

Es würde sich dann mit der Ameisensäure ähnlich verhalten wie mit der salpetrigen Säure, welche einerseits als einwerthige Nitrosogruppe (NO)', andererseits als zweiwerthige Oximidogruppe (N.OH)'' in andere Verbindungen eintreten kann. Es sollen diese Untersuchungen auch auf andere Formylverbindungen, namentlich Salicylaldehyd und Formanilid, ausgedehnt werden; manches im Verhalten des letzteren Körpers scheint besser mit der Formel $C_6H_5 \cdot N : C \begin{smallmatrix} H \\ \diagup \\ OH \end{smallmatrix}$ wie mit der sonst gebräuchlichen Formel $C_6H_5 \cdot NH \cdot COH$ übereinzustimmen.

583. M. Schöpff: Ueber den Ersatz des Halogenatoms im Benzolkern durch den Anilinrest.

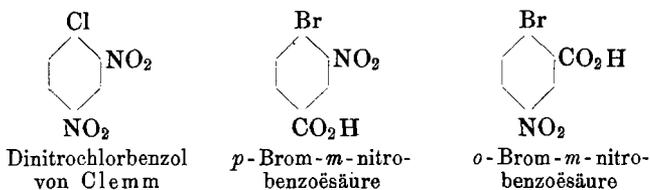
[Mittheilung aus dem technologischen Institut der Universität.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 9. December vom Verfasser.)

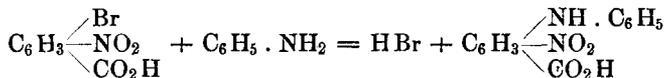
Die Fähigkeit, das Halogenatom des Benzolkernes durch andere Gruppen zu ersetzen, ist gebunden an das Vorhandensein von Nitrogruppen, deren Anzahl und Stellung gegenüber dem Halogen für die Beweglichkeit des letzteren von Bedeutung ist. Bei Gegenwart nur einer Nitrogruppe neben dem Halogen erfolgt der Austausch des letzteren gegen den Anilinrest nur dann, wenn die Nitrogruppe in der Orthostellung sich befindet, während dieselbe in der Parastellung zum Halogen einen Austausch des letzteren durch die Anilidogruppe nicht herbeizuführen vermag, wie ich früher gezeigt habe¹⁾. Die Metanitrohalogenbenzole reagiren auch nicht mit alkoholischer Kalilauge oder Ammoniak, noch viel weniger mit Anilin. Ist dagegen gleichzeitig eine zweite Nitrogruppe vorhanden wie im Clemm'schen Dinitrochlorbenzol (Cl:NO₂:NO₂ = 1:2:4), so erfolgt ein Ersatz des Halogens mit grosser Leichtigkeit durch den Anilinrest. Die Reactionsfähigkeit wird noch gesteigert durch das Hinzutreten einer dritten Nitrogruppe, wie im Pikrylchlorid (Cl:NO₂:NO₂:NO₂ = 1:2:4:6). Durch Anhäufung der Nitrogruppen wird also die Beweglichkeit des Halogens erhöht, vorausgesetzt, dass sie in der o- oder p-Stellung zu letzterem stehen. Es war nun nicht unwahrscheinlich, dass durch theilweise Ersetzung der Nitrogruppen durch eine andere Atomgruppe mit negativem Charakter, z. B. die Carboxylgruppe, eine

¹⁾ Diese Berichte XXII, 903.

gleiche leichte Ersetzbarkeit des Halogens durch den Anilinrest erzielt werden würde. Von dieser Ansicht geleitet, habe ich das Verhalten der *p*-Brom-*m*-nitrobenzoesäure ($\text{CO}_2\text{H} : \text{Br} : \text{NO}_2 = 1 : 4 : 3$) und der *o*-Brom-*m*-nitrobenzoesäure ($\text{CO}_2\text{H} : \text{Br} : \text{NO}_2 = 1 : 2 : 5$) gegen Anilin untersucht. Beide Säuren besitzen dieselbe Vertheilung der Atomgruppen wie das Clemm'sche Dinitrochlorbenzol, indem bei der ersteren die in der Parastellung, bei der letzteren die in der Orthostellung befindliche Nitrogruppe durch die Carboxylgruppe ersetzt ist, wie folgendes Schema zeigt:



Wie die Versuche ergeben haben, erfolgt in beiden Fällen der Ersatz des Halogens durch den Anilinrest mit grosser Leichtigkeit, indem man zu Körpern gelangt, die sich als nitrirte Diphenylamin-carbonsäuren auffassen lassen gemäss der Gleichung:



Ich beabsichtige dann noch die Einwirkung von Anilin auf eine *o*-Bromisophtalsäure zu untersuchen in der Voraussetzung, dass auch die Anwesenheit von zwei Carboxylgruppen und zwar in der Ortho- und Parastellung neben dem Halogen einen Ersatz desselben durch den Anilinrest ermöglichen werde. In einer ersten Mittheilung erlaube ich mir, die Resultate anzuführen, die ich bisher erhalten habe bei der

1. Einwirkung von Anilin auf *p*-Brom-*m*-nitrobenzoesäure.
m-Nitro-*p*-anilidobenzoésäure (*m*-Nitrodiphenylamin-*p*-carbonsäure) $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\text{CO}_2\text{H}$.

Erhitzt man in einem Kolben *p*-Brom-*m*-nitrobenzoesäure (20 g) mit einem Ueberschuss von Anilin (30—40 g), so geht die Säure allmählich in Lösung, während die Flüssigkeit sich anfangs gelb, dann roth, schliesslich tief dunkelroth färbt; sobald dieselbe zu sieden beginnt, muss das Feuer entfernt werden, da häufig eine ziemlich heftige Reaction eintritt und sich dann eine beträchtliche Menge Farbstoff bildet. Man erhält daher die Temperatur der Flüssigkeit in der Nähe des Siedepunktes und schüttelt wiederholt den Kolbeninhalt um. Beim Erkalten erstarrt die ganze Masse zu schönen rothen Krystallen,

die nach Entfernung des überschüssigen Anilins durch Waschen mit verdünntem Alkohol (circa 30—40 pCt.) fast analysenrein sind. Der Schmelzpunkt der wiederholt aus Eisessig, dann Alkohol umkrystallisirten Substanz lag bei 254⁰. Die Ausbeute ist fast quantitativ (ca. 95 pCt.).

Elementaranalyse:

Ber. für C ₁₃ H ₁₀ N ₂ O ₄		Gefunden				
C ₁₃	156	60.46	61.07 ¹⁾	—	—	60.37 pCt.
H ₁₀	10	3.87	4.24	—	—	3.69 »
N ₂	28	10.85	—	10.75	10.84	— »
O ₄	64	24.82	—	—	—	— »
258		100.00				

Der Körper löst sich gut in Alkohol und krystallisirt daraus in granatrothen Nadeln, auf Zusatz von Wasser zur alkoholischen Lösung fällt er in orangegefärbten Nadeln aus; er ist auch gut in Aceton, Amylalkohol, Chloroform löslich, weniger in Benzol und wird von Ligroïn gar nicht aufgenommen. Alkalien nehmen die Säure leicht auf; sie bildet gut charakterisirte Salze, von denen ich das Natron- und Baryumsalz näher untersucht habe.

Natronsalz.

Auf Zusatz der berechneten Menge Natrium zur alkoholischen Lösung der Säure wird ein in rothen, glänzenden Blättchen krystallisirendes Salz erhalten, das wasserfrei ist; die Blättchen gehen auf Zusatz von Wasser in ein wasserhaltiges, in orangefarbenen Nadeln krystallisirendes Salz über. Interessant ist es, den Vorgang unter dem Mikroskop zu verfolgen. An den Stellen, wo das Wasser mit den Blättchen in Berührung kommt, zerspringen dieselben plötzlich und werden in ein Haufwerk kleiner Nadeln aufgelöst. Die Blättchen haben die Zusammensetzung C₆H₅.NH.C₆H₃(NO₂)CO₂Na:

	Berechnet	Gefunden
Na	8.22	8.06 pCt.

Die Nadeln, C₆H₅.NH.C₆H₃(NO₂)CO₂Na + H₂O, die das Krystallwasser bei 100⁰ verlieren.

	Berechnet	Gefunden
H ₂ O	6.05	5.91 pCt.
Na	8.22	8.19 ²⁾ »

Auf Zusatz von Metallsalzen zur wässrigen Lösung des Natronsalzes scheiden sich gelb bis orangegefärbte, krystallinische oder amorphe, wenig lösliche Salze aus.

1) Mit dem Rohproduct ausgeführt.

2) Für das wasserfreie Salz.

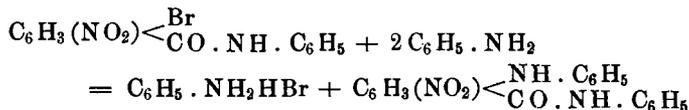
Baryumsalz.

Es bildet orangegefärbte, kleine Nadeln und hat die Zusammensetzung: $(C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_3 \cdot (NO_2)CO)_2Ba + 3H_2O$; das Wasser entweicht bei 100° .

	Berechnet	Gefunden
H_2O	7.65	7.98 pCt.
Ba ¹⁾	21.04	20.78 »

Das Calciumsalz bildet gelbe, kleine Nadeln;
 Das Bleisalz einen gelben, krystallinischen Niederschlag;
 Das Kupfersalz gelbe Flocken;
 Das Eisensalz orangegefärbte, feine Nadeln;
 Das Silbersalz orangegefärbte Flocken.

E. Hintzmann hat, wie ich zufällig in Kekulé's Lehrbuch der organischen Chemie fand, die Einwirkung von Anilin auf *p*-Brom-*m*-nitrobenzoësäure schon früher beschrieben ²⁾. Er bezeichnet den dabei entstehenden Körper aber als Bromnitrobenzanilid, indem er voraussetzte, dass die Reaction in demselben Sinne verlaufen würde, wie bei der Einwirkung von Anilin auf *o*- oder *p*-Brombenzoësäure. In diesen Fällen entsteht das entsprechende Säureanilid. Nach dem Ergebniss meiner Versuche schien mir hier ein Irrthum vorzuliegen; diese Vermuthung habe ich bestätigt gefunden durch Darstellung des Bromnitrobenzanilids aus dem entsprechenden Chlorid. Hr. Grohmann hat diese Versuche ausgeführt und wird darüber in einiger Zeit ausführlich berichten. Hier will ich nur erwähnen, dass das *p*-Brom-*m*-nitrobenzanilid ein bei 155° schmelzender, in orangefarbenen quadratischen Tafeln oder Nadeln krystallisirender Körper ist, der also gänzlich verschieden von dem durch Einwirkung von Anilin auf Bromnitrobenzoësäure erhaltenen Körper ist. Das Brom im Bromnitrobenzanilid ist durch Einwirkung von Anilin durch den Anilinrest ersetzt worden. Das nach der Gleichung:



entstandene *m*-Nitro-*p*-anilidobenzanilid bildet sich sofort, wenn man Bromnitrobenzoylchlorid mit 4 Mol. Anilin zum Sieden erhitzt, während bei Anwendung von 2 Mol. und Einhaltung einer gewissen Temperatur das Bromnitrobenzanilid entsteht. Wie es möglich gewesen ist, dass Hintzmann bei der Elementaranalyse des aus Anilin und *p*-Brom-*m*-nitrobenzoësäure erhaltenen Körpers — eine Kohlen- und Wasser-

¹⁾ Für das wasserfreie Salz.

²⁾ E. Hintzmann, Inaug.-Diss., Hannover 1876, S. 18.

stoff-, sowie zwei Stickstoffbestimmungen wurden ausgeführt — für das Anilid stimmende Zahlen erhalten hat, ist mir nicht erklärlich, da die procentische Zusammensetzung der beiden fraglichen Körper eine beträchtlich verschiedene ist:

Berechnet					
für $C_6H_3(NO_2) < \begin{matrix} Br \\ CO \cdot NH \end{matrix} C_6H_5$,			für $C_6H_3(NO_2) < \begin{matrix} NH \cdot C_6H_5 \\ CO_2H \end{matrix}$		
C_{13}	156	48.60	C_{13}	156	60.46 pCt.
H_9	9	2.80	H_{10}	10	3.87 »
N_2	28	8.72	N_2	28	10.85 »
O_3	48	14.96	O_4	64	24.82 »
Br	80	24.92			
	321	100.00		258	100.00

Eine Brombestimmung in dem als Bromnitrobenzanilid bezeichneten Körper auszuführen, hat Hintzmann unterlassen; schon bei der Kupferprobe würde ihm nicht entgangen sein, dass der aus Anilin und Bromnitrobenzoesäure erhaltene Körper auch nicht die geringste Spur einer Flammenfärbung zeigt, also nicht halogenhaltig sein kann.

m-Nitro-*p*-anilidobenzoësäureäthyläther,
 $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2)CO_2 \cdot C_2H_5$.

Man leitet bis zur Sättigung trocknes Salzsäuregas in die absolut alkoholische Lösung der Nitrosäure und erhitzt dann einige Zeit zum Sieden. Beim Erkalten scheidet sich der Aether in sehr schön ausgebildeten hexagonalen Krystallen aus, die man auf einem Filter sammelt und mit verdünntem Alkohol (ca. 30 pCt.) bis zum Verschwinden der Chlorreaction wäscht. Die Krystalle sind analysenrein.

	Ber. für $C_{15}H_{14}N_2O_4$		Gefunden		
C_{15}	180	62.94	63.09	—	pCt.
H_{14}	14	4.89	5.29	—	»
N_2	28	9.79	—	9.99	»
O_4	64	22.38	—	—	»
	286	100.00			

Der Aether schmilzt bei 123° , löst sich in Alkohol, leicht in Aceton, Chloroform, Benzol, etwas auch in Aether, fast gar nicht in Ligroïn. Herr Dr. Fock hat mit gewohnter Liebenswürdigkeit eine krystallographische Bestimmung des Aethers ausgeführt, wofür ich ihm hiermit meinen besten Dank sage. Er theilt mir folgendes darüber mit:

»Krystallsystem: hexagonal, rhomboëdrisch-hemiëdrisch,
 $a : c = 1 : 2.1119$.

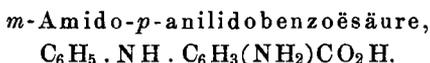
Beobachtete Formen:

$r = k [1011] R$.

Die gelb gefärbten Krystalle zeigen nur das primäre Rhomboëder und sind meist tafelförmig nach einer Fläche desselben und höchstens 3 mm lang und $1\frac{1}{2}$ mm dick. Weitere Formen konnten an keinem Individuum aufgefunden werden:

$$r:r = (10\bar{1}1):(\bar{1}101) = 106^{\circ} 30'.$$

Spaltbarkeit vollkommen nach dem Rhomboëder r . Eine Platte nach der Basis behufs optischer Untersuchung konnte wegen des losen Gefüges der Krystalle nicht hergestellt werden.«



Die Reduction der *m*-Nitro-*p*-anilidobenzoësäure gelingt am besten mit alkoholischem Schwefelammonium durch zweistündiges Erhitzen im Einschlussrohr bei 120° . Man verdampft den Alkohol zum grössten Theil, kocht mit verdünnter Salzsäure, um den Schwefel abzuscheiden, und fällt mit essigsauerm Natron. Die Amidosäure fällt in weissen Flocken aus, die durch Umkrystallisiren aus Wasser in kleinen weissen Nadeln erhalten werden; an der Luft färben sie sich schwach röthlich, im trocknen Zustande über Schwefelsäure halten sie sich lange weiss. Beim Umkrystallisiren aus Wasser erhält man die Säure nur dann schön weiss, wenn man heiss filtrirt und das Filtrat möglichst schnell abkühlt. Der Schmelzpunkt liegt bei 153° ; die Analyse lieferte folgende Werthe:

	Ber. für $C_{13}H_{12}N_2O_2$		Gefunden	
C_{13}	156	68.42	67.95	— pCt.
H_{12}	12	5.26	5.71	— »
N_2	28	12.28	—	12.27 »
O_2	32	14.04	—	— »
	228	100.00		

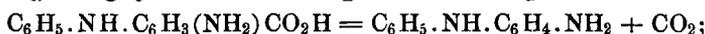
Die Amidosäure löst sich leicht in Alkohol, sehr leicht in Aceton, Chloroform, weniger in Benzol und ist unlöslich in Ligroïn; in concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit schwach röthlicher Farbe, die auf Zusatz einer Spur Salpetersäure tief dunkelroth wird.

Die basische Natur der Amidosäure ist nicht sehr stark ausgeprägt; das salzsaure Salz wird schon durch Wasser zerlegt. Man erhält es auf Zusatz einiger Tropfen concentrirter Salzsäure zur Lösung der Säure in absolutem Alkohol in Nadeln, am besten und in analysenreinem Zustande beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die ätherische Lösung der Amidosäure.

	Berechnet	Gefunden
für $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_3(NH_2 \cdot HCl)CO_2H$		
Cl	12.14	12.23 pCt.

Als Säure ist der Körper leicht in Alkalien löslich.

Beim Erhitzen der Amidosäure über ihren Schmelzpunkt tritt Aufschäumen ein, ein Zeichen, dass eine Zersetzung stattfindet. Bei der Destillation der reinen Säure unter gewöhnlichem Druck wird in geringer Menge ein bräunlich gefärbtes Oel erhalten, das sich als Base zu erkennen gab. Mit concentrirter Salzsäure befeuchtet, wird es sofort fest und in Wasser leicht löslich, auf Zusatz von Ammoniak fällt aus der wässerigen Lösung ein aus Wasser in farblosen Nadeln krystallisirender Körper aus, der bei 79—80° schmolz. In seinen Eigenschaften zeigt er noch gewisse Aehnlichkeit mit der Amidosäure, hat aber die Fähigkeit, sich in Alkalien zu lösen, verloren. Die Zersetzung erfolgt jedenfalls nach folgender Gleichung:

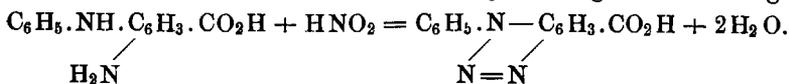


mithin ist die Base als *o*-Amidodiphenylamin (Phenyl-*o*-phenylendiamin) aufzufassen. Zum Vergleich habe ich dieselbe aus dem früher von mir beschriebenen *o*-Nitrodiphenylamin¹⁾ durch Reduction mit alkoholischem Schwefelammonium dargestellt; der so erhaltene Körper stimmt in seinen Eigenschaften vollkommen mit dem vorherigen überein.

Die Base färbt sich an der Luft in feuchtem Zustande schwach röthlich, in concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit schwach rother Farbe, die beim Erhitzen schön bordeauxroth, schliesslich missfarben wird; sie löst sich in Alkohol, Aceton, Benzol, sehr leicht in Chloroform, wenig in Ligroin. Auf Zusatz von Eisenchlorid zur Lösung der Base in Salzsäure entsteht eine tief dunkelrothe Färbung; nach einigem Stehen tritt die Ausscheidung eines braunrothen, in Alkohol, Aceton mit fuchsinrother Farbe löslichen Niederschlages ein, der mit concentrirter Schwefelsäure eine violette Färbung giebt, die beim Erhitzen schön carminroth wird, desgleichen beim Verdünnen mit Wasser.

Phenylazimidobenzoësäure.

Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die *p*-Anilido-*m*-amido-benzoësäure entsteht eine Azimidoverbindung nach folgender Gleichung:



Setzt man verdünnte Natriumnitritlösung zur Lösung der Amidoanilidobenzoësäure in verdünnter Salzsäure, so scheidet sich sofort ein rosa gefärbter Niederschlag aus, der die Azimidoverbindung darstellt. Besser erhält man sie auf folgende Weise. 1g Amidoanilidobenzoësäure wurde in 20 ccm absolutem Alkohol gelöst, dazu 2 ccm Amylnitrit und einige Tropfen concentrirter Salzsäure gesetzt; die Lösung färbt sich allmählich roth und alsbald fällt ein krystallinischer Nieder-

¹⁾ Diese Berichte XXII, 903.

schlag, der aus Alkohol umkrystallisirt rosa gefärbte, bei 272° schmelzende Nadeln liefert.

	Ber. für $C_{13}H_9N_3O_2$		Gefunden	
C ₁₃	156	65.27	65.18	— pCt.
H ₉	9	3.77	4.35	— »
N ₃	42	17.57	—	17.58 »
O ₂	32	13.39	—	— »
	239	100.00.		

m-Amido-*p*-anilidobenzoësäureäthyläther,
 $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_3(NH_2)CO_2 \cdot C_2H_5$.

Der Aethyläther entsteht leicht durch Reduction des entsprechenden Nitroanilidobenzoësäureäthers mit alkoholischem Schwefelammonium. Zur Reinigung löst man ihn in Alkohol und fällt mit Wasser, aus der anfangs milchigen Flüssigkeit scheiden sich nach einigem Schütteln glänzende weisse Blättchen ab, die bei 76—77° schmelzen.

	Ber. für $C_{15}H_{16}N_2O_2$	Gefunden
N	10.94	11.29 pCt.

In derselben Weise wie auf Anilin wirkt die *p*-Brom-*m*-nitrobenzoësäure auch auf dessen Homologe und Derivate ein.

Einwirkung auf *p*-Toluidin.

m-Nitro-*p*-toluidobenzoësäure.
 $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2)CO_2H$.

Gleiche Gewichtsmengen *p*-Toluidin und Bromnitrobenzoësäure werden langsam in einem Kolben zusammengeschmolzen. Bei stärkerem Erhitzen wird der Kolbeninhalt plötzlich fest und bildet eine rothe Krystallmasse. Der Schmelzpunkt der gereinigten Verbindung liegt bei 257°.

	Ber. für $C_{14}H_{12}N_2O_4$	Gefunden
N	10.29	10.41 pCt.

Die Verbindung entspricht in ihrem Verhalten ganz der Nitroanilidobenzoësäure.

Einwirkung auf *o*-Amidophenol.

m-Nitro-*p*-oxyanilidobenzoësäure.
 $HO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2)CO_2H$.

Gleiche Mengen Amidophenol und Bromnitrobenzoësäure werden mit etwas Alkohol im Einschlussrohr 7 Stunden auf 120° erhitzt; man verjagt den Alkohol, nimmt in Ammoniak auf und fällt mit einem Ueberschuss von Säure, um gleichzeitig nicht in Reaction gegangenes Amidophenol zu entfernen. Zur Reinigung empfiehlt es sich, den Körper mehrmals in Alkali aufzunehmen und mit Säuren zu fällen;

schliesslich löst man ihn in Alkohol und fällt mit Wasser. Er bildet braune kleine Nadeln, die bei 260—261° schmelzen. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

Ber. für $C_{13}H_{10}N_2O_4$	Gefunden
N 10.22	9.95 pCt.

Die Verbindung ist etwas in heissem Wasser löslich, gut in Alkohol, sehr leicht in Aceton, schwierig in Benzol, Chloroform und Ligroin.

584. Nicolaus Zelinsky und Marc Feldmann:
Ueber symmetrisches Diphenyltrimethylencyanid und sym-
metrische Diphenylglutarsäure.

(Eingegangen am 13. November.)

Es ist kürzlich¹⁾ von dem Einen von uns bewiesen, dass die symmetrische Dimethylglutarsäure in zwei isomeren Modificationen zu existiren vermag. Indem wir zur Erledigung der Frage über die Isomerie solcher gesättigten Verbindungen schritten, die auf Grund der Structurtheorie nur in einer Modification auftreten dürfen, wurden wir ganz natürlich zu der symmetrischen Diphenylglutarsäure geführt, die uns synthetisch darzustellen gelang.

Das Hauptziel dieser Abhandlung war, zu untersuchen, ob die Existenz von zwei isomeren symmetrischen Diphenylglutarsäuren möglich ist. Die von uns erhaltene Diphenylglutarsäure enthält, ihrer Synthese aus Methylenjodid und Benzylcyanid nach, zwei asymmetrische Kohlenstoffatome und sollte demgemäss vom Standpunkte der van't Hoff-Le Bel'schen Theorie wenigstens in zwei isomeren Modificationen erhalten werden. Bei der vorliegenden Untersuchung verwandten wir um so grössere Aufmerksamkeit, als es uns, auf Grund einiger theoretischen Ueberlegungen, die wir jetzt noch nicht darthun wollen, sehr wahrscheinlich war, dass, abgesehen von der vollständigen Analogie der Structur der symmetrischen Dimethylglutarsäuren und der Diphenylglutarsäure, die letztere gemäss ihrer Synthese aus Benzylcyanid und Methylenjodid doch nur in einer Modification existiren wird. Die weitere Aufklärung dieser Frage wird nächstens von uns untersucht; einstweilen erlauben wir uns, die folgenden bis jetzt erhaltenen experimentellen Ergebnisse mitzuthemen.

¹⁾ Journal d. Russ. chem. Gesellsch. XXI, 389. Siehe auch diese Berichte XXII, 2823.