazoamidobenzol vom Schmelzpunkt $90-92$ gewinnen und aus alkohol. Lösungen von Amidobenzoëssäure entsteht durch NO sehr leicht Diazoamidobenzoëssäure.

Aus dem oben beschriebenen Nitrotoluylendiamin entsteht aber, ob man mit NO oder N_2O_3 arbeitet, ob man alkoholische oder saure Lösungen desselben anwendet, stets als Hauptprodukt ein rother amorpher Körper, der in allen Lösungsmitteln nur spurenweise löslich und wie es scheint ausserordentlich beständig ist. Den Analysen nach ist trotzdem die Verbindung als Diazoamidokörper anzusprechen und zwar von der Formel $\text{C}_7\text{H}_5(\text{NO}_2)\text{NH}_2\text{N}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_5(\text{NO}_2)\text{NH}_2\text{NH}$. (Berechnet 48.71 pCt. C, 4.44 H, 28.4 N, gef. im Mittel 48.78 pCt. C, 4.78 pCt. H und 27.84 pCt.). Ein Zersetzungsprodukt dieser Substanz ist mir bisher noch nicht gelungen darzustellen.

Neben dieser rothen Substanz, die durch kochenden Alkohol nicht angegriffen wird, entsteht bei der Einwirkung von salpetriger Säure, namentlich wenn dieselbe auf saure Lösungen des Nitrotoluylendiamins wirkt, eine in Alkohol löslich Verbindung, die beim Erhitzen dieser Lösung Stickstoff entwickelt. Wird die Flüssigkeit dann mit Wasser versetzt, so trübt sie sich und nach einiger Zeit setzen sich Krystalle darin ab. Zur Reinigung werden diese zweckmässig mit Wasser destillirt, wo man sie in fast farblosen Nadeln gewinnt, die mehrfach aus heissem Alkohol umkrystallisirt werden. So erhält man den Körper in schönen, stark glänzenden, schwach gelbgefärbten Prismen, die in kalten Alkohol wenig, leicht in heissem Alkohol löslich sind. Ihr Schmelzpunkt liegt bei $72^\circ-73^\circ$, der Siedepunkt ungefähr bei 285° . Zu einer genauen Siedepunktsbestimmung hatte ich zu wenig Substanz. Die Analyse ergab 59.7 pCt. C, 6.5 pCt. H und 8.4 pCt. N, das etwa auf

die Formel $C_7H_6(OC_2H_5)NO_2$ eines nitrirten Aethylcressols stimmt. Diese verlangt 59.67 pCt. C, 6.07 pCt. H und 7.73 pCt. N.

Da mich der Körper nicht weiter interessirt, so habe ich wenigstens vorerst sein näheres Studium aufgegeben, namentlich auch deshalb, weil er nur in minimaler Menge bei der beschriebenen Reaction gebildet wird, so dass ich grosse Quantitäten von Nitrotoluyldiamin zerlegen musste, um nur 1 Grm. jener Verbindung zu erhalten.

Für den beabsichtigten Zweck sind diese Resultate negativer Natur und ich habe mich daher einstweilen entschlossen, die Fortsetzung dieser Untersuchung aufzugeben, was mir um so leichter wurde, als mir jetzt ein neuer Weg zum Beweis des Satzes von der Existenz zweier symmetrischer Wasserstoffatopmpaare im Benzol zur Verfügung steht.

Schon im Jahre 1869 habe ich nachweisen können¹⁾, dass ein solches Wasserstoffatopmpaar existirt und zwar stützte ich mich dabei auf Versuche von Hübner und Petermann, die gezeigt hatten, dass gewöhnliche (Meta-) Brombenzoësäure durch Salpetersäure 2 Nitroprodukte liefert, die bei der Reduction dieselbe Amidobenzoësäure (Anthranylsäure) geben. Die beiden durch NH_2 substituirten Wasserstoffatome befinden sich hier in der sogen. Orthostellung. Neuerdings ist nun von Wroblevsky gezeigt worden²⁾, dass es auch Wasserstoffatome in der Metastellung giebt, bei deren Substitution dieselbe Verbindung resultirt. Durch Zusammenfassung beider Versuchsreihen ist der obenerwähnte Satz und damit auch die Gleichwerthigkeit der 6 Wasserstoffatome im Benzol streng bewiesen. Weiter folgt jetzt auch unmittelbar die Existenz von nur 3 isomeren Bisubstitutionsderivaten des Benzols³⁾.

Was nun die Stellungsfrage betrifft, die jetzt erst einen festen Boden gewinnt, so habe ich schon früher gezeigt, dass der Parareibe die Stellung 1.4 zugehört, d. h. diejenige Gruppierung der Atome, die nur einmal im Benzol vorkommt⁴⁾. Weiteres lässt sich auch nicht nachweisen, so lange über die Gruppierung der Kohlenstoffatome im Benzol nicht eine bestimmte Hypothese gemacht wird, denn bis dahin sind die Wasserstoffatome 2 und 3 resp. 6 und 5 nicht von einander unterschieden. Es ist deshalb auch ein Irrthum von Nölting⁵⁾, der in den Versuchen von Körner und Griess den Nachweis der 1.2 Stellung für die Orthoreihe und der 1.3 Stellung für die Metareihe findet und dann weiter folgert, dass schon deshalb die Prismformel für das Benzol unmöglich sei. Er bewegt sich in einem Zirkelschluss.

¹⁾ Diese Berichte II, 140.

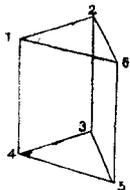
²⁾ Diese Berichte VIII, 578.

³⁾ Kaum scheint es mir nöthig, hier nochmals darauf hinzuweisen, dass ich die entgegenstehenden Angaben von Fittica für falsch halte.

⁴⁾ Diese Berichte II, 140.

⁵⁾ Zur Constitution der Benzolderivate. Inauguraldissertation. Zürich, 1875.

Die schönen Versuche von Griess¹⁾, wonach es 6 Diamidobenzoësäuren giebt, von denen 3 das bei 63° schmelzende, 2 das bei 99° schmelzende und 1 das bei 140° schmelzende Phenylendiamin liefern, führen



bei Annahme der Prismaformel zur 1.2 Stellung des erstern und 1.3 Stellung des bei 99° schmelzenden Phenylendiamins, also zu dem gerade entgegengesetzten Resultate, welches Griess bei Zugrundelegung des Sechseckes gezogen hat und Aehnliches gilt für die Versuche von Körner²⁾. Will man unabhängig von der Benzolformel Ortho- und Metareihe definiren, so kann man sagen, ein Bisstitutionsprodukt des Benzols (mit 2 gleichen substituierenden Gruppen) gehört der Orthoreihe an, wenn es nur 2 isomere Trisstitutionsprodukte bilden kann und entspricht der Metareihe, wenn es 3 solcher zu liefern im Stande ist.

359. Eduard Meusel: Nitritbildung durch Bacterien.

(Eingegangen am 15. September.)

Das Vorhandensein der Nitrite in vielen Brunnenwässern schrieb man seither der Oxydation des Ammoniaks zu.

Im Gegensatz hierzu constatirte ich in mehreren Fällen, dass die salpetrigsauren Verbindungen aus Nitraten entstehen und zwar durch Vermittelung der Bacterien.

Beweisend hierfür war Nachstehendes:

1. Brunnenwasser (bacterienhaltig), welches kein Ammoniak, kein Nitrit frisch enthält, giebt nach 4tägigem Steheu Reaction auf salpetrige Säure. Dabei waren Nitrate die einzige Stickstoffverbindung des frischen Wassers.
2. Salicylsäure, Carbolsäure, Benzoësäure, Alaun und viel Kochsalz, also gährungs- und fäulnishemmende Körper verhindern oder verlangsamen diese Bildung der Nitrite.
3. Während Leitungswasser mit reinen Nitraten in Gegenwart von Bacterien die Nitritbildung nicht zeigt, tritt dieselbe auf (nach 2 — 14 Tagen), wenn man noch Kohlenhydrate zusetzt, z. B. Zuckerarten (Traubenzucker z. B.) Gummi, Dextrin, Cellulose, Stärke. Auch einige andere Kohlenstoffverbindungen erzeugen, wenn auch schwach und spät, Nitrite aus Alkalinitraten. Auch in den künstlichen Gemischen heben fäulnishemmende Körper diese Zersetzungen fast auf.

¹⁾ Diese Berichte VII, 1223.

²⁾ (Studj. sull isomeria etc.) Gazzetta chimica italiana IV, 1874.