berücksichtigt, wie Kemp seinen Schleimstoff darstellte. Derselbe mußte jedenfalls eine Mischung von Schleim und Epitelien, vielleicht auch Eiweiß, auf diese Weise erhalten. Daraus möchte wohl der um 2 pC. größere Stickstoffgehalt seiner Analysen zu erklären seyn. Der Wasserstoff ist von demselben zu 7,6 bis 7,9, jedenfalls zu groß gefunden worden. Im Kohlenstoffgehalte stimmen unsere beiderseitigen Analysen überein.

Ueber das Nitranilin, ein neues Zersetzungsproduct des Dinitrobenzols;

von Dr. J. S. Muspratt und Dr. A. W. Hofmann.

(Gelesen vor der »London chemical society« im December 1845.)

Eine große Reihe von Untersuchungen hat gezeigt, daß sich die Einwirkung der Salpetersäure auf organische Körper vorzugsweise in zwei Formen darstellt. Diese Einwirkung besteht einmal in einer einfachen Abgabe von Sauerstoff, unter dessen Einfluß sich die behandelte organische Materie in mannichfaltiger Weise zu neuen Verbindungen gestaltet.

Aller Stickstoff der Salpetersäure wird hierbei in der Form niedrigerer Oxydationsstufen, als Stickstoffoxyd oder salpetrige Säure eliminiert. Durch geeignete Behandlung mit mäßig concentrirter Salpetersäure verwandelt sich der *Indigo* in *Isatin*, dessen Zusammensetzung sich von der des Indigo's nur durch 2 Aeq. Sauerstoff unterscheidet, welche dasselbe mehr enthält.

Zimmtsäure geht in *Benzoylwasserstoff* über, indem neben gleichzeitiger Wasserbildung der Kohlenstoffüberschuß der erste-

ren durch den Sauerstoff der Salpetersäure in Form von Kohlensäure ausgeschieden wird; eine weitere Zufuhr von Sauerstoff aus der Salpetersäure verwandelt das *Bittermandelöl* in *Benzoësäure*. In allen diesen Fällen ist die Einwirkung der Salpetersäure in keiner Weise von der anderer Oxydationsmittel, Chromsäure, Braunstein und Schwefelsäure u. s. w. verschieden. — Eben so häufig aber nimmt die Einwirkung dieser Säure auf organische Materialien eine complicirtere Form an; sie beschränkt sich nicht lediglich auf eine Sauerstoffzufuhr, sondern neben diesem Elemente tritt gleichzeitig auch Stickstoff in die neugebildete Verbindung über.

Indigo längere Zeit mit concentrirter Salpetersäure behandelt, durchläuft eine ganze Reihe von Metamorphosen, und das letzte Product, welches sich hierbei bildet, die *Pikrinsalpetersäure* (*Kohlenstickstoffsäure*) enthält auf dieselbe Quantität Kohlenstoff eine viel gröfsere Stickstoffmenge, als der Indigo ursprünglich enthalten hatte.

Zimmtsäure, *Benzoylwasserstoff* und *Benzoësäure*, sämmtlich stickstofffrei, liefern als Endproduct der Einwirkung von Salpetersäure eine stickstoffhaltige Säure, welche unter dem Namen *Benzoësalpetersäure* (*Nitrobenzinsäure*) bekannt ist.

Eine grofse Anzahl der auf dem bezeichneten Wege gebildeten stickstoffhaltigen Producte besitzt die Eigenschaften von Säuren. Neben den oben genannten liefsen sich die *Zimmtsalpetersäure*, die *Salicylsalpetersäure* (*Nitrosalicylsäure*, *Anilsäure*) und eine grofse Menge anderer ähnlicher anführen. Viele Chemiker haben deshwegen in diesen Körpern geradezu die Gegenwart von Salpetersäure angenommen.

Berzelius betrachtet die *Kohlenstickstoffsäure* als eine copulirte Verbindung von Salpetersäurehydrat mit einem salzartigen Körper, in welchem ein anderes Salpetersäureäquivalent mit einem organischen Oxyde von der Formel :

vereinigt ist. Die Pikrinsalpetersäure wäre demnach eine copulirte Säure von ähnlicher Constitution, wie die Weinschwefelsäure (saures schwefelsaures Aethyloxyd) und würde durch folgende Formel repräsentirt werden :

Auch in den übrigen Säuren dieser Art, welche nur ein Aequivalent Stickstoff enthalten, nimmt Berzelius die Gegenwart von Salpetersäure an. Nach seiner Ansicht würden *Benzoësalpetersäure* und *Salicylsalpetersäure* durch folgende Formeln ausgedrückt :

Directe Beweise für diese Ansicht lassen sich keine anführen; in der That glauben auch einige Chemiker, daß der Stickstoff in diesen Verbindungen nicht als Salpetersäure, sondern vielmehr als salpetrige Säure enthalten ist. Nach Mulder's Ansicht z. B. ist die Nitrobenzinsäure benzoësalpetrige Säure und ihre Constitution wird durch die Formel :

ausgedrückt.

Nicht immer indessen sind die Verbindungen, welche aus organischen Substanzen durch gleichzeitige Aufnahme von Stickstoff und Sauerstoff aus der Salpetersäure gebildet werden, saurer Natur; eine große Klasse von Körpern liefert unter diesen Umständen Producte, in welchen die sauren Eigenschaften der Salpetersäure vollkommen verschwunden sind. Hierher gehören eine Menge organischer Verbindungen, welche nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen. Wenn Benzol mit rauchender Salpetersäure zusammengebracht wird, so vereinigen sich beide Körper unter Ausscheidung von Wasser zu einer völlig indifferenten Verbindung dem von Mitscherlich ent-

deckten *Nitrobenzid*. Aehnlich verhält sich *Naphtalin*, *Toluol* und eine große Anzahl anderer Kohlenwasserstoffe.

In welcher Form ist der Stickstoff in diesen Körpern, z. B. im *Nitrobenzid*, enthalten? Die vollkommene Neutralität dieses Körpers, sein ätherischer Geschmack und Geruch gaben Veranlassung, die Elemente in demselben in ähnlicher Weise geordnet anzunehmen, wie in den zusammengesetzten Aetherarten. Das *Nitrobenzid* wäre dieser Annahme zu Folge die Verbindung eines organischen Oxydes mit salpetriger Säure, ganz ähnlich dem *salpetrigsauren Aethyloxyd*.

Salpetrigsaures Aethyloxyd $C_4 H_5 O, NO_2$ Salpeteräther

Salpetrigsaures Benzidoxyd $C_{12} H_5 O, NO_2$ Nitrobenzid.

Diese Anschauungsweise, welche auf den ersten Blick sehr einleuchtend erscheint, verliert bei genauerer Betrachtung einen großen Theil ihrer Wahrscheinlichkeit.

Ganz abgesehen davon, daß das Benzidoxyd eine rein hypothetische Verbindung ist, während wir das Aethyloxyd im freien Zustande kennen, ist auch das Verhalten beider Körper gegen Kali hinreichend, eine totale Verschiedenheit ihrer Constitution zu bezeichnen. Das salpetrigsaure Aethyloxyd wird, wie alle übrigen zusammengesetzten Aetherarten, durch Kali zerlegt; es bildet sich salpetrigsaures Kali und Alkohol (Liebig). Aus dem *Nitrobenzid* gelingt es nicht, durch ähnliche Behandlung wieder eine Säure des Stickstoffes zu erhalten. Eine wässerige Kalilösung läßt das *Nitrobenzid* vollkommen unverändert, und bei der Einwirkung von Kali, in Alkohol gelöst, oxydirt sich letzterer auf Kosten des *Nitrobenzids*, und neben Oxalsäure und Anilin wird *Azobenid*, d. i. Nitrobenzid, welches seinen Sauerstoff verloren hat, gebildet *).

*) Ann. der Chemio und Pharm. Bd. LIV.

Man sieht, hier ist jede Analogie zwischen salpetrigsaurem Aethyloxyd und Nitrobenzid verschwunden.

Das Nitrobenzid erleidet noch eine andere Veränderung, welche sich ebenfalls mit der Benzidtheorie in keinerlei Weise in Einklang bringen läßt. Nach den Versuchen von Deville *) geht dieser Körper durch längere Behandlung mit rauchender Salpetersäure in eine krystallinische Substanz über, welcher er den Namen *Binitrobenzid* gegeben hat. Dieser Körper **) ist im Sinne der genannten Theorie als eine Verbindung von 2 Aeq. salpetriger Säure mit einer höheren Oxydationsstufe des Benzids betrachtet worden, als eine Verbindung, deren Constitution durch die Formel :

ausgedrückt werden müßte. Diese Betrachtungsweise ist aber ebenfalls nicht haltbar, da, abgesehen von allen anderen Einwürfen, welche sich gegen dieselbe erheben ließen, die angeführte Formel, die Zusammensetzung des gedachten Körpers gar nicht ausdrückt, indem derselbe der Analyse nach nicht 5, sondern nur 4 Aeq. Wasserstoff enthält.

In den letzten Jahren haben einige französische Chemiker, Laurent an der Spitze, einer neuen Betrachtungsweise aller dieser Verbindungen Geltung zu verschaffen gesucht.

Eine große Anzahl von Untersuchungen hatte zu dem Resultate geführt, daß der Wasserstoff bei manchen Verbindungen ganz oder theilweise durch eine entsprechende Anzahl von Chlor- und Bromaequivalenten vertreten werden kann, ohne daß hierdurch eine Aenderung in den Fundamentealeigenschaften der ursprünglichen Verbindung eintritt.

*) Ann. de chim. et de phys. 3. sér. T. III. p. 157.

**) Berzelius Jahresbericht 1843.

Diese Regel hatte sich für eine Menge von Säuren und indifferenten Körpern gültig erwiesen, und eine Untersuchung *), welche einer von uns vor einigen Monaten veröffentlichte, hat gezeigt, daß sie, was auf den ersten Anblick hin nur wenig wahrscheinlich erschien, auch für Körper mit basischen Eigenschaften ihre Geltung behält.

Ganz dieselbe Betrachtungsweise läßt sich nun auch auf die Producte ausdehnen, in welche viele Körper durch den Eintritt von Stickstoff und Sauerstoff aus der Salpetersäure übergehen. Diese Verbindungen lassen sich in der That als einfache Substitutionsproducte betrachten, in welchen der Wasserstoff, statt durch Chlor und Brom, durch eine aequivalente Menge Untersalpetersäure (NO_4) vertreten ist. Während bei dem Eintritte des Chlors in eine organische Verbindung der vertretene Wasserstoff durch eine andere Quantität Chlor in der Form von Chlorwasserstoffsäure entführt wird, dient bei der Behandlung mit Salpetersäure das fünfte Sauerstoffaequivalent dieser Säure zu demselben Zwecke.

Die Benzoësäure :

liefert bei der Behandlung mit Chlor eine Säure, welche, nach der Formel :

zusammengesetzt, sich kaum von der vorhergehenden unterscheiden läßt. Die Nitrobenzinsäure, welche durch Einwirkung der Salpetersäure auf Benzoësäure entsteht, ist dieser Säure ebenfalls so ähnlich, daß sie in nicht wenigen Fällen mit derselben verwechselt worden ist. Die Zusammensetzung dieser Säure wird nach der Substitutionstheorie einfach durch die Formel :

*) Hofmann, Metamorphosen des Indigo's. *Annal. der Chemie und Pharm.* Bd. LIII S. 1.

ausgedrückt, nach welcher Anschauungsweise sie mit der Chlorobenzoëssäure offenbar in eine und dieselbe Linie tritt.

In ähnlicher Weise haben wir eine Chloro-, Bromo- und Nitrosalicylsäure :

Die Kohlenstickstoffsäure enthält nicht weniger als 3 Aeq. Stickstoff; denken wir uns diesen ganzen Stickstoffgehalt in der Form von Untersalpetersäure, so nimmt die empirische Formel :

die theoretische Gestalt

an, wodurch sie ein einfaches Substitutionsproduct der Verbindung :

wird, welche von Runge in dem Steinkohlentheeröl entdeckt, von Laurent später unter dem Namen *Phenylhydrat* analysirt worden ist. In der That verliert diese Verbindung unter dem Einflusse des Chlors, des Broms und der Salpetersäure ein Wasserstoffaequivalent nach dem andern, an deren Stelle wir eine correspondirende Anzahl von Chlor-, Brom- oder Untersalpetersäureaequivalenten eintreten sehen. Wir erhalten auf diese Weise eine ganze Reihe von Substitutionsproducten, als deren letztes Glied auf der einen Seite Chlorphenussäure, auf der anderen Seite Kohlenstickstoffsäure erscheint.

Phenylhydrat { Phenol	C ₁₂	H ₅	O, HO
Bromphenassäure { Bromphenol	C ₁₂ }	H ₄ Cl	{ O, HO
Chlorophenassäure { Dichlorophenol	C ₁₂ }	H ₃ Cl ₂	{ O, HO
Chlorophenissäure { Trichlorophenol	C ₁₂ }	H ₂ Cl ₃	{ O, HO
Chlorophenussäure { Pentachlorophenol	C ₁₂	Cl ₅	O, HO
Nitrophenassäure { Dinitrophenol	C ₁₂ }	H ₃ 2 NO ₄	{ O, HO
Nitrophenissäure { Trinitrophenol Pikrinsalpetersäure	C ₁₂ }	H ₂ 3 NO ₄	{ O, HO.

Ganz dieselbe Betrachtungsweise läßt sich auch auf die Producte anwenden, welche durch die Einwirkung von Salpetersäure aus dem Benzol entstehen. Das Nitrobenzid ist einfach Benzol, in welchem 1 Aeq. Wasserstoff durch Untersalpetersäure vertreten ist; im Binitrobenzid sind, wie schon der Name andeutet, 2 Aeq. Wasserstoff eliminirt und substituirt :

Benzol	C ₁₂	H ₆
Nitrobenzid { Nitrobenzol	C ₁₂ }	H ₅ NO ₄
Binitrobenzid { Dinitrobenzol	C ₁₂ }	H ₄ 2 NO ₄

Der chemische Charakter dieser drei Verbindungen ist nicht wesentlich verschieden.

Wie noch vor Kurzem für den Eintritt des Chlors und Broms, sehen wir auch hier wiederum das Substitutionsgesetz nur auf Säuren oder neutrale Körper angewendet und es schien nicht weniger wünschenswerth, auch in einer basischen Verbindung den Wasserstoff durch Untersalpetersäure zu vertreten, ohne daß hierdurch der electropositive Charakter der Verbindung verloren ginge.

Es sind in der That einige Versuche in dieser Richtung gemacht worden. Vor nicht langer Zeit hat Laurent *) unter den Destillationsproducten des *Hydrobenzamid*s eine neue Base aufgefunden, welche sich durch ihr hohes Atomgewicht bemerklich macht. Diese Base, welche in schönen Krystallen erhalten werden kann und von Laurent den Namen *Lophin* erhalten hat, verwandelt sich beim Sieden mit Salpetersäure in ein gelbes krystallinisches Pulver, welches offenbar als ein Substitutionsproduct des Lophins betrachtet werden muß.

Das Lophin besitzt nach Laurent's Analyse die Zusammensetzung :

Das gelbe Pulver ist nach der Formel :

zusammengesetzt. In diesem Körper (*Nitrilophyl*, *Trinitrolophin*) sind, in dem Sinne der gedachten Ansicht, 3 Aeq. Wasserstoff durch Untersalpetersäure vertreten; allein mit diesem Austausch sind auch alle basischen Eigenschaften des Lophins verloren gegangen; das Trinitrolophin ist ein indifferenter Körper.

Es schien uns daher von Interesse, diese Richtung einzuhalten, um wo möglich die bezeichnete Lücke auszufüllen, d. h. den Wasserstoff in einer basischen Verbindung durch Untersalpetersäure zu vertreten, *ohne den chemischen Charakter derselben zu beeinträchtigen*.

Als Gegenstand unserer Versuche wählten wir das *Anilin*, indem die charakteristischen Eigenschaften dieses Körpers, seine mannichfaltigen Bildungsweisen und namentlich der erwünschte Erfolg ähnlicher Versuche hinsichtlich der Einführung des Chlors in diese Basis zu der Hoffnung zu berechtigen schienen, das gesuchte Product in dieser Richtung zu erhalten.

*) Annal. der Chem. Bd. LII S. 357.

Der Weg, welchen wir zunächst zur Darstellung des *Nitranilins* einschlugen, war begreiflich dieser, daß wir die directe Einwirkung von Salpetersäure auf Anilin versuchten. Dieser Weg führte uns indessen nicht zum Ziele. Mischt man Anilin mit mäßig concentrirter Salpetersäure, so erfüllt sich die Flüssigkeit schnell mit einem Brei von Krystallen des salpetersauren Salzes; erhitzt man diese Krystalle unter Zusatz von etwas freier Salpetersäure, so lösen sie sich auf und bald stellt sich eine heftige Reaction ein; die Flüssigkeit geräth von selbst in's Sieden, wobei eine reichliche Menge salpetrigsaurer Dämpfe entwickelt wird. Läßt man diesen Oxydationsprozeß sein Ende erreichen, so hat sich, wie bekannt, das Anilin in Pikrinsalpetersäure verwandelt. War das Nitranilin auf diese Weise zu erhalten, so konnte es nur durch geeignete Unterbrechung der Einwirkung der Salpetersäure geschehen. Allein so viele Versuche wir auch anstellten, indem wir zu den verschiedensten Perioden die Einwirkung der Salpetersäure durch Wasserzusatz unterbrachen, oder indem wir Säure von verschiedener Concentration einwirken ließen, niemals gelang es uns, eine bestimmt charakterisirte Verbindung zu erhalten. Entweder war die Operation nicht weit genug vorgeschritten und beim Verdünnen mit Wasser schied sich das meiste Anilin unverändert wieder aus, oder die molekulare Construction des Anilins hatte schon eine totale Veränderung erlitten und Wasser schied alsdann harzartige Niederschläge aus, welche viel eher saure, als basische Eigenschaften besaßen. Wir verließen daher bald diesen Weg der directen Einwirkung der Salpetersäure, da auch die Chlorbasen nicht durch directe Behandlung mit Chlor, sondern nur indirect erhalten werden konnten und versuchten die Methode, welche bei der Erzeugung dieser letzteren Verbindungen zum Ziele geführt hatten.

Nachdem die Thatsache festgestellt war, daß sich das *Isatin* bei der Destillation mit Kalihydrat in *Anilin* verwandelt, hatte

sich die Erzeugung des *Chloranilins* und *Bromanilins* aus dem *Chlorisatin* und *Bromisatin* von selbst ergeben; es war nicht unwahrscheinlich, dafs, gelang es uns, den Wasserstoff des Isatins theilweise durch Untersalpetersäure zu vertreten, oder mit anderen Worten das *Nitrisatin* :

zu erhalten, die Destillation dieses Körpers mit Kalihydrat das gesuchte *Nitranilin* liefern würde.

Wir studirten daher die Einwirkung der Salpetersäure auf Isatin, allein wir fanden bald, dafs der gelbe Körper, welcher sich bei dieser Einwirkung bildet, nicht mehr ein einfaches Substitutionsproduct des Isatins ist, sondern dafs er einer der kohlenstoffärmeren Körperfamilien angehört, die aus der Indigoreihe entspringen. Die Destillation dieses Körpers, unter Mitwirkung des Kalihydrats, konnte daher begreiflich das gewünschte Resultat nicht liefern.

Noch ein dritter Weg schien sich darzubieten, um das Nitranilin darzustellen.

Eine der mannichfaltigen Quellen des Anilins ist die zerstörende Destillation der *Anthranilsäure*, welche bei dieser Umbildung einfach zwei Aequivalente Kohlensäure verliert. Isomer mit der Anthranilsäure ist das von Cahours*) vor nicht langer Zeit beschriebene *Salicylamid*.

*) Ann. der Chem. Bd. LII S. 337.

Die Zusammensetzung beider Körper wird durch die Formel:

ausgedrückt. Erlitt das Salicylamid durch die Wärme dieselbe Zersetzung wie die Anthranilsäure, so war eine Aussicht vorhanden, das Nitranilin durch die Destillation des gleichfalls von Cahours kürzlich dargestellten *Nitrosalicylamids* (Anilamids) zu erhalten :

In diesem Sinne waren einige Versuche angestellt, welche wir zu Anfänge dieses Jahres veröffentlicht haben *). Die außerordentlich kleine Menge Anilin indessen, welche die Destillation des Salicylamids geliefert hatte (die Hauptproducte derselben sind : Phenylhydrat und Ammoniak), schnitt jede Aussicht ab, durch gleiche Behandlung des Nitrosalicylamids die zur Analyse und zum hinreichenden Studium erforderliche Quantität Nitranilin zu erhalten.

Es blieb uns noch ein Mittel zu versuchen übrig. Im Eingange dieser Abhandlung wurde einer Verbindung erwähnt, welche durch fortgesetzte Einwirkung der Salpetersäure auf Nitrobenzid entsteht. Es ist dieß das Binitrobenzid, welches, wie bemerkt, als Dinitrobenzol :

betrachtet werden kann, oder was dasselbe ist, als Nitrobenzol, in welchem ein weiteres Wasserstoffäquivalent durch Untersalpetersäure vertreten ist. Die Chemiker kennen die bemerkenswerthe Umbildung, welche das Nitrobenzid unter dem Ein-

*) Muspratt und Hofmann, neue Bildungsweisen des Anilins. *Annal. der Chem.* Bd. LIII S. 221.

flusse reducirender Materien erleidet. Unter Wasserstoffaufnahme und Sauerstoffabgabe verwandelt es sich vollständig in Anilin. Welches Resultat liefs sich nun von der Einwirkung reducirender Agentien auf Dinitrobenzol erwarten? Hier konnten mehrere Fälle eintreten. Wurde aller Sauerstoff eliminirt, so konnte man der Analogie gemäfs auf Bildung einer Materie von der Formel :

rechnen; allein es war auch denkbar, dafs sich die Reduction nur auf das eine Aequivalent Untersalpetersäure erstrecken und dafs das andere unverändert mit in das neue Reductionsproduct übertreten, mit einem Worte, dafs sich Nitränilin :

erzeugen könnte.

Wir waren gerade damit beschäftigt, diese Zweifel durch das Experiment zu lösen, als uns einige Versuche zu Gesicht kamen, die Zinin *) über die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf *Dinitronaphtalin* (*Nitronaphtalese*) und *Dinitrobenzol* angestellt hatte, und welche unserm Vorhaben keinesweges günstig schienen. Zinin fand nämlich, dafs sich bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Dinitronaphtalin ein basischer Körper bildet, der keinen Sauerstoff mehr enthält. Der Analogie nach zu schliessen, hätte dieser Körper die Zusammensetzung :

haben sollen.

*) Erdm. Journ. für prakt. Chem. Bd. XXXIII S. 29.

Zinin fand aber bei der Analyse des Platindoppelsalzes, dafs das Aequivalent dieses Alkaloids durch die Formel :

ausgedrückt wird, dafs also eine Spaltung Statt findet, weshalb er der neuen Base den Namen *Seminaphtalidin* gegeben hat. Das Seminaphtalidin ist ein sehr gut charakterisirtes organisches Alkali, welches mit den Säuren wohl krystallisirbare Salze bildet. Aehnliche, obwohl viel weniger bestimmte Resultate erhielt Zinin bei der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf *Dinitrobenzol*. Es bildete sich eine schwierig krystallisirbare Materie, gleichfalls basischer Natur, die er jedoch nicht vollkommen rein erhalten konnte. Einer annähernden Analyse zu Folge besafs diese Substanz die dem Seminaphtalidin analoge Zusammensetzung :

Zinin erklärt jedoch selbst, dafs diese Substanz einer näheren Untersuchung bedürfe.

Diese Versuche schienen uns die letzte Aussicht abzuschneiden, das gesuchte Nitranilin zu erhalten; nichts desto weniger hielten wir eine Fortsetzung unserer Arbeit für wünschenswerth, um wenigstens die in Zinin's Untersuchung unentschieden gebliebenen Fragen zur Lösung zu bringen.

Bei dieser Fortsetzung stiefsen wir aber bald auf Erscheinungen, welche von Zinin's Beobachtungen wesentlich abwichen und uns endlich zum Ziele führten.

Zu unseren Versuchen bedurften wir vor allen Dingen eine beträchtliche Menge *Dinitrobenzol*. Die Umwandlung des Nitrobenzols in Dinitrobenzol erfolgt selbst beim Sieden mit der stärksten, rauchenden Salpetersäure nur äufserst langsam. Augenblicklich erhält man diese Verbindung, wenn man Benzol oder Nitrobenzol tropfenweise in eine Mischung von gleichen Theilen rauchender Salpetersäure mit concentrirter Schwefelsäure giefst,

so lange sich die Flüssigkeiten mit einander mischen. Wenn man diese Mischung einige Minuten im Sieden erhält, so erstarrt die Flüssigkeit beim Erkalten zu einem dicken Krystallbrei von Dinitrobenzol, welcher durch Waschen mit Wasser leicht von aller Salpetersäure befreit werden kann. Eine einzige Umkrystallisation aus Alkohol liefert diesen Körper in langen glänzenden, nadelförmigen Prismen von vollkommener Reinheit *).

Darstellung des Nitranilins.

Sättigt man eine alkoholische Auflösung von Dinitrobenzol mit Ammoniakgas, so nimmt dieselbe eine dunkelrothe Farbe an und nach dem Einleiten von Schwefelwasserstoffsäure scheidet sich bald eine reichliche Menge von Schwefelkrystallen aus. Setzt man diese Behandlung so lange fort, bis sich nach dem Sättigen mit Schwefelwasserstoff nur noch sehr wenig Schwefel niederschlägt, so hat man eine Lösung, welche noch eine sehr geringe Menge unverändertes Dinitrobenzol enthält; bei weitem der gröfsere Theil hat eine Umwandlung erlitten. Versetzt man

*) Bei einer Verbrennung dieser Substanz wurden folgende Zahlen erhalten :

0,2978 Grm. Dinitrobenzol gaben :
 0,4728 " Kohlensäure
 0,0650 " Wasser.

Diesen Zahlen entsprechen folgende :

Kohle 43,26
 Wasserstoff 2,42,

welche wir mit den berechneten Procenten zusammenstellen :

	Theorie		Versuch
12 Aeq. Kohle	900,00	42,77	43,26
4 " Wasserstoff	50,00	2,37	2,42
2 " Stickstoff	354,00	16,82	—
8 " Sauerstoff	800,00	38,04	—
	2104,00	100,00.	

die Lösung mit Chlorwasserstoffsäure, so schlägt sich, besonders beim Abdampfen, noch eine neue Menge Schwefel (mit etwas Dinitrobenzol gemengt) nieder und aus der filtrirten Flüssigkeit wird nunmehr durch Kali eine braune Materie ausgeschieden, welche sich auf dem Boden des Gefäßes zu einer harzartigen Masse vereinigt.

Diese Materie wurde nun mit kaltem Wasser so lange gewaschen, bis alles Alkali entfernt war. Sie löste sich leicht und vollständig in Aether und Alkohol mit rothbrauner Farbe; auch von siedendem Wasser wurde der gröfsere Theil aufgenommen, ein kleinerer Theil aber blieb stets in Gestalt eines braunen Harzes ungelöst. Die siedende wässerige Lösung besafs eine schöne orangegelbe Farbe; beim Erkalten schieden sich aus derselben prachtvolle gelbe, zolllange Nadeln aus, welche nach einer nochmaligen Krystallisation als vollkommen rein betrachtet werden konnten.

Zusammensetzung des Nitranilins.

Die krystallinische Materie, welche auf dem beschriebenen Wege erhalten wurde, besitzt alle Eigenschaften einer wahren organischen Basis, allein es leuchtet auf den ersten Blick ein, dafs dieselbe ein von Zinin's Product durchaus verschiedener Körper seyn mußte. Die physikalischen Eigenschaften beider Materien können in der That nicht verschiedener gedacht werden. Die Elementaranalyse wies denn auch alsbald die absolute Verschiedenheit der beiden Körper auf das unwiderleglichste nach und zeigte, dafs die gelben Krystalle wirklich dem Körper angehören, welchen wir auf so verschiedenen Wegen vergeblich zu construiren versucht hatten.

Bei der Verbrennung der gelben Krystalle mit Kupferoxyd wurden folgende Zahlen erhalten :

- I. 0,3035 Grm. Substanz gaben :
 0,5865 „ Kohlensäure und
 0,1275 „ Wasser.
- II. 0,3748 Grm. Substanz gaben :
 0,7119 „ Kohlensäure und
 0,1493 „ Wasser.
- III. Der Stickstoff wurde der ganzen Masse nach in einer Kohlensäureatmosphäre als Volum bestimmt.

Es lieferten :

0,4260 Grm. Substanz
 80 C.C. feuchten Stickstoff

bei einem Barometerstand von 324^{mm} und einer Temperatur von 16° C.

Diese Versuchszahlen repräsentiren folgende Procente :

	I.	II.	III.
Kohle	52,70	51,80	—
Wasserstoff	4,66	4,42	—
Stickstoff	—	—	20,52.

Diese Procente entsprechen aber genau der Formel des Nitranilins :

deren berechnete Werthe wir mit den gefundenen zusammenstellen :

	Theorie		Mittel d. Vers.
12 Aeq. Kohle	900,00	52,05	52,25
6 „ Wasserstoff	75,00	4,33	4,54
2 „ Stickstoff	354,00	20,47	20,52
4 „ Sauerstoff	400,00	23,14	—
1 „ Nitranilin	1729,00	100,00.	

Um das Atomgewicht des Nitranilins zu controliren, bedienten wir uns des Platindoppelsalzes dieser Base.

Nach der Verbrennung hinterliessen :

0,5240 Grm. Platindoppelsalz

0,1500 „ = 28,62 pC. Platin.

Abgeleitetes Atomgewicht 1739,5

Berechnetes Atomgewicht 1729,0.

Die Uebereinstimmung ist hinreichend nahe.

Die Metamorphose des Dinitrobenzols unter dem Einfluß reducirender Agentien ist also vollkommen analog der Umwandlung des Nitrobenzols. Beide fallen in der That zusammen, wenn wir das Dinitrobenzol als Nitrobenzol betrachten wollen, in welchem 1 Aeq. Wasserstoff durch Untersalpetersäure vertreten ist.

Eigenschaften des Nitranilins.

Es wurde bereits erwähnt, daß das Nitranilin in siedendem Wasser löslich ist und daraus beim Erkalten in langen gelben Nadeln krystallisirt. In kaltem Wasser ist die Base nur sehr wenig löslich, so daß man beim Umkrystallisiren fast Alles wieder erhält. Auch in Alkohol und Aether ist das Nitranilin löslich, aus ersterem scheidet es sich in feinen haarförmigen Krystallen ab; aus ätherischer Lösung krystallisirt es weniger schön. Wird es durch Kali aus einer Auflösung in Säure geschieden, so erscheint es in gelben Flocken, welche sich unter dem Mikroskop als ein Haufwerk verfilzter Nadeln erweisen.

Bei gewöhnlicher Temperatur riecht die Base fast gar nicht, aber schon beim gelinden Erwärmen entwickelt sich ein eigenthümlich aromatischer Geruch, der nur entfernt an Anilin erinnert. Der Geschmack des Nitroanilins ist brennend süß.

Beim Erhitzen schmelzen die Krystalle zu einem tiefgelben Oele unter Verbreitung eines gelben Dampfes, welches sich in Gestalt prachtvoll irisirender Blätter an eine kalte Fläche anlegt. Das Nitranilin sublimirt am schönsten, wenn man es in einem Wasserbade erhitzt, wobei es nicht zum Schmelzen kommt. Bei höherer Temperatur geräth es in's Sieden und destillirt fast ohne Rückstand. Die übergehende Flüssigkeit erstarrt in der Vorlage oder in dem Hals der Retorte zu einer grofsblättrigen Krystallmasse. Der Siedepunkt des Nitranilin liegt höher als 285°C. , der Schmelzpunkt ungefähr bei 110°C. Der Dampf desselben brennt mit leuchtender, rufsender Flamme.

Das Nitranilin ist specifisch schwerer als Wasser; es besitzt nicht die mindeste Reaction auf Pflanzenfarben; selbst das so empfindliche Rosenpapier wird nicht davon afficirt.

Aus dem Gesagten erhellt, dafs die Eigenschaften des Nitranilins in vielen Beziehungen mit denen des Anilins selbst und des Chlor- und Bromanilins übereinstimmen. Eben so wie diese Basen besitzt das Nitranilin in hohem Grade die Fähigkeit, dem Fichtenholze die charakteristische gelbe Farbe mitzutheilen. Dieselbe Farbe aber, obwohl minder stark, ertheilt es, ähnlich wie die Pikrinsalpetersäure und Nitrophenessäure, auch andern Körpern, besonders der thierischen Epidermis. Nitranilin indessen zeigt, mit Chlorkalklösung versetzt, nicht die charakteristische violette Reaction, welche das Anilin auszeichnet.

Das Nitranilin vermag keines der Metalloxyde aus seinen Verbindungen mit Säuren abzuscheiden; seine basischen Fähigkeiten sind außerordentlich schwach; Anilin treibt das Nitranilin aus allen seinen Salzverbindungen aus.

Verbindungen des Nitranilins.

Obwohl das Nitranilin eine so schwache Basis ist, so verbindet es sich dennoch mit den Säuren zu krystallisirbaren Sal-

zen, welche dieselbe Constitution besitzen, wie die correspondirenden Anilinverbindungen. Alle diese Salze haben, wie man leicht denken kann, eine ganz entschieden saure Reaction; sie werden durch die ätzenden und kohlensauen Alkalien zerlegt, wobei die Base in krystallinischer Form ausgeschieden wird.

Um die Zusammensetzung und Natur des Nitranilins noch näher zu begründen, haben wir folgende Salze etwas genauer untersucht.

Chlorwasserstoffsäures Nitranilin.

Man erhält diese Verbindung, wenn man eine Auflösung von Nitranilin in Chlorwasserstoffsäure verdampft. Beim Auflösen in Säure verschwindet die Farbe des Nitranilins vollkommen; man erhält eine farblose Lösung, aus welcher bei gehöriger Concentration schöne perlmutterglänzende Schuppen krystallisiren. Dieses Salz ist außerordentlich löslich in Wasser und Alkohol.

Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten :

0,4055 Grm. Salz gaben
0,3350 „ Chlorsilber oder
20,37 pC. Chlor.

	Theorie		gefunden
12 Aeq. Kohle	900,00	41,22	—
7 „ Wasserstoff	87,50	4,08	—
9 „ Stickstoff	354,00	16,22	—
4 „ Sauerstoff	400,00	15,37	—
1 „ Chlor	442,65	20,26	20,37
	2184,15	100,00.	

Saures oxalsaures Nitranilin :

Dieses Salz entsteht, wenn man eine alkoholische Nitranilinlösung mit einer Auflösung von Oxalsäure in Alkohol versetzt. Es bildeten sich gelbliche Krystalle, welche mit Aether gewaschen und auf einem porösen Ziegelstein getrocknet wurden.

Bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd wurden folgende Zahlen erhalten :

0,4985	Grm. Salz gaben
0,7550	„ Kohlensäure und
0,1790	„ Wasser.

Diesen Zahlen entsprechen folgende Procente :

Kohle	41,30
Wasserstoff	3,99.

	Theorie		Versuch
16 Aeq. Kohle	1200,00	40,45	41,30
9 „ Wasserstoff	112,50	3,97	3,99
2 „ Stickstoff	354,00	11,93	—
13 „ Sauerstoff	1300,00	43,03	—
	2966,50	100,00.	

Diese Analyse hat einen kleinen Ueberschufs an Kohlenstoff geliefert, was bei den Substitutionsproducten der Untersalpetersäure nicht selten der Fall ist, wenn man etwas schnell verbrennt. Leider besaßen wir kein Nitranilin mehr, um das Salz nochmals darzustellen.

Es ist aber kaum zu bezweifeln, dafs das analysirte Salz die dem sauren oxalsauren Chloranilin *) entsprechende Nitranilinverbindung war.

*) Ann. der Chem. Bd. LIII S. 22.

Nitranilimplatinchlorid :

Eine wässrige Auflösung des chlorwasserstoffsäuren Nitranilins wird durch Platinchlorid nicht gefällt. Wählt man dagegen eine alkoholische Lösung dieses Salzes, so scheidet sich beim Vermischen mit Platinchlorid ein gelbes krystallinisches Doppelsalz ab, welches in Alkohol sowohl als Wasser außerordentlich löslich ist, weshalb es mit Aether gewaschen werden muß.

Die Platinbestimmung dieses Salzes ist schon oben bei der Atomgewichtsbestimmung des Nitranilins angeführt worden :

	Theorie		Versuch
12 Aeq. Kohle	900,00	20,91	—
7 „ Wasserstoff	87,50	2,03	—
2 „ Stickstoff	354,00	8,23	—
4 „ Sauerstoff	400,00	9,30	—
3 „ Chlor	1327,95	30,86	—
1 „ Platin	1233,50	28,66	28,62
	4302,95	100,00.	

Die anderen Salze des Nitranilins haben wir nicht näher untersucht, indem es nur darauf ankam, die Zusammensetzung und die obwohl schwach, doch bestimmt ausgesprochene basische Natur dieses Körpers näher zu begründen.

Ueber die *Zersetzungsproducte* des Nitranilins haben wir bis jetzt sehr wenige Versuche angestellt.

Salpetersäure zerlegt das Nitranilin mit Heftigkeit; nach längerem Sieden wird es in eine Säure verwandelt, die wir bis jetzt nicht näher charakterisirt haben. Es ist kaum zu bezweifeln, daß sie Pikrinsalpetersäure ist.

Gießt man Brom auf Nitranilin, so verwandelt sich dieses unter starker Temperaturerhöhung und lebhafter Entwicklung von Bromwasserstoffsäure in eine braune harzartige Masse, welche aus Alkohol in gelblich gefärbten Krystallen anschießt. Dieser Körper, welcher sich nicht in Wasser löst, ist vollkommen neutral; er verbindet sich weder mit Säuren noch mit Basen. Er ist offenbar Nitrodibromanilin, die dem Tribromanilin entsprechende Verbindung :

Wir haben indessen keine Analyse dieses Körpers unternommen.

Die Darstellung des Nitranilins scheint uns von einigem Interesse für die Streitfrage der Substitutionen, über welche sich die Chemiker noch immer nicht haben einigen können. Verlassen wir in der That diese Ansicht bei der Betrachtung des Nitranilins, so verlieren wir auch die letzten Anhaltspunkte, welche uns einige Einsicht in die Constitution dieses Körpers und seine Beziehungen zum Anilin zu gestatten vermögen.

In dem Nitranilin hat die Anilingruppe einen neuen Zuwachs erhalten. Folgende Tabelle giebt eine Uebersicht der bis jetzt dargestellten Glieder dieser Gruppe :

Anilin	C_{12}	H_7	N
Chloranilin	C_{12}	$\left\{ \begin{array}{c} \text{H}_6 \\ \text{Cl} \end{array} \right\}$	N
Dichloranilin	C_{12}	$\left\{ \begin{array}{c} \text{H}_5 \\ \text{Cl}_2 \end{array} \right\}$	N
Trichloranilin	C_{12}	$\left\{ \begin{array}{c} \text{H}_4 \\ \text{Cl}_3 \end{array} \right\}$	N
Chlorodibromanilin	C_{12}	$\left\{ \begin{array}{c} \text{H}_4 \\ \text{Cl} \\ \text{Br}_2 \end{array} \right\}$	N

Bromanilin	C_{12}	$\left\{ \begin{array}{c} H_6 \\ Br \end{array} \right\}$	N
Dibromanilin	C_{12}	$\left\{ \begin{array}{c} H_5 \\ Br_2 \end{array} \right\}$	N
Tribromanilin	C_{12}	$\left\{ \begin{array}{c} H_4 \\ Br_3 \end{array} \right\}$	N
Nitranilin	C_{12}	$\left\{ \begin{array}{c} H_6 \\ NO_4 \end{array} \right\}$	N
Nitrodibromanilin	C_{12}	$\left\{ \begin{array}{c} H_4 \\ NO_4 \\ Br_2 \end{array} \right\}$	N (?)

Zum Schlusse dieser Abhandlung möge uns noch eine Bemerkung über den Körper gestattet seyn, welchen Zinin bei gleicher Behandlung des Dinitrobenzols erhalten hat. Diese Materie:

ist offenbar das letzte Product der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Dinitrobenzol, während das Nitranilin das erste ist. Zinin's Verbindung wird sich ohne Zweifel auch durch anhaltende Einwirkung von reducirenden Agentien auf Nitranilin erhalten lassen:

Wir haben diesen Versuch bis jetzt nicht angestellt.

Die kleine Quantität harzartiger Materie, welche zurückblieb, als wir das rohe Product der Einwirkung des Schwefelammoniums auf Dinitrobenzol in siedendem Wasser lösten, war wahrscheinlich ebenfalls nichts Anderes, als die von Zinin beschriebene Verbindung.