Ueber die Zusammensetzung des Nitrobenzids und Sulfobenzids;

von

E. Mitscherlich.

1) Das Nitrobenzid.

Reine ziemlich concentrirte Salpetersäure wirkt so wenig auf das Benzin ein, daß man es damit destilliren kann, ohne daß es verändert wird. Mit rauchender Salpetersäure dagegen erwärmt, findet eine Einwirkung unter Wärmeentwicklung statt, weswegen man auch das Benzin nur in kleiner Menge zu der erwärmten Salpetersäure hinzusetzen darf; die entstandene Verbindung löst sich in der warmen Salpetersäure vollständig auf, scheidet sich aber beim Erkalten zum Theil wieder daraus ab, indem sie, da sie leichter als die Salpetersäure ist, sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit ansammelt. Verdünnt man die Säure mit Wasser, so sinkt die Verbindung zu Boden, da sie schwerer als Wasser ist. Durch Auswaschen mit Wasser und durch Destilliren kann man sie leicht vollkommen rein erhalten. Sie bildet eine etwas gelblich gefärbte Flüssigkeit von intensiv süßem Geschmack und einem eigenthümlichen Geruch, welcher zwischen dem des Bittermandelöls und des Zimmtöls liegt; bei 15° beträgt ihr specifisches Gewicht 1,209, sie kocht bei 213° und destillirt unverändert über. Bei 3° wird sie fest, indem krystallinische Nadeln die flüssige Masse durchziehen; mit dieser Substanz kann man Salpetersäure destilliren, ohne daß sie sich verändert. Mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt, destillirt sie, wenn die Temperatur hoch genug ist, unverändert über; mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, wird sie, unter Entwicklung von schwefliger Säure und unter starker Färbung der Flüssigkeit, zerlegt. Chlor und Brom durch die Flüssigkeit

geleitet, wirken nicht darauf; wird jedoch Chlor mit dem Dampfe der Substanz durch ein heißes Rohr geleitet, so findet eine Zersetzung statt, indem sie Chlorwasserstoffsäure bildet. Mit Kalium erwärmt, detonirt sie so heftig, daß die Gefäße zersprengt werden; eine wässrige Kalialösung wirkt wenig darauf ein, Kali in Alkohol aufgelöst zersetzt sie bei der gewöhnlichen Temperatur nicht, damit gekocht färbt sich die Auflösung intensiv roth. Destillirt man die rothe Auflösung, so erhält man eine rothe Substanz, welche bei der gewöhnlichen Temperatur fest ist; ich werde späterhin darauf zurückkommen. Ammoniak wirkt nicht darauf.

Sie ist in Wasser fast ganz unlöslich, in Alkohol und Aether in jedem Verhältniß; in concentrirten Säuren, z. B. Salpetersäure und Schwefelsäure, ist sie leicht löslich, bei erhöhter Temperatur mehr als bei niedriger.

0,273 Grm. der Verbindung mit Kupferoxyd verbrannt, gab 0,574 Kohlensäure, worin 0,1593 Kohle, und 0,1015 Wasser, worin 0,0126 Wasserstoff enthalten sind; darnach ist in 100 Theilen der Verbindung 58,36 Kohlenstoff und 4,123 Wasserstoff enthalten.

0,4375 Grm. mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 1,037 Kohlensäure, worin 0,287 Kohlenstoff, und 0,1775 Wasser, worin 0,0197 Wasserstoff enthalten ist; darnach ist in 100 Theilen der Verbindung 58,70 Kohlenstoff und 4,04 Wasserstoff enthalten.

0,317 Grm. der Verbindung gaben 28 C. C. Stickstoff bei 760 Millim. corr. Barometerstand und 15° Temperatur, darnach enthält die Verbindung 10,6 Proc. Stickstoff. Bei einem zweiten Versuch gaben 0,2505 der Verbindung 25 C. C. Stickstoffgas von 20° $\frac{1}{2}$ und 762,6 Millim. corr. Barometerstand; darnach enthält die Verbindung 11,8 Proc. Stickstoff. Die Substanz wurde bei diesem Versuch mit Kupferoxyd nach der gewöhnlichen Weise verbrannt, nachdem vor dem Zer-

springen der Kugel, welche die Verbindung enthielt, die Luft aus dem Verbrennungsrohr durch Kohlensäure, welche durch Glühen von kohlensaurem Bleioxyd entwickelt wurde, ausgetrieben war; nach dem Verbrennen wurde alles Stickstoffgas, welches noch in dem Rohr zurückgeblieben war, wiederum durch Glühen einer anderen Menge von kohlensaurem Bleioxyd ausgetrieben. Diese Methode, welche von Dumas angegeben worden ist, scheint mir für diese Bestimmungen ein sehr genaues Resultat zu geben.

Nach dem Mittel dieser Versuche besteht daher die Verbindung, da das Fehlende Sauerstoff ist, in 100 Theilen aus:

58,53 Sauerstoff

4,08 Wasserstoff

11,20 Stickstoff

25,99 Sauerstoff.

Diese Zusammensetzung kommt folgender Zusammensetzung so nahe, daß man keine andere für richtiger ansehen darf, nach der nämlich die Verbindung besteht aus:

58,92 Kohlenstoff = 12 Maafs Kohlenstoffgas

4,008 Wasserstoff = 10 - Wasserstoffgas

11,37 Stickstoff = 2 - Stickstoffgas

25,69 Sauerstoff = 4 - Sauerstoffgas.

Die Bestimmung des specifischen Gewichts der Substanz im gasförmigen Zustand gab folgendes Resultat:

Corrig. Barometerstand beim Zuschmelzen 755^{mm},3

Corrig. Thermometerstand des Metallbades 251°

Das Rohr mit dem Gase gefüllt wog 47,258 Grm.

Das Rohr mit trockner Luft von 10° und

755^{mm},3

46,880

Das Rohr mit Wasser von 15° gefüllt wog 272,0 Grm.

An Luft von 15° war zurückgeblieben 1,3 C. C.

Specifisches Gewicht des Gases = 4,40.

Zwei andere Versuche, bei welchen ein großer Ueber-

schufts der Substanz genommen und die zurückgebliebene Luft nicht bestimmt wurde, gaben 4,35 und 4,38. Da das specifische Gewicht stets etwas höher ausfällt, weil die Temperatur im Rohr etwas niedriger ist, als die des Metallbades, so ist

$$\begin{array}{rcl}
 3 \text{ Maafs Kohlenstoffgas} & = & 2,5314 \\
 1 \text{ Maafs Nitrobenzidgas} = 2 \frac{1}{2} & - & \text{Wasserstoffgas} = 0,1720 \\
 & & \frac{1}{2} & - & \text{Stickstoffgas} = 0,488 \\
 & & 1 & - & \text{Sauerstoffgas} = 1,1026 \\
 & & & & \hline
 & & & & 4,2940
 \end{array}$$

Da nun ein Maafs Salpetersäure sehr wahrscheinlich aus $\frac{1}{2}$ Maafs Stickstoffgas und $1 \frac{1}{4}$ Maafs Sauerstoffgas besteh so hat sich also ein Maafs Salpetersäuregas mit einem Maafs Benzin zu einem Maafs Nitrobenzidgas verbunden, indem $\frac{1}{2}$ Maafs Wasserstoffgas und $\frac{1}{4}$ Maafs Sauerstoffgas aus der Verbindung sich ausgeschieden haben.

2) Das Sulfobenzid.

Setzt man zu Nordhäuser Vitriolöl so lange in kleinen Mengen Benzin hinzu, bis beim Umschütteln nichts mehr davon aufgelöst wird, so sondert sich, wenn man die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, mit etwas Benzin, welches im Ueberschuß zugesetzt war, eine krystallinische Substanz in so geringer Menge aus, daß sie kaum 1 bis 2 Procent vom angewandten Benzin beträgt. Mit kohlensaurer Baryterde gesättigt und durch schwefelsaures Kupferoxyd zerlegt, krystallisiren aus der so erhaltenen Flüssigkeit, wenn man sie vollständig verdampfen läßt, Krystalle von einer Verbindung von Kupferoxyd mit der Säure des löslichen Barytsalzes heraus, benzinschwefelsaures Kupferoxyd nämlich. Setzt man dagegen Benzin zu wasserfreier Schwefelsäure hinzu, so erhält man, ohne daß im Mindesten eine Zersetzung des Benzins erfolgt, sich folglich keine Spur von schweflichter Säure

zeigt, eine zähe Flüssigkeit, welche in wenig Wasser sich vollkommen auflöst, aus der aber, wenn sie mit viel Wasser versetzt wird, sich die krystallinische Substanz in größerer Menge aussondert, so daß man vom angewandten Benzin an 5 bis 6 Proc. von dieser Substanz erhält. Sättigt man die Säure mit Baryt und zersetzt das lösliche Barytsalz mit schwefelsaurem Kupferoxyd, so krystallisirt beim Abdampfen des Kupfersalzes zuweilen nichts, zuweilen nur ein Theil heraus, der das gewöhnliche benzinschwefelsaure Kupferoxyd ist; ein anderer Theil, und zwar die größere Menge, scheidet sich als unkrystallinisches Pulver beim Eintrocknen der Auflösung ab. Da man ein ähnliches Salz erhält, wenn man die krystallinische Substanz mit erwärmter concentrirter Schwefelsäure behandelt, so halte ich es für wahrscheinlich, daß die nicht krystallisirte Kupfersalz eine Säure enthält, welche sich durch Einwirkung der Schwefelsäure auf die krystallinische Substanz bildet. In einer Notiz, welche ich bald über die Zusammensetzung dieser Säure bekannt machen werde, werde ich auf dieses Salz wieder zurückkommen.

Die krystallinische Substanz, welche nur sehr wenig in Wasser löslich ist, kann man durch Auswaschen mit Wasser von der anhängenden Säure vollständig reinigen; um sie ganz rein zu erhalten, löst man sie auf in Aether, filtrirt die Auflösung und läßt sie krystallisiren, die Krystalle destillirt man.

Man kann diese Verbindung, welche in Aether und Alkohol löslich ist, durch Verdampfen dieser Auflösungen, in bestimmaren Krystallen erhalten. Sie schmilzt bei 100° zu einer durchsichtigen farblosen Flüssigkeit und kocht bei einer Temperatur, welche zwischen dem Kochpunkt des Quecksilbers und Schwefels liegt; sie ist farblos und geruchlos. In Alkalien ist sie unlöslich, in Säuren löst sie sich auf und wird durch Wasser daraus gefällt; mit Schwefelsäure erhitzt,

verbindet sie sich damit zu einer eigenthümlichen Säure, welche sich mit der Baryterde zu einem löslichen Salze verbindet; von den übrigen Säuren wird sie nicht verändert. Mit Salpeter oder mit chlorsaurem Kali gemengt und erhitzt, läßt sie sich ohne Zersetzen abdestilliren: in stark erhitzten schmelzenden Salpeter, oder in chlorsaures Kali, welches so stark erhitzt worden ist, daß es sich zersetzt, geschüttet zerlegt sie sich mit Detonation. Chlor oder Brom wirken bei gewöhnlicher Temperatur nicht darauf, erhitzt man aber die Substanz bis sie anfängt zu kochen, so wird sie durch Chlor und auch durch Brom zerlegt, indem sich Chlorbenzin, worauf ich später zurückkommen werde, bildet. Nach vielen vergeblichen Versuchen, bei denen ich diese Substanz über Kupferoxyd, über Gemenge von chlorsaurem Kali mit Chlorkalium oder kohlensaurem Kali leitete, gelang es mir vermittelst dieser Zersetzung, den Schwefel- und Sauerstoffgehalt derselben genau zu bestimmen. Den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt bestimmte ich durch Verbrennen mit Kupferoxyd nach der gewöhnlichen Weise.

0,335 Grm. der Substanz gaben 0,801 Grm. Kohlensäure, worin 0,2217 Grm. Kohle, und 0,1375 Grm. Wasser, worin 0,01525 Wasserstoff enthalten sind.

0,295 Grm. durch Chlor zersetzt, gaben, indem die Producte in Ammoniak geleitet wurden und mit Ammoniak abgespült worden, 0,304 schwefelsauren Baryt, worin 0,1045 Schwefelsäure enthalten sind.

Hundert Theile der Substanz gaben also:

66,18	Kohlenstoff
4,552	Wasserstoff
35,42	Schwefelsäure
<hr/>	
106,152	

Der Ueberschuß bei der Analyse und das Verhältniß des Kohlenstoffs zum Wasserstoff zeigt hinreichend, daß die

Verbindung auf folgende Weise zusammengesetzt ist, nämlich aus:

66,42 Kohlenstoff = 12 C

4,52 Wasserstoff = 10 H

14,57 Schwefel = S

14,49 Sauerstoff = 2 O.

Beide Verbindungen haben sich daher gebildet, indem Salpetersäure und Schwefelsäure sich zu einer neutralen Verbindung mit dem Benzin vereinigt, und indem aus der Verbindung 2 Maafs Wasserstoff und 1 Maafs Sauerstoff sich als Wasser ausgeschieden haben. Dieses ist unstreitig der Grund, weswegen diese Verbindung so innig ist, daß man durch die gewöhnlichen Mittel, wodurch man Säuren auszutreiben pflegt, diese Verbindungen nicht zerlegen kann. Sie sind ein entscheidendes Beispiel dieser Art, und lassen einen directen Schluß auf die Zusammensetzung einer großen Anzahl von organischen Verbindungen zu. Da diese Substanzen den Amiden am nächsten stehen, so schlage ich für die erstere den Namen Nitrobenzid, für die zweite den Namen Sulfobenzid vor. Auf ähnliche Weise kann man die Verbindung, welche man durch Destillation des festen Chlornaphthalin, wobei Chlor und Wasserstoff weggehen, Chlornaphthalid nennen.

(Poggend. Annalen Bd. XXXI. S. 625.)

Ueber das Stickstoffbenzid; von *Demselben*.

Wenn Nitrobenzid ($= 12\text{C } 10\text{H } 2\text{N } 4\text{O}$) mit Kalkerde destillirt wird, so wird nur ein höchst unbedeutender Theil davon zersetzt; eine wässerige Kalialösung wirkt gleichfalls nur wenig darauf ein, löst man das Kali in Alkohol auf und