

Schmelzpunkt in absoluten Temperaturgraden bedeutet und C eine Constante ist, die für alle Substanzen den gleichen Werth hat. Diese Verknüpfung der latenten Schmelzwärme mit der Valenz führt zu der folgenden Bestätigung von Traube's Resultaten.

Im Jahre 1870 stellte Guldberg (Compt. rend. 70, 1349) die folgende Beziehung fest zwischen dem Dampfdruck p' einer Lösung vom Schmelzpunkt T in absoluter Temperatur und dem Dampfdruck p des Lösungsmittels vom Schmelzpunkt T_0 :

$$\ln \frac{p}{p'} = \frac{e}{R} \frac{T_0 - T}{T_0 T},$$

wo R die Constante der Boyle-Gay Lussac'schen Gleichung ist. Nun lässt sich auf thermo-dynamischem Wege zeigen (Nernst, Theoretische Chemie S. 125), dass, wenn P der osmotische Druck einer Lösung ist, in welcher durch Hinwegnahme von dx Gramm des Lösungsmittels eine Volumänderung dv hervorgerufen wird, die Gleichung gilt:

$$P = \frac{dx}{dv} R T \ln \frac{p}{p'}.$$

Wenn wir diese Formel mit der von Guldberg combiniren, so erhalten wir:

$$\frac{P}{T_0 - T} \frac{dv}{dx} = \frac{e}{T_0} = C \Sigma V.$$

Hier ist nun dv/dx das Volumen, welches von einem Molekül des Lösungsmittels in der gegebenen Lösung eingenommen wird, also das Molecularvolum, und das Lösungsmittel oder derjenige Theil der Lösung, welcher sich beim Schmelzpunkt ausscheidet, ist bei nahezu concentrirten Lösungen, für welche die Traube'sche Beziehung Gültigkeit hat, das gelöste Salz. Also ist das Molecularvolum eines Salzes eine Function der Valenzen der das Molekül bildenden Atome.

40. Joh. Pinnow und E. Müller: Ueber die Reduction des *o*-Nitrobenzonitrils.

[Mittheilung aus dem II. chem. Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 10. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. J. Pinnow.)

Bei dem Versuche, aus *o*-Nitrobenzonitril durch Reduction mit Zinn und Salzsäure Amidobenzonitril darzustellen, wurde eine nur in geringer Menge auftretende Substanz beobachtet, die der weiteren Einwirkung des Reductionsmittels widerstand, in den gewöhnlichen Solventien sich nur schwer löste und bei 194—195° schmolz. Da nun verdünnte Salzsäure angewandt war, um nach Möglichkeit eine Verseifung der Cyangruppe zu vermeiden, so mochte die Substanz bei

Verwendung gelinde wirkender Reductionsmittel, z. B. Zinkstaub und verdünnter Essigsäure, in besserer, zur Untersuchung ausreichender Quantität zu erhalten sein. Doch sei zunächst hier Einiges über die Darstellung des Materials mitgetheilt.

Von den zahlreichen Vorschriften¹⁾ für die Gewinnung des *o*-Nitranilins schien bei der beträchtlichen Menge Substanz, deren wir bedurften, am geeignetsten die von Turner²⁾ ausgearbeitete Methode zu sein. Dieser sulfurirt Acetanilid mit rauchender Schwefelsäure von 20 pCt. Anhydrid, fügt nach der Nitrirung mit der berechneten Menge Salpetersäure ein bestimmtes Volumen Wasser zu und kocht zur Abspaltung der Sulfogruppe. Durch fractionirtes Fällern mit Wasser erhält er dann gleich ziemlich reines *o*-Nitranilin. Demgegenüber ist einzuwenden, dass es schon nicht leicht ist, eine rauchende Schwefelsäure von genau 20 pCt. Anhydrid herzustellen; ferner entsteht bei genauer Befolgung der Turner'schen Vorschrift nicht eine Schwefelsäure von 67—68 pCt. und dem Siedepunkte 161°, sondern der Siedepunkt liegt bei 141—142°, was einem Gehalte von 60 pCt. entspricht. Endlich wurde beim Zusatz des ersten halben Liters Wasser fast die ganze Menge gefällt. Recht gute Resultate erhielten wir hingegen mit der von Nietzki und Benckieser³⁾ gegebenen Vorschrift. Nur wurde die Nitrosulfanilsäure nicht isolirt, sondern nach Zusatz einer bestimmten Menge Wasser nach Turner's Vorgang, dass der Siedepunkt des Gemisches bei 168° lag, 1—2 Stunden gekocht, das *o*-Nitranilin mit Wasser und Lauge gefällt und mit überhitztem Wasserdampf übergetrieben.

Hierzu bedienten wir uns anfangs des von B. Jaffé⁴⁾ beschriebenen Apparates. Aber waren schon die übergetriebenen Mengen *o*-Nitranilin gering gemäss der geringen specifischen Wärme der Flammgase, so wurde auch hiervon noch der grösste Theil durch den Luftstrom trotz des vorgeschlagenen Wassers mitgerissen und der Pumpe zugeführt. Durch Einschaltung eines Filters liess sich zwar der letztere Uebelstand beseitigen; aber die Methode, die sich für Glycerin recht gut eignen mag, musste trotzdem durch die altbewährte ersetzt werden, bei welcher der Wasserdampf in einer Kupferrohrschlange überhitzt wird. Ueber ein Undichtwerden des Korkes, mit dem das Dampfleitungsrohr eingesetzt wird, können wir nicht klagen. Um ganz sicher zu gehen, kann man den Kork auch durch eine mehrfache Lage angefeuchteter Asbestpappe ersetzen. Zur

¹⁾ Diese Berichte 5, 114; 7, 1372; 11, 1155; 17, 262; 18, 296; 1493; 19, 1749; Jahresbericht 1866, 458. Ann. d. Chem. 174, 278; 208, 292; 221, 6. Diese Berichte 26, 266.

²⁾ Diese Berichte 25, 985.

³⁾ Diese Berichte 18, 295.

⁴⁾ Diese Berichte 26, 123.

Vermeidung eines doppelt durchbohrten Stopfens wurde ein Fractionirkolben benutzt, dessen Ansatzrohr zur Hälfte abgeschnitten und 5 cm von der Ansatzstelle im Winkel von 60° abwärts gebogen war; auch der Hals war 2 cm oberhalb der Ansatzstelle abgeschnitten, um das Dampfleitungsrohr besser einführen zu können.

Die zur Untersuchung nöthige Menge *o*-Nitrilanilin erhielten wir in unreinem Zustande von der Farbenfabrik Cassella & Co. in Frankfurt a. M., wofür wir selbiger zu bestem Danke verpflichtet sind. Durch Uebertreiben mit überhitztem Wasserdampf wurde hieraus sogleich ein völlig reines Product gewonnen.

Zur Darstellung des *o*-Nitrobenzonitrils bedienen wir uns der Sandmeyer'schen Vorschrift¹⁾ mit einigen Modificationen. 30 g feingepulvertes *o*-Nitrilanilin wurden in 41.9 g Salzsäure von 1.19 spec. Gewicht eingetragen und nach einigem Stehen auf ein Mal 300 ccm Wasser zugegeben. Die durch Dissociation des Chlorhydrats bewirkte feine Vertheilung der Base erleichtert die Diazotirung. Nachdem unter guter Kühlung und häufigem Schütteln 15 g Natriumnitrit langsam eingetragen sind, wird nach einstündigem Stehen die Masse in eine frisch bereitete, siedende Kupfercyanür-cyankaliumlösung eingegossen (54.6 g Kupfervitriol 61 g Cyankalium von 98 pCt., 330 ccm Wasser). Ein Rückflusskühler kam nicht zur Verwendung, da das *o*-Nitrobenzonitril nur schwer mit Wasserdämpfen flüchtig ist. Statt durch Sublimation (nach Sandmeyer's Vorschrift), wobei ein Aufschäumen und Verkohlen der Masse zu befürchten ist, wurde die Substanz durch Uebertreiben mit überhitztem Wasserdampf gereinigt. Doch muss man auch hier ein zu starkes Ueberhitzen des Kupferrohres und Trockenwerden der Substanz vermeiden. Erhalten wurden so aus 100 g *o*-Nitrilanilin bis 70 g aus Alkohol umkrystallisirtes *o*-Nitrobenzonitril.

Zur Charakterisirung des Nitrils wurde gelegentlich sein Amidoxim dargestellt. 5 g *o*-Nitrobenzonitril wurden in 150 ccm Alkohol gelöst und 8 Stunden mit einer Lösung von Hydroxylamin (2.4 g Hydroxylaminchlorhydrat in 5 ccm Wasser und 0.8 g Natrium in 20 ccm Alkohol) auf 100° erhitzt. Längeres Erhitzen, sowie Steigerung der Temperatur vermehren nicht die mangelhafte Ausbeute¹⁾. Die alkoholische Lösung wird nach dem Einengen auf ein Viertel stark abgekühlt, vom unveränderten Nitril abgesaugt, das Filtrat mit verdünnter Salzsäure versetzt, ausgeäthert, mit Soda alkalisch gemacht und wiederum ausgeäthert. Der Rückstand des letzteren Aetherauszuges wird zunächst aus Wasser umkrystallisirt. Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, Aether, heissem Wasser und

¹⁾ Diese Berichte 18, 1493. ²⁾ Vergl. J. Weise, diese Berichte 22, 2429.

Benzol. Aus letzterem krystallisirt er in fast farblosen Nadeln vom Schmp. 146° (unc.)

Analyse: Ber. für Nitrobenzenylamidoxim, $C_7H_7N_3O_3$.

Procente: C 46.41, H 3.87, N 23.21.

Gef. » » 46.41, » 3.98, » 23.16.

Reduction des *o*-Nitrobenzonitrils mit Zinkstaub und Essigsäure.

30 g *o*-Nitrobenzonitril wurden in 120 ccm Eisessig gelöst und in feinsten Vertheilung durch 900 ccm Wasser wieder abgeschieden. Hierzu werden bei etwa 30° (Kühlen!) unter stetem Schütteln 60 g Zinkstaub gegeben; unter 15° werden zu ungünstige Ausbeuten erhalten. Darauf wird auf einer Nutsche abgesaugt, gewaschen, getrocknet. Das Filtrat bezeichnen wir mit A, das mit Zinkstaub vermischte feste Reductionsproduct mit B.

Nachdem aus dem Filtrat das Zink durch Schwefelwasserstoff abgeschieden war, wurde die Lösung eingedampft und der Rückstand mit heissem Wasser aufgenommen; aus der von Schmierer abfiltrirten Lösung schieden sich beim Erkalten Blättchen aus, die durch Umkrystallisation aus Wasser unter Zuhilfenahme von Thierkohle gereinigt und weiss erhalten wurden; Schmelzpunkt 112—113°.

Nach der Analyse lag *o*-Amidobenzamid vor.

Berechnet für $C_7H_8N_2O$.

Procente: C 61.76, H 5.88, N 20.59.

Gef. » » 61.94, » 6.02, » 20.85.

In seinen Löslichkeitsverhältnissen stimmt es mit dem von Kolbe¹⁾ beschriebenen Körper (Schmelzpunkt 108°) überein.

Es hatte somit zugleich mit der Reduction der Nitrogruppe eine Verseifung der Cyangruppe stattgefunden. Essigsäure von 50 pCt. allein bewirkt gemäss einem besonderen Versuche dieselbe auch beim Kochen nicht.

Untersuchung der Masse B.

Die Masse B wurde mit Alkohol im Soxhlet extrahirt. Aus der alkoholischen Lösung schieden sich neben rothen Prismen feine gelbe Nadeln ab, die jedoch aus keinem Lösungsmittel durch fractionirte Krystallisation gut von einander zu trennen waren. Dagegen lösten sich nur letztere in heisser Salzsäure unter Salzbildung. Doch musste auf Grund analytischen Materials die Trennung in nachbeschriebener Weise ausgeführt werden, um einer Zersetzung der Substanz durch die Salzsäure vorzubeugen. Die aus der alkoholischen Lösung abgesaugte, getrocknete und gepulverte Masse wird mit Wasser aufgeköcht und tropfenweise Salzsäure zugefügt, bis fast nur noch

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. (2) 30, 475.

rothe Flocken in der Lösung schwimmen; das aus dem Filtrat beim Erkalten abgeschiedene Chlorhydrat wurde in Alkohol gelöst unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure (das Salz dissociirt leicht) und die Lösung in Kalilauge gegossen. Die Base schmilzt nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 221° (unc.). Die rothen Flocken gaben beim Auskochen mit verdünnter Salzsäure noch eine geringe Menge unreinen Chlorhydrats, so dass im Ganzen die Ausbeute etwa 13 g Base entsprach. Nach der Analyse kam dem Körper die Formel $C_{14}H_{10}N_4$ zu.

Berechnet für $C_{14}H_{10}N_4$.

Procente: C 71.79, H 4.27, N 23.93.
Gef. » » 71.99, » 4.39, » 24.30.

Die Substanz löst sich mässig in heissem Aceton, Alkohol, Benzol, Chloroform, Eisessig und Essigäther, schwer in den kalten Solventien; die Lösungen zeigen auch bei grosser Verdünnung gelbgrüne Fluorescenz.

Aus seiner Lösung in heisser verdünnter Salzsäure krystallisirt das Chlorhydrat in feinen gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 277° (unc.) aus.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{10}N_4HCl$:

Procente: HCl 13.50.
Gef. » » 13.75.

Zur Ermittlung der Constitution der Verbindung wurden folgende Versuche angestellt:

Behandlung der Base mit Essigsäureanhydrid und mit Benzoylchlorid.

1.6 g Base werden mit 5—6 g Essigsäureanhydrid 2 Stunden zum Sieden erhitzt, die Reaktionsmasse mit verdünnter Sodalösung behandelt, das Pulver abgesaugt, gewaschen und aus Amylalkohol umkrystallisirt. Die gelben Nadeln schmolzen bei 269 — 270° (unc.), waren wenig löslich in Aethylalkohol, Benzol, Essigäther, leicht in heissem Amylalkohol. Sie lösten sich auch in Alkalien und fielen auf Zusatz von Säuren wieder aus. Nach der Analyse war eine Acetylgruppe eingetreten.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_9N_4(C_2H_3O)$.

Procente: C 69.56, H 4.29, N 20.29.
Gef. » » 69.29, » 4.34, » 20.58.

Ein analoges Resultat lieferte die Einwirkung von Benzoylchlorid. 1 g Base wurde im Oelbade mit 1.5 g Benzoylchlorid bei 2 Stunden auf 180° erhitzt und die Reaktionsmasse in gleicher Weise wie beim Acetylproduct aufgearbeitet. Als Krystallisationsmittel diente Nitrobenzol, da in allen gewöhnlichen Solventien der Körper schwer oder gar nicht löslich ist. Der Schmelzpunkt der feinen hellgelben Nadeln liegt bei 255 — 256° (unc.).

Analyse: Ber. für $C_{14}H_9N_4(C_6H_5CO)$.

Procente: C 74.58, H 4.14, N 16.59.

Gef. » » 74.49, » 4.38, » 16.59.

Behandlung der Base mit Salzsäure.

7 g Hydrochlorat wurden mit 20—25 ccm Salzsäure von 1.19 specifischem Gewicht 6 Stunden auf 180° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres zeigte sich nur geringer Druck. Die Lösung wurde durch Wasser gefällt, die flockige Ausscheidung abgesaugt, in Alkali gelöst und nach dem Filtriren wieder durch Säuren gefällt. Dieser Körper krystallisirte aus Amylalkohol rein in hellgelben Prismen, die noch nicht bei 320° schmolzen, aber zu sublimiren begannen. In den gewöhnlichen Solventen ist die Substanz nicht oder doch sehr schwer löslich, Amylalkohol und Nitrobenzol lösen sie in der Hitze ziemlich leicht.

Gemäss der Analyse war eine Imidgruppe durch Sauerstoff oder eine Amidgruppe durch Hydroxyl ersetzt worden.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_9N_3O$.

Procente: C 71.53, H 3.83, N 17.86.

Gef. » » 71.23, » 3.86, » 18.04.

Im Röhreninhalt war denn auch Ammoniak in reichlicher Menge nachzuweisen. Für letztere Auffassung entschied, dass die Base die Isonitrilreaction gab. Auch erinnerte das Verseifungsproduct in seinem Verhalten sehr an die Phenole: mit Phosphorpentachlorid liess sich die Hydroxylgruppe nicht gut durch Chlor ersetzen; die Lösung des Körpers in Kali wurde durch Kohlensäure bereits gefällt. Aus ihrer Lösung in starken Säuren wird die Substanz durch Wasser wieder abgeschieden und zeigt somit nur noch schwach basischen Charakter. Ihre ammoniakalische Lösung wurde sowohl durch eine Lösung von Calciumchlorid wie auch Silbernitrat in Ammoniak körnig bzw. flockig gefällt. Doch nur die Analyse des Silbersalzes lieferte brauchbare Zahlen.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_9N_3OAg$.

Procente: Ag 31.58.

Gef. » » 30.93.

Das Silbersalz giebt beim Kochen mit Jodmethyl und Ausziehen des Rückstandes mit heissem Methylalkohol den Methyläther des Verseifungsproductes in hellgelben Nadeln vom Schmp. 214° (uncorr.).

Analyse: Ber. für $C_{14}H_9N_3OCH_3$.

Procente: C 72.29, H 4.42, N 16.83.

Gef. » » 72.54, » 4.60, » 16.86.

Der Aether ist leicht löslich in heissem Aethyl- und Methylalkohol, wenig in Benzol, Essigäther und Aceton. Er löst sich auch in verdünnten Säuren, zeigt also in Folge Absättigung der Hydroxylgruppe wieder stärker basischen Charakter.

Behandlung der Base mit Nitrit und Salzsäure.

Salpetrige Säure (Nitrit und Salzsäure) wirkt in der Kälte nur wenig ein. Daher wurden 3 g Base in 20 ccm Eisessig gelöst, 4.5 g Natriumnitrit hinzugefügt und gekocht. Der abgeschiedene rothe Körper wurde noch heiss abgesaugt und mit Eisessig gewaschen. In Alkalien löste sich derselbe mit blutrother Farbe und fiel mit Säuren, selbst Kohlensäure, in hellgelben Flocken wieder aus. Aus Nitrobenzol umkrystallisirt, bildet er gelbe Prismen, die noch nicht bei 320° schmelzen. In allen gewöhnlichen Solventien löst er sich schwer oder garnicht. Nach der Analyse kommt ihm die Formel $C_{14}H_8N_4O_3$ zu.

Analyse: Ber. Procente: C 60.00, H 2.86, N 20.00.
Gef. » » 60.03, » 3.01, » 20.20.

Die Amidogruppe ist durch Hydroxyl ersetzt worden und ausserdem in einen Benzolkern für Wasserstoff die Nitrogruppe eingetreten. Denn eine in ihrem Verhalten der eben beschriebenen gleiche Substanz wurde aus dem Verseifungsproduct gewonnen, wenn man dessen Lösung in Alkali mit Natriumnitrit versetzte und die Masse in Salzsäure goss. Auch so liess sich nur eine Nitrogruppe einführen.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_8N_4O_3$.
Procente: N 20.00.
Gef. » » 20.03.

Das gleiche Resultat lieferte die Nitrirung der Säure in concentrirter Schwefelsäure. Alle diese Producte waren weder durch Zinn oder Zink mit Salzsäure oder Eisessig oder mit Salzsäuregas gesättigtem Eisessig, noch durch Natrium zu reduciren.

Das Acetylderivat der Base gab mit Nitrit und Essigsäure die gleiche Verbindung.

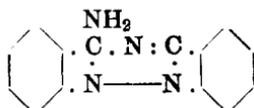
Analyse: Ber. für $C_{14}H_8N_4O_3$.
Procente: C 60.00, H 2.86, N 20.00.
Gef. » » 60.25, » 3.00, » 20.00.

Acetyl war abgespalten, obschon in essigsaurer Lösung gearbeitet wurde und dann die oben beschriebene Reaction eingetreten. Freilich entsteht bei diesem Versuche in geringer Menge eine wasserlösliche Substanz. Doch war dieselbe weder zum constanten Schmelzpunkt zu bringen, noch reichte ihre Quantität zur Analyse aus.

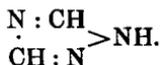
Aufstellung der Formel.

Da vom *o*-Nitrobenzonitril ausgegangen war, musste zufolge der Analyse der Base und ihres Chlorhydrates in ersterer die Gruppierung $o\text{-}\ddot{N}\cdot C_6H_4\cdot \ddot{C}\cdot \ddot{N}$ zweimal vorkommen. Ferner ist durch die Isocyanidreaction eine Amidogruppe nachgewiesen und können dann die übrigen Stickstoffatome nur tertiär gebunden sein, womit auch die Bildung eines Monoacetyl- und Benzoylderivates übereinstimmt. Der

Ersatz der Amidogruppe durch eine Hydroxylgruppe sowohl bei der Einwirkung von salpetriger Säure wie auch von Salzsäure weist selbiger eine ähnliche Stelle zu wie in den Säureamiden bzw. Amidinen; es muss also das Kohlenstoffatom, mit welchem die Amidogruppe verbunden ist, wenigstens noch einmal an Stickstoff haften. Die Phenolnatur des Verseifungsproductes ist oben bereits betont; sie spricht für eine Ringbildung. Für die Aufstellung der Formel ist ferner zu berücksichtigen, dass die Verbindung keine Cyangruppe enthält; wurde doch das Verseifungsproduct weder von starker Salzsäure oder 66 pCt. Schwefelsäure, noch von Natrium in absolut alkoholischer Lösung verändert. Allen diesen Erscheinungen trägt folgendes Gebilde Rechnung:



Der Körper leitet sich dann ab vom Pyrodiazol,



Eine Doppelbindung ist durch Hydrirung gelöst und zweimal zwei Wasserstoffatome durch die Phenylengruppe ersetzt; für ein Wasserstoffatom ist ausserdem die Amidogruppe eingetreten. Die Verbindung ist also zu bezeichnen Diphnylenamidopyrodiazolin, ihr Verseifungsproduct Diphnylenpyrodiazolinol und entsprechend die übrigen Körper. Ihre Entstehung lässt sich erklären aus vorhergehender Bildung von *o*-Hydrazobenzamid, welches dann unter Ringschliessung Wasser abgespalten hat. Die Möglichkeit einer theilweisen Verseifung der Cyangruppe bei der beschriebenen Reduction findet in dem Auftreten von *o*-Amidobenzamid unter den Reactionsproducten eine Stütze. Der Verknüpfung zwischen Kohlenstoffatom der Seitenkette und dem zu selbiger in *o*-Stellung befindlichen Stickstoff ist ein Analogon gegeben in der Beziehung von Anthranil zu Anthranilsäure und für die Leichtigkeit, mit welcher in derartigen *o*-Substitutionsproducten des Benzols die Seitenketten verknüpft werden, dafür wird das dritte Reactionsproduct noch ein Beispiel liefern. Hier sei noch erwähnt, dass vergeblich versucht wurde, die Wasserstoffatome der Amidogruppe durch Methyl zu ersetzen. Ausser Schmierem konnte selbst bei zehnstündigem Erhitzen der Base mit Methylalkohol und Jodmethyl im Wasserbade nur unveränderte Substanz nachgewiesen werden, wie dieses Verhalten zu Lösungsmitteln, Schmelzpunkt und Isonitrilreaction zeigten. Versuche, die eine Doppelbindung durch Natrium in absolutem Alkohol zu lösen, führten nur zu Schmierem.

Untersuchung des indifferenten Reductionsproductes.

Das durch gründliches Auskochen mit Salzsäure vom Diphenylenamidopyrodiazolin befreite rothe Pulver wird beim Umkrystallisiren aus Alkohol in feinen, rothen Nadeln vom Schmp. 194—195° (uncorr.) erhalten. Die von einer geringen Beimengung herrührende Färbung war durch Kochen mit Thierkohle nicht gut zu entfernen. Fast farblos wurde die Substanz nach anderer Methode erhalten. Es lag vor das *o*-Azoxybenzonitril.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_9N_4O$.

Procente: C 67.75, H 3.23, N 22.58.

Gef. » » 67.60, » 3.33, » 22.97.

Der Körper löst sich schwer in Aceton, Aether, Benzol und Essigäther, mässig in heissem Aethylalkohol und Eisessig, leicht in Amylalkohol; durch Zinn und Salzsäure wird er nicht verändert. Bei der Reduction des *o*-Nitrobenzonitrils mit Zinkstaub und verdünnter Essigsäure bildet er sich nur in geringer Menge: aus 30 g Nitrokörper nicht über 2 g. Zu seiner ausschliesslichen Darstellung wird daher *o*-Nitrobenzonitril mit der siebenfachen Menge Salzsäure von 2 pCt. zum Sieden erhitzt und allmählich granulirtes Zinn (3 Atome auf 2 Mol. Nitril) eingetragen. Nach einigem Kochen wird mit Salzsäure bis zur Lösung des Zinns erhitzt und das Pulver aus Amylalkohol umkrystallisirt. Ausbeute: 3.7 g Azoxykörper aus 8.3 g Nitronitril = 53 pCt. der Theorie.

o-Azoxybenzonitril und Salzsäure.

o-Azoxybenzonitril wurde mit der dreifachen Menge Salzsäure von 1.19 spec. Gewicht einige Stunden auf 180—190° erhitzt. Druck war beim Oeffnen der Röhre fast nicht vorhanden. Der Azoxykörper war mit Ausnahme einiger Schmierer in Lösung gegangen, die durch Wasser gefällt wurde. Durch Kalilauge trat Lösung ein, während starker Ammoniakgeruch sich bemerkbar machte. Es wurde abfiltrirt von Schmierer, mit Kohlensäure gefällt und der Niederschlag aus Nitrobenzol umkrystallisirt, da er in allen anderen Solventien unlöslich ist. Er bildet hellbraune Prismen, die noch nicht bei 320° schmolzen: das *o*-Azoxybenzimid.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_9N_3O_3$.

Procente: C 62.92, H 3.33, N 15.74.

Gef. » » 63.25, » 3.52, » 16.12, 16.24.

o-Azoxybenzoësäure war in der vom Kohlensäureniederschlage abfiltrirten Flüssigkeit nicht nachzuweisen. Die Bildung des Imids aus dem zunächst — wie angenommen werden muss — entstandenen *o*-Azoxybenzamid zeugt wiederum von der Neigung der *o*-Substitutionsproducte des Benzols zum Ringschliessen.

o-Nitrobenzonitril und methylalkoholisches Natron.

Vor Auffindung der eben beschriebenen Methode der Darstellung des Azoxybenzonitrils wurde versucht, auf gleiche Weise zu demselben zu gelangen, wie Azoxybenzol aus Nitrobenzol gewonnen wird, d. h. mit Hilfe methylalkoholischen Natrons. 10 g *o*-Nitrobenzonitril wurden mit einer Lösung von 10 g Natron in 100 g Methylalkohol 5—6 Stunden gekocht; nach dem Verjagen des Methylalkohols wurde die Masse mit Zurücklassung einiger Schmierer in verdünnter Essigsäure gelöst; Azoxybenzonitril war also nicht entstanden. Mit Ammoniak wurde aus der filtrirten Lösung ein Körper gefällt, der nach einigem Stehen abgesaugt und aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle mehrmals umkrystallisirt wurde. Die weissen Blättchen schmelzen bei 128—129°. Die Analyse weist hin auf die Formel $C_8H_9NO_2$:

Ber. Procente: C 63.57, H 5.97, N 9.27.
 Gef. » » 63.09, » 6.03, » 9.76.

Eine Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult in Naphtalin bestätigte die einfache Formel.

Ber. für $C_8H_9NO_2$: 151, Gef. 185.

Der Körper gab schwach, doch unverkennbar die Hofmannsche Isonitrilreaction. Andererseits entwickelt er aber nur mit starkem alkoholischen Kali und selbst dann nur schwierig Ammoniak. Er muss demnach die Gruppe $CONH_2$ enthalten, und die Nitrogruppe ist, wie zumal von Lobry de Bruyn¹⁾ wiederholt beobachtet, durch Methoxyl ersetzt worden. Dass Methylsalicylsäureamid vorliegt, wurde auch synthetisch bewiesen.

9.3 g Methylsalicylsäure wurden mit 17 g Phosphorpentachlorid nach eingetretener Reaction noch kurze Zeit erhitzt. Beim Erkalten schieden sich Prismen aus, die ebenso wie die Flüssigkeit beim Fractioniren in Phosphoroxychlorid und Methylsalicylsäurechlorid zerlegt wurden und wahrscheinlich die Componenten in äquimolecularen Mengen enthalten. Das Methylsalicylsäurechlorid siedet bei 254° (uncorr.) unter 760 mm Druck und wurde auch bei —15° nicht fest.

Analyse: Ber. für $C_7H_7O_2Cl$.

Procente: Cl 20.82.
 Gef. » » 20.50.

Mit Ammoniumcarbonat wurde in üblicher Weise Methylsalicylsäureamid vom Schmp. 128—129° erhalten.

An Intensität ist die Isonitrilreaction des Methylsalicylsäureamids nicht entfernt derjenigen primärer Amine zu vergleichen, doch möchte sie eine allgemeine Reaction primärer aromatischer Säureamide sein, weil diese gegen Alkalien recht beständig sind, wie

¹⁾ Rec. trav. chim. 2, 210, 236; 9, 184, 210.

neuerdings auch O. Fischer und H. Schmidt¹⁾ am *o*-Benzylbenzamid beobachteten. Geprüft wurde in dieser Hinsicht noch das Benzamid. Auch die Reagentien waren auf Reinheit geprüft und die Amide wiederholt umkrystallisirt worden. Und sollte selbst für die aus den Chloriden dargestellten Amide die Erklärung gelten, dieselben seien mit methylirtem Product in Folge Verwendung etwa unreinen Ammoniumcarbonats gemengt und werde aus diesen Methylamin abgespalten: für das aus *o*-Nitrobenzonnitril entstandene Methylsalicylsäureamid wäre dieser Einwand nicht stichhaltig.

o-Nitrobenzonnitril mit Zinn und Salzsäure.

Zur Darstellung des *o*-Amidobenzonnitrils werden 26 g *o*-Nitrobenzonnitril mit 120 ccm Salzsäure und 55 g Zinn (gran.) bei mittlerer Temperatur reducirt. Nach dem Fällen des Zinns aus der auf 1 L. verdünnten Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff wird alkalisch gemacht, mehrfach ausgeäthert und die ätherischen Ausschüttelungen mit Wasser gewaschen, zur Befreiung von dem bei dieser Reaction in beträchtlicher Menge sich bildenden Amidobenzamid. Beim Fractioniren des mit Kali getrockneten Nitrils wurden 5.7 g einer farblosen, bei 264—266° (uncorr.) unter 760 mm Druck siedenden Flüssigkeit erhalten, die alsbald zu derben Krystallen erstarrte. Nach gutem Abpressen schmolzen diese bei 46—47°.

Analyse: Ber. für $C_7H_6N_2$.

Procente: C 71.18, H 5.08, N 23.72.

Gef. » » 71.52, » 5.38, » 23.65.

Das *o*-Amidobenzonnitril ist sehr leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform, Essigäther, mässig löslich in heissem Wasser und Ligroïn, schwer in den beiden letzten kalten Solventien. Aus seiner Lösung in Säuren wird es durch Alkalien schwierig wieder abgeschieden. Aus Ligroïn krystallisirt es in lanzettförmigen, völlig weissen Krystallen; doch färben sich diese an der Luft bald gelb und zeigen sich kleine schwarze Punkte in der Masse. Sein in schönen Tafeln krystallisirendes Chlorhydrat ist hingegen beständig.

Analyse: Ber. für $C_7H_6N_2, HCl$.

Procente: HCl 23.62.

Gef. » » 23.82.

Dasselbe löst sich leicht in heissem, mässig in kaltem Wasser und neigt zum Dissociiren. Da das Chlorhydrat des *o*-Amidobenzamids in Wasser leicht löslich ist, so möchte es sich in Zukunft empfehlen, die Trennung hierauf zu begründen.

Baerthlein²⁾ will das *o*-Amidobenzonnitril bei der Reduction des Nitronitrils mit Zinn und mit Salzsäuregas gesättigtem Eisessig in

¹⁾ Diese Berichte 27, 2789.

²⁾ Diese Berichte 10, 1713.

gelben, bei 103° schmelzenden Krystallen erhalten haben. Bei der Wiederholung dieses Versuches zur Aufklärung der Widersprüche mit unseren Resultaten schied sich aus Eisessiglösung das Zinnchlorürdoppelsalz des *o*-Amidobenzamids aus.

Analyse: Ber. für $C_7H_8N_2O, HCl, SnCl_2$.

Procente: Sn 32.64.

Gef. » » 32.92.

Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 174° (uncorr.). Das gleiche Product wurde aus *o*-Amidobenzamid, Salzsäure und Zinnchlorür erhalten. Aus der vom Doppelsalz abgesaugten Flüssigkeit wurde *o*-Amidobenzonitril isolirt. Hiernach liegt es nahe, dass Baerthlein ein Gemenge beider Körper analysirt hat.

41. Heinrich Wolff: Ueber Dextrosebenzhydrazid.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 28. Januar von A. Herzfeld.)

Vor einiger Zeit hatten Herzfeld und ich und später ich allein ¹⁾ über die Verbindung von Dextrose und Amidoguanidin berichtet, und inzwischen habe ich auch die Verbindungen des Amidoguanidins mit Galactose und Milchzucker dargestellt, über welche ich demnächst ausführlich berichten werde. Obwohl diese Verbindungen sehr schön krystallisiren, so sind sie doch sehr löslich in Wasser und nicht besonders geeignet, den bei Beginn dieser Arbeit angestrebten Zweck zu erfüllen, nämlich die Aldosen von anderen Zuckern zu trennen. Nun kann man das Amidoguanidin auch als Hydrazin auffassen, in welchem ein Wasserstoffatom des Diamids durch den Guanidincomplex ersetzt ist, also als Guanidinhydrazin. Es erschien daher wahrscheinlich, dass auch die Hydrazide, in denen ein Wasserstoffatom des Hydrazins durch einen Säurerest substituirt ist, gegen die Aldosen reagiren würden, um so mehr, als ja das Phenylhydrazin ebenfalls reagirt.

Die erste Verbindung dieser Art wurde auf Herzfeld's Veranlassung dargestellt von Radenhausen ²⁾, das Arabinosenitrobenzhydrazid, während ich das Dextrosebenzolsulfonhydrazid und das Dextrosebenzhydrazid dargestellt habe.

Das Benzhydrazid ist zuerst dargestellt von G. Struve ³⁾, einem Schüler von Curtius.

¹⁾ Diese Berichte 27, S. 971.

²⁾ Zeitschr. des Vereins f. d. Rübenzuckerindustrie 1894, S. 768.

³⁾ Inauguraldissertation, Kiel 1891 und Journ. f. prakt. Chemie Bd. 50, 295.