

### 431. H. Salkowski: Ueber Anhydrobasen, welche sich vom Triamidobenzol ableiten.

(In der Sitzung vorgetragen vom Verfasser.)

Bereits im Jahre 1872, in welchem ich das Triamidobenzol<sup>1)</sup> auffand, habe ich Versuche angestellt, um dasselbe durch Darstellung eines Acetylderivates näher zu charakterisiren. Die Einwirkung von Eisessig auf Triamidobenzol führte zu einer Verbindung, welche nach den allerdings nur annähernd zutreffenden Analysen die Formel

$C_{10}H_{15}N_3O_3 = C_6H_3(NH_2)(NH.C_2H_3O)_2 + H_2O$   
besass und bei 100°, sowie auch bei der Destillation unter Verlust von 2 Mol. Wasser in  $C_{10}H_{11}N_3O$  überging.

Ueber die Natur dieser Verbindungen blieb ich damals um so mehr im Zweifel, als die Analysen, wie erwähnt, nicht hinreichend scharf mit den Formeln übereinstimmten. Erst die Publication von Hrn. Ladenburg<sup>2)</sup> über Derivate von Diaminen im Jahre 1875 machte es mir wahrscheinlich, dass auch meine Verbindungen in die Klasse der zuerst von Hrn. Hofmann<sup>3)</sup> beschriebenen Aethenylbasen gehören. Ich nahm deshalb die Untersuchung dieser interessanten Körper wieder auf, konnte indessen bei der geringen Quantität von Triamidobenzol, welche mir noch zur Verfügung stand, nur constatiren, dass der ursprünglichen Verbindung in der That die Formel  $C_{10}H_{15}N_3O_3$  zukamen.

0.2095 Gr. der mehrere Mal aus Wasser umkrystallisirten Verbindung gaben 0.4100 Gr. Kohlensäure und 0.1295 Gr. Wasser, entsprechend 53.50 pCt. Kohlenstoff und 6.87 pCt. Wasserstoff.

	Berechnet.	Gefunden.
C	53.33	53.50
H	6.66	6.87.

Vor Kurzem habe ich nun in Gemeinschaft mit Hrn. C. Rudolph der Gesellschaft eine Mittheilung über die Constitution der Dinitroanissäure und ihrer Derivate<sup>4)</sup> vorgelegt, aus welcher hervorgeht, dass die Triamidobenzoësäure, welche durch Reduction der Chrysanissäure entsteht und somit auch das Triamidobenzol sämtliche Amidogruppen in gegenseitiger Orthostellung enthält. Nach den übereinstimmenden Erfahrungen von Hübner und Rudolph<sup>5)</sup>, sowie von Ladenburg<sup>6)</sup> sind es aber gerade die Orthoverbindungen, bei denen sich jene Wasserabspaltung, die zur Bildung der Aethenylbasen (Anhydrobasen nach Hübner) führt, mit Leichtigkeit vollzieht. Von

1) Diese Berichte V, 22.

2) Diese Berichte VIII, 677.

3) Jahresbericht für 1865, 414.

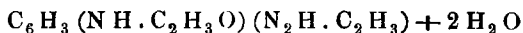
4) Diese Berichte X, 1254.

5) Diese Berichte VIII, 471.

6) a. a. O. und diese Berichte IX, 1524.

diesem Gesichtspunkte aus gewann die Aethenylbase aus Triamidobenzol ein neues Interesse, und wir, Hr. Rudolph und ich, haben daher das Studium derselben wieder aufgenommen.

Kocht man Triamidobenzol mit der doppelten Menge Eisessig etwa 10 Stunden am Rückflusskühler, löst das Reactionsprodukt in Wasser und vertreibt die überschüssige Essigsäure durch Erwärmen auf dem Wasserbade unter Ersetzung des verdampfenden Wassers, so krystallisirt beim Erkalten Acetyläthentriamidobenzol



in prismatischen, meist zu Drusen vereinigten Krystallen, welche sich ungemein leicht in heissem Wasser, äusserst wenig in kaltem lösen. Ihre Analyse ist bereits oben mitgetheilt.

Für die Aufstellung vorstehender Formel war das Verhalten der Substanz beim Erhitzen massgebend. Erwärmt man sie nämlich vorsichtig, so schmilzt sie zwischen 85 und 90° und wird, wenn man sie einige Zeit bei dieser zuletzt bis 100° gesteigerten Temperatur erhält, unter Verlust von 2 Mol. Wasser (gefunden 15.11 pCt., berechnet 16.00 pCt.) wieder fest. Der Rückstand besitzt dann die Zusammensetzung des wasserfreien Acetylaethentriamidobenzols, wie folgende Analyse zeigt.

0.2305 Gr. gaben 0.5360 Gr. Kohlensäure und 0.1225 Gr. Wasser, entsprechend 63.42 pCt. Kohlenstoff und 5.91 pCt. Wasserstoff.

0.2260 Gr. gaben 44 Cc. feuchten Stickstoff bei 15° und 751.4 Mm. Druck.

	Berechnet für $C_{10}H_{11}N_3O$ .	Gefunden.
C	63.49	63.42
H	5.82	5.91
N	22.22	22.54.

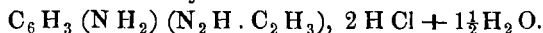
Erwärmt man die ursprüngliche Verbindung plötzlich, so verliert sie leicht Essigsäure und der Rückstand zeigt dann einen zu niedrigen Kohlenstoffgehalt. Dasselbe ist erklärlicher Weise der Fall, wenn man sie der Destillation unterwirft. Hierbei geht oberhalb des Siedepunktes des Quecksilbers ein dickliches Oel über, welches zu einer glasigen gelblichen Masse erstarrt. Die Analyse derselben gab aus dem angeführten Grunde nur approximate Resultate.

1) 0.1348 Gr. gaben 0.3089 Gr. Kohlensäure und 0.0740 Gr. Wasser = 62.49 pCt. Kohlenstoff und 6.10 pCt. Wasserstoff. 0.1416 Gr. gaben beim Verbrennen mit Natronkalk eine 0.03316 Gr. = 23.42 pCt. Stickstoff entsprechende Menge Ammoniak.

2) 0.2105 Gr. gaben 0.4818 Gr. Kohlensäure und 0.1177 Gr. Wasser = 62.42 pCt. Kohlenstoff und 6.21 pCt. Wasserstoff.

	Berechnet	Gefunden.	
	auf $C_{10}H_{11}N_3O$ .	1) (1872).	2) (1875).
C	63.49	62.49	62.42
H	5.82	6.10	6.21
N	22.22	23.42	—

### Salzsaures Aethenyltriamidobenzol



Versucht man das salzsaure Salz der vorhin beschriebenen Base darzustellen, so erhält man statt dessen unter Rückbildung von Essigsäure salzsaures Aethenyltriamidobenzol. Dasselbe bildet stark glänzende, meistens schwach röthlich gefärbte Krystalle, die anscheinend dem triklinen System angehören und sich in Wasser leicht lösen. Bei  $100^\circ$  zerfallen sie unter Verlust des Wassers und eines Theiles der Salzsäure. Die Analyse des lufttrockenen Salzes ergab:

- 1) 0.1215 Gr. gaben 0.1408 Chlorsilber = 28.67 pCt. Chlor.
- 2) 0.2390 Gr. gaben 0.2770 Chlorsilber = 28.67 pCt. Chlor.
- 3) 0.1310 Gr. verloren im Wasserstoffstrome bei  $100^\circ$  0.0290 Gr.

Wasser und Salzsäure. Der Gasstrom passirte einen mit Wasser gefüllten Kugelapparat. Nach Beendigung des Versuches gab das Wasser 0.0590 Gr. Chlorsilber, entsprechend 0.0150 Gr. Chlorwasserstoff. Für den Wasserverlust bleiben somit 0.0140 Gr. = 10.69 pCt.

	Berechnet.	Gefunden.		
		1.	2.	3.
Cl	28.74	28.67	28.67	—
$H_2O$	10.93	—	—	10.69.

Die freie Base haben wir nicht dargestellt.

Ein Aethenyltriamidobenzol ist bereits von Hrn. Hobrecker <sup>1)</sup> beschrieben worden, welcher bei der Darstellung vom Diamidobenzol ausging. Da derselbe nicht angiebt, welches der beiden damals bekannten Diamidobenzole hierzu diente, so sind wir ausser Stande, zu beurtheilen, ob die Möglichkeit einer Identität mit unserer Verbindung vorliegt. Nach seiner Beschreibung des salzsauren Salzes (feine Nadeln) scheinen die Körper verschieden zu sein.

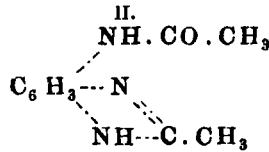
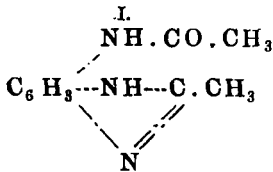
Geht man von der wohl unzweifelhaft richtigen Annahme aus, dass der Bildung unserer Verbindungen die eines Diacetyltriamidobenzol vorangeht, so sind für dieses zwei Fälle von Isomerie möglich:



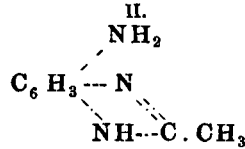
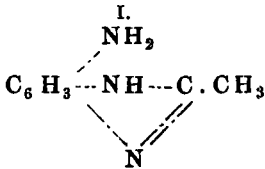
Dem entsprechend gelangen wir, da die Anhydridbildung nur zwischen

<sup>1)</sup> Diese Berichte V, 923.

benachbarten Seitenketten möglich erscheint, auch zu zwei Formeln für das Acetyläthyltrialmidobenzol:



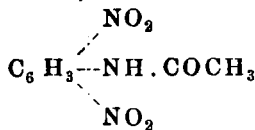
und für das Aethenyltrialmidobenzol



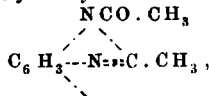
Hierbei ist zum Zwecke einer bestimmten Formulierung die Annahme gemacht worden, dass der Sauerstoff des CO mit den Wasserstoffatomen eines und desselben Ammoniakrestes austritt, welche indessen für die mögliche Anzahl der Isomeren irrelevant ist <sup>1)</sup>.

Wir stellten uns nun die Aufgabe, zwischen den beiden Formeln des Aethenyltrialmidobenzols dadurch die Entscheidung zu treffen, dass wir die Verbindung von der Formel I auf anderem Wege darstellten, zu welchem Zwecke es nur nöthig war, ein Acetyl in die mittlere Amidogruppe einzuführen. Hierzu boten sich zwei Wege dar, nämlich die Acetylierung und dann folgende Reduction des  $\beta$ -Dinitroanilins und der Chrysanissäure.

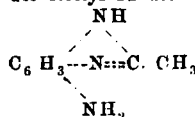
$\beta$ -Dinitroacetanilid <sup>2)</sup>



<sup>1)</sup> Wollte man diese Annahme nicht gelten lassen, so käme man allerdings zu noch einer Formel des Acetyläthyltrialmidobenzols, nämlich:



welche jedoch beim Austritt des Acetyl zu der mit II. identischen Formel



für das Aethenyldiamidobenzol werden würde.

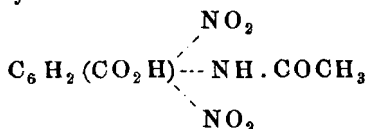
<sup>2)</sup> In  $\beta$ -Dinitroanilin steht der Ammoniakrest neben und zwischen den Nitrogruppen, weil es sich vom  $\beta$ -Dinitrophenol ableitet. Vgl. H. Salkowski, Ann. Chem., 174, 283.

bildet sich leicht beim Erwärmen von  $\beta$ -Dinitroanilin mit Acetylchlorid am Rückflusskühler. In dem Maasse, als die Reaction fortschreitet, macht die gelbe Farbe des Dinitroanilins einer weissen Platz. Die Verbindung krystallisirt aus Eisessig in feinen farblosen Nadeln von Schmelzpunkt  $197^{\circ}$ .

0.1765 Gr. lieferten 27.7 Cc. feuchten Stickstoff bei  $11^{\circ}$  und 760.7 Mm. Druck entsprechend 18.73 pCt. Die Formel verlangt 18.67 pCt.

Durch Reduction des  $\beta$ -Dinitroacetanilids mit Zinn und Salzsäure und Entfernung des Zinns mit Schwefelwasserstoff wurde ein salzsaures Salz erhalten, welches in seinem Aeusseren dem aus Triamidobenzol erhaltenen salzsauren Aethenyltriamidobenzol vollständig glich. Da die Analyse desselben jedoch kein ganz unzweifelhaftes Resultat gab, so müssen wir es einstweilen dahin gestellt sein lassen, ob beide Verbindungen in der That, wie es den Anschein hat, identisch sind.

#### Monacetylchrysanissäure



kann durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Chrysanissäure nicht erhalten werden, bildet sich aber leicht beim Kochen der letzteren mit überschüssigem Essigsäureanhydrid, wobei ebenfalls die allmählig eintretende Entfärbung das Fortschreiten der Reaction kenntlich macht. Man reinigt das Produkt durch Umkrystallisiren aus Eisessig oder Alkohol, in welchen Lösungsmitteln es sich nur in geringer Menge löst. Die reine Verbindung bildet farblose Nadeln von schönem Seidenglanz, welche bei  $270^{\circ}$  unter lebhafter Gasentwicklung schmelzen.

0.1535 Gr. gaben 0.2263 Gr. Kohlensäure und 0.0410 Wasser, entsprechend 40.21 pCt. Kohlenstoff und 2.97 pCt. Wasserstoff. 0.4690 Gr. gaben 64 Cc. feuchten Stickstoff bei  $21^{\circ}$  und 770.6 Mm. Druck, entsprechend 15.76 pCt.

	Berechnet.	Gefunden.
C	40.15	40.21
H	2.60	2.97
N	15.61	15.76.

Die Monacetylchrysanissäure löst sich leicht beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure. Nach der Entfernung des Zinns durch wiederholtes Einleiten von Schwefelwasserstoff in die stark verdünnte und erwärmte Lösung erhält man das salzsaure Salz des entstandenen Reductionsproduktes in derben, farblosen, schwer löslichen Prismen (welche durch Wasser zersetzt werden und daher aus verdünnter Salzsäure umzukrystallisiren sind) und durch Zersetzung desselben

mit essigsäurem Natron die freie Verbindung in farblosen mikroskopischen Nadeln, die sich in kaltem Wasser nicht lösen. Die Untersuchung beider Verbindungen ist noch nicht hinreichend durchgeführt, um etwas bestimmtes über ihre Zusammensetzung auszusagen.

Ich sehe mich genöthigt, die vorstehende Arbeit in dieser unfertigen Form der Oeffentlichkeit zu übergeben, da ich nicht weiss, ob es mir vergönnt sein wird, dieselbe gemeinschaftlich mit Hrn. Rudolph fortzusetzen.

Berlin, im October 1877.

**432. H. Hübner: Mittheilungen aus dem Göttinger Laboratorium.**  
(Eingegangen am 23. August: verl. in der Sitzung von Hrn. E. Salkowski.)

### I. Salicylsaure und Salpetersäure.

Die hier folgenden Versuche sollen nur kurz angedeutet werden, da man sie in nächster Zeit ausführlich an anderer Stelle dargelegt finden wird. Eine Beschränkung auf das Thatsächliche scheint mir vorläufig geboten, da ich mich immer mehr davon überzeugen konnte, dass über die Natur der einzelnen Theile einer Verbindung und über den gegenseitigen Einfluss dieser Theile auf einander, noch keine für weit gehende Betrachtungen ausreichende Anzahl von Beobachtungen vorliegt. Nur bisubstituirte Benzolabkömmlinge sind in grosser Anzahl bisher bearbeitet worden.

Dieser Umstand hält mich von einer, znerst beabsichtigten gründlichen Besprechung dieser Versuche ab.

Diese Untersuchungen — über das Vorhandensein von zwei Wasserstoffatomen in monosubstituirten Benzolen, die bei Vertretung des einen oder anderen Wasserstoffatoms dieselbe Metaverbindung geben — scheinen mir darum, neben anderen Versuchen, Beachtung zu verdienen, weil alle beobachteten Umwandlungen sehr glatt verlaufen und hauptsächlich alle die entstehenden Verbindungen sich sehr genau untersuchen lassen.

Wie nöthig eine nicht nur auf Zusammensetzung und Schmelzpunkt sich beschränkende Untersuchung zur Unterscheidung isomerer Verbindungen ist, zeigt das unten aufgeführte Beispiel von zwei Dibrombenzoëssäuren, das mich veranlasste diese Versuche lange zurückzubalten.

Jetzt sind die Mononitro-, Monoamido-, und nabezu die Monochlor- und Monobrombenzoëssäuren so genau untersucht worden, dass sie gewiss gemeinsam, eine sehr gute Grundlage für die schnelle und sichere Eintheilung der bisubstituirten Benzole abgeben. Ich werde daher so weit wie möglich die Ueberführung in diese Säuren