70. C. Wurster und G. Ambühl: Ueber isomere Dinitrobenzoesäuren und ihren Zusammenhang mit den Phenylendiaminen.

(Eingegangen am 16. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Im letzten Hefte dieser Berichte hat der Eine von uns eine Beobachtung veröffentlicht, welche die Frage nach der Constitution des Dinitrobenzols sehr beeinflusst und die Meta-Stellung desselben wahrscheinlich macht. Während in jenem Falle von einer bestimmten Voraussetzung, der 1, 2, 4 Stellung des Dinitrotoluols ¹⁾, ausgegangen wurde, sind wir jetzt im Stande, durch einen andern Uebergang ohne Zuhülfenahme derartiger Voraussetzungen die Unmöglichkeit der Para-Stellung des Dinitrobenzols nachzuweisen.

Alle Körper, welche zwei identische Seitenketten in der Para-Stellung besitzen, können bekanntlich keine isomeren Monosubstitutionsprodukte liefern. Wenn es nun gelingt, nachzuweisen, dass das Dinitrobenzol zwei isomere Carboxyl-Substitutionsprodukte zu bilden im Stande ist, d. h. dass es zwei isomere Dinitrobenzoesäuren giebt, die beide bei Abspaltung von CO_2 und Reduction der Nitrogruppen das aus Nitrobenzol entstehende Phenylendiamin geben, so ist damit die Unmöglichkeit der Para-Stellung dieses Phenylendiamins und somit auch des Dinitrobenzols auf's Schärfste nachgewiesen.

Der Eine von uns hat vor Kurzem gezeigt, dass die aus Dinitrotoluol entstehende Dinitrobenzoesäure bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure unter CO_2 -Abspaltung glatt dieses Phenylendiamin liefert.

Theoretische Gesichtspunkte machten es uns wahrscheinlich, dass die altbekannte, aus Dinitrobenzoesäure entstehende und von Voit ²⁾ und Griess ³⁾ untersuchte Diamidobenzoessäure die Amido-Gruppen in derselben Stellung enthalte, wie die Säure aus Dinitrotoluol. Es schien uns daher von grosser Wichtigkeit, auch diese durch Abspaltung von CO_2 in Phenylendiamin überzuführen; lieferte auch sie bei 63° schmelzendes Phenylendiamin, so war dies das schwerwiegendste Argument gegen die Para-Stellung des Dinitrobenzols.

Diese Ueberführung ist von Griess ⁴⁾ vergeblich versucht worden. Während er aus drei andern Diamidobenzoessäuren mit Leichtigkeit die dazu gehörigen Phenylendiamine erhielt, giebt er an, dass die gewöhnliche Diamidobenzoessäure beim Erhitzen unter Ammoniakentwicklung verkohle. Es ist uns gelungen, durch geringe Abänderung des Verfahrens, indem wir nicht die freie Säure, sondern ihr Barytsalz mit überschüssigem Aetzbaryt destillirten, auch diese Dia-

¹⁾ CH_3 bei 1 angenommen.

²⁾ Ann. Chem. u. Pharm. 99, 100.

³⁾ Daselbst Bd. 154, S. 325.

⁴⁾ Journ. pract. Chem. Bd. V, S. 241.

midobenzoësäure glatt und mit vortrefflicher Ausbeute in Phenylendiamin umzuwandeln.

Phenylendiamin aus Dinitrobenzoësäure.

Dinitrobenzoësäure, vom Schmelzpunkt 202° , wurde mit Zinn und Salzsäure reducirt und mit Schwefelwasserstoff behandelt. Beim Erkalten der eingedampften salzsauren Lösung krystallisirte die salzsaure Diamidobenzoësäure in zolllangen, concentrisch gruppirten Nadeln, welche schwach gefärbt waren und einen lebhaften Metallglanz besaßen. Das salzsaure Salz wurde mit überschüssigem Barythydrat zusammengerieben, über schwachem Feuer vom Wasser befreit und aus einer Verbrennungsröhre destillirt. Das zuerst übergehende Wasser wurde getrennt aufgefangen, das später übergehende gelblich gefärbte Oel fractionsweise auf Uhrgläsern gesammelt. Alle Fraktionen erstarrten sofort durch die ganze Masse bei der Berührung mit einem Krystall des bei 63° schmelzenden Phenylendiamins. Die erstarrte Base schmolz bei $62-63^{\circ}$. Bei der Destillation ging sie vollständig zwischen $268-276^{\circ}$ über, die destillirte Base erstarrte von selbst beim Reiben mit einem scharfen Glasstabe und zeigte vollkommen mit dem aus Dinitrobenzol erhaltenen Phenylendiamin identische Eigenschaften. Die Analyse des salzsauren Salzes ergab:

Berechnet für $C_6H_4 \begin{smallmatrix} NH_3Cl \\ NH_3Cl \end{smallmatrix}$	Gefunden.
Cl 39.23	39.13,

die des Platindoppelsalzes:

Berechnet für $C_6H_4 \begin{smallmatrix} NH_3Cl \\ NH_3Cl \end{smallmatrix} PtCl_4$	Gefunden.
Pt 37.93	37.58.

Nachdem hierbei so glatt Phenylendiamin entstanden war, wiederholten wir auch den Versuch von Griess, die Destillation der Diamidobenzoësäure für sich. Wir können hier die Angaben dieses ausgezeichneten Experimentators vollkommen bestätigen. Zur Isolirung der freien Diamidobenzoësäure wurde das salzsaure Salz in wenig concentrirtem Ammoniak gelöst; auf Zusatz von Essigsäure erstarrte nach einigen Minuten die ganze Masse zu einem weissen Krystallbrei. Die abfiltrirte, ausgewaschene und bei 110° getrocknete Säure wurde der trockenen Destillation unterworfen; es fand hierbei fast vollständige Verkohlung unter Ammoniakentwicklung statt. Der Zusatz von Baryt ist also eine wesentliche Verbesserung der Methode.

Es liefern also zwei durchaus verschiedene Dinitrobenzoësäuren beide das gleiche bei 63° schmelzende Phenylendiamin, und es kann daher nach den heute geltenden theoretischen Anschauungen dieses Phenylendiamin unbedingt nicht der Para-Reihe angehören und somit auch nicht das Dinitrobenzol, aus dem es entsteht.

Hiernach ist die Constitution aller drei Phenylendiamine mit grosser Wahrscheinlichkeit festgestellt.

Dass das bei 99° schmelzende Phenylendiamin der Ortho-Reihe angehört, folgt aus den Untersuchungen von Griess und Salkowski in überzeugender Weise, wie Meyer und Wurster ¹⁾ dies hervorgehoben haben; denn es entsteht aus zwei Diamidobenzoëssäuren, die sich beide von der nämlichen Metaamidobenzoëssäure ableiten, und deren Constitution daher keine andere als die 1, 2, 3 und 1, 3, 4 (Carboxyl an 1) sein kann. Die Unmöglichkeit der Para-Stellung des bei 63° schmelzenden Phenylendiamins ist soeben nachgewiesen worden; es kann demnach dieselbe bloss dem bei 140° schmelzenden zukommen, während die Meta-Stellung des bei 63° schmelzenden von selbst folgt.

V. Meyer's Laboratorium.

Zürich, den 13. Februar 1874.

71. A. P. N. Franchimont: Mittheilungen.

(Eingegangen am 20. Februar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Ueber die Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf Natriumalkoholat.

Soeben kam mir die Jenaische Zeitschrift f. Medicin u. Naturw. des verflossenen Jahres in Händen (die Titel der darin befindlichen chemischen Aufsätze kommen leider nicht in diesen Berichten vor), und sah ich, dass Herr Geuther und seine Schüler sich mit Versuchen beschäftigt haben, welche auch ich, obgleich unter etwas anderen Bedingungen, im Anfang des vorigen Jahres angestellt hatte. Dies veranlasst mich, meine damaligen Notizen hier kurz mitzutheilen.

Frisch dargestelltes Phosphorpentachlorid wurde in von Wasser und Alkohol völlig befreitem Aether vertheilt und nach und nach zu ebenso in Aether vertheiltem alkoholfreien Natriumalkoholat gefügt; der ganze Apparat stand in einem Gemisch von Kochsalz und Eis, und auch die Materialien waren zuvor durch eine Kältemischung abgekühlt. Die Einwirkung war ziemlich heftig; nachdem sie vorüber war, wurde abfiltrirt und der Aether durch Einleiten von trockenem Wasserstoff verjagt. Das entweichende Gas brannte nicht mit grün gesäumter Flamme; aber eine darein gehaltene Perle von Kupferoxyd färbte die Flamme grün. Ich liess dann das Gas durch eine alkoholische Lösung von Silbernitrat streichen, versetzte diese nachher mit Ammoniak, filtrirte vom ausgeschiedenen Silber ab und

¹⁾ Diese Berichte V, 634.