

mit essigsauerm Natron die freie Verbindung in farblosen mikroskopischen Nadeln, die sich in kaltem Wasser nicht lösen. Die Untersuchung beider Verbindungen ist noch nicht hinreichend durchgeführt, um etwas bestimmtes über ihre Zusammensetzung auszusagen.

Ich sehe mich genöthigt, die vorstehende Arbeit in dieser unfertigen Form der Oeffentlichkeit zu übergeben, da ich nicht weiss, ob es mir vergönnt sein wird, dieselbe gemeinschaftlich mit Hrn. Rudolph fortzusetzen.

Berlin, im October 1877.

**432. H. Hübner: Mittheilungen aus dem Göttinger Laboratorium.**  
(Eingegangen am 23. August; verl. in der Sitzung von Hrn. E. Salkowski.)

### I. Salicylsaure und Salpetersäure.

Die hier folgenden Versuche sollen nur kurz angedeutet werden, da man sie in nächster Zeit ausführlich an anderer Stelle dargelegt finden wird. Eine Beschränkung auf das Thatsächliche scheint mir vorläufig geboten, da ich mich immer mehr davon überzeugen konnte, dass über die Natur der einzelnen Theile einer Verbindung und über den gegenseitigen Einfluss dieser Theile auf einander, noch keine für weit gehende Betrachtungen ausreichende Anzahl von Beobachtungen vorliegt. Nur bisubstituirte Benzolabkömmlinge sind in grosser Anzahl bisher bearbeitet worden.

Dieser Umstand hält mich von einer, zuerst beabsichtigten gründlichen Besprechung dieser Versuche ab.

Diese Untersuchungen — über das Vorhandensein von zwei Wasserstoffatomen in monosubstituirten Benzolen, die bei Vertretung des einen oder anderen Wasserstoffatoms dieselbe Metaverbindung geben — scheinen mir darum, neben anderen Versuchen, Beachtung zu verdienen, weil alle beobachteten Umwandlungen sehr glatt verlaufen und hauptsächlich alle die entstehenden Verbindungen sich sehr genau untersuchen lassen.

Wie nöthig eine nicht nur auf Zusammensetzung und Schmelzpunkt sich beschränkende Untersuchung zur Unterscheidung isomerer Verbindungen ist, zeigt das unten aufgeführte Beispiel von zwei Dibrombenzoëssäuren, das mich veranlasste diese Versuche lange zurückzubalten.

Jetzt sind die Mononitro-, Monoamido-, und nahezu die Monochlor- und Monobrombenzoëssäuren so genau untersucht worden, dass sie gewiss gemeinsam, eine sehr gute Grundlage für die schnelle und sichere Eintheilung der bisubstituirten Benzole abgeben. Ich werde daher so weit wie möglich die Ueberführung in diese Säuren

als Unterscheidungsmittel für isomere bisubstituirte Benzolabkömmlinge benutzen.

1) Mononitrosalicylsäuren, ihre Ueberführungen in Nitramidobenzoëssäuren und in Metanitrobenzoëssäure.

Mit Hall<sup>1)</sup> und Wattenberg<sup>1)</sup> habe ich früher nachgewiesen, dass bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Salicylsäure zwei sehr verschiedene isomere Mononitrosalicylsäuren entstehen. Damals wurde die bei 280° schmelzende, schon früher beobachtete Verbindung, Paranitrosalicylsäure genannt, diese Säure will ich jetzt  $\alpha$ -Orthohydroxymetanitrobenzoëssäure  $C_6H_3 \cdot \overset{O}{\underset{|}{OH}} \cdot \overset{\alpha}{\overset{m}{NO_2}} \cdot \overset{1}{COOH}$  oder abgekürzt  $\alpha$ -Nitrosalicylsäure nennen. Die zweite nitrirte, bei 145° schmelzende von Hall zuerst beobachtete Nitrosalicylsäure, soll  $\beta$ -Orthohydroxymetanitrobenzoëssäure  $C_6H_3 \cdot \overset{O}{\underset{|}{OH}} \cdot \overset{\beta}{\overset{m}{NO_2}} \cdot \overset{1}{COOH}$  oder abgekürzt  $\beta$ -Nitrosalicylsäure genannt werden.

Auch die Untersuchung der  $\alpha$ -Orthoamidometanitrobenzoëssäure  $C_6H_3 \cdot \overset{O}{\underset{|}{NH_2}} \cdot \overset{\alpha}{\overset{m}{NO_2}} \cdot \overset{1}{COOH}$ , dargestellt aus dem  $\alpha$ -Diäthylnitrosalicylat mit in Alkohol gelöstem Ammoniak, ist bereits mit Wattenberg begonnen worden. Diese Säure liess ich in folgender Art von J. Kruse weiter untersuchen.

$\alpha$ -Orthoamidometanitrobenzoëssäure  $C_6H_3 \cdot \overset{O}{\underset{|}{NH_2}} \cdot \overset{\alpha}{\overset{m}{NO_2}} \cdot \overset{1}{COOH}$ . Die ganz reine Säure bildet sehr lange, feine, glänzende, hell goldgelbe Nadeln, die bei 263° schmelzen. Die Lösungen dieser Säure geben mit Eisenchlorid keine rothe Färbung. Ihr Bariumsalz  $(C_6H_3 \cdot \overset{\alpha}{\overset{m}{NO_2}} \cdot \overset{O}{\underset{|}{NH_2}} \cdot \overset{1}{CO_2})_2Ba + 3H_2O$  bildet schöne braungelbe, derbe Krystalle. Auch das Kalium- und Bleisalz dieser Säure wurden genau untersucht.

Neben dieser Nitramidosäure entsteht eine isomere Säure ganz anderer Art nämlich das  $\alpha$ -Metanitroorthohydroxybenzamid oder  $\alpha$ -Nitrosalicylsäureamid  $C_6H_3 \cdot \overset{\alpha}{\overset{m}{NO_2}} \cdot \overset{O}{\underset{|}{NH_2}} \cdot \overset{1}{CONH_2}$ . Dies Amid wurde von D. O. Plate und Kruse untersucht. Diese Verbindung bildet lange, farblose, in kaltem Wasser sehr schwer lösliche Nadeln, die bei 225° schmelzen und mit Wasserdampf nicht flüchtig sind. Die Lösungen dieser Verbindung geben noch mit Eisenchlorid eine tief rothe Färbung. Das Barium- Calcium- Kalium- und Bleisalz dieser Säure wurden untersucht; ferner wurde nachgewiesen, dass sie sich auch mit Salzsäure und Salpetersäure zu farblosen Verbindungen vereinigt. —

<sup>1)</sup> Diese Berichte VII, 1320 und VIII, 1215.

Die ganz reine  $\alpha$ -Nitramidobenzoësäure wurde von J. Kruse in Aether vertheilt und mit Salpetrigsäureanhydridgas behandelt. Die gelbe Säure verwandelte sich dann in eine weisse Diazoverbindung, in dieser wurde hierauf in bekannter Art die Diazogruppe mittelst Alkohol durch Wasserstoff ersetzt. Es entstand so Metanitrobenzoësäure. Rückgebildete  $\alpha$ -Nitramidobenzoësäure wurde nicht aufgefunden, die Diazoverbindung scheint daher ein Diazonitrat gewesen zu sein.

Die erhaltene Metanitrobenzoësäure gab ein Bariumsalz von der Zusammensetzung  $(C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot CO_2)_2 Ba + 4H_2O$ , die aus ihm ausgeschiedene Säure schmolz bei  $140^\circ$  und verwandelte sich mit Zinn und Salzsäure behandelt in eine Amidosäure die bei  $173^\circ$  schmolz und ein schön grünes Kupfersalz von der Formel  $(C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot CO_2)_2 Cu$  gab.

In der  $\alpha$ -Orthohydroxymetanitrobenzoësäure steht also die Nitrogruppe, wie dies im Namen bereits ausgedrückt ist, nach Entfernung der Hydroxylgruppe, in der Metabeziehung zur Carboxylgruppe.

Mehr Mühe machte die, in geringerer Menge beim Nitriren der Salicylsäure auftretende,  $\beta$ -Nitrosalicylsäure in gleicher Weise umzuwandeln. Diese Umwandlung, zu der bereits Hall und später van Alphen den Anfang gemacht hatten, unternahm ich mit Göltschke.

Göltschke untersuchte zunächst noch eine lange Reihe von Salzen der  $\beta$ -Nitrosalicylsäure und schied aus den schön krystallisirten Verbindungen die Säure ab und zeigte, dass diese, wenn sie entwässert ist, nicht wie früher angegeben wurde, bei  $144^\circ$  sondern bei  $131^\circ C.$  schmilzt.

Göltschke hat darauf in derselben Weise wie Hall die  $\beta$ -Nitrosalicylsäure in die  $\beta$ -Nitramidobenzoësäure übergeführt.  $\beta$ -Nitrosalicylsäureamid wurde nicht bei der Darstellung der  $\beta$ -Nitramidobenzoësäure aufgefunden und auch nicht besonders dargestellt.

Die  $\beta$ -Metanitroorthamidobenzoësäure (Schmpkt  $204^\circ$ )  $C_6H_3 \cdot \overset{\beta}{NO_2} \cdot \overset{O}{NH_2} \cdot \overset{I}{COOH}$  bildet lange, gelbe Nadeln, ist mit Wasserdampf bei  $100^\circ$  schwer flüchtig und zeigt alle von Hall bereits angeführten Eigenschaften. Es wurde das bei  $109^\circ$  schmelzende in gelben Blättern oder derben Nadeln krystallisirende Amid  $C_6H_3 \cdot \overset{\beta}{NO_2} \cdot \overset{O}{NH_2} \cdot \overset{I}{CONH_2}$  gereinigt und aus demselben eine Reihe noch unbekannter Salze, einige Verbindungen mit Säuren und der Aethyläther der Säure dargestellt.

Die reine  $\beta$ -Metanitroorthoamidobenzoësäure wurde von Göltschke in reinem Aether gelöst und Salpetrigsäureanhydrid in die Lösung geleitet. Nur langsam schied sich hier eine weisse Diazoverbindung aus, die mit Aether gewaschen und mit Alkohol gekocht wurde. Auch hier entstand Metanitrobenzoësäure, die bei  $142^\circ$  schmolz, ein in

gelben Nadelchen krystallisirendes Bariumsalz mit 4 Mol.  $H_2O$  gab und die mit Zinn und Salzsäure behandelt ebenfalls eine bei  $174^0$  schmelzende Amidosäure bildete, deren schön grünes Kupfersalz dargestellt und analysirt wurde.

Durch diese sorgfältig durchgeführte Untersuchung ist endlich festgestellt worden, dass in der Orthohydroxybenzoësäure beim Nitriren eine Nitrogruppe in einem Molecül Salicylsäure in die Meta- beziehung zur Carboxylgruppe und in die Orthobeziehung zur Hydroxylgruppe und gleichzeitig in einem anderen Molecül Salicylsäure eine Nitrogruppe ebenfalls in die Metabeziehung zur Carboxylgruppe, aber in die Parabeziehung zur Hydroxylgruppe tritt. Diese Verhältnisse können nur erkannt werden durch Wegnahme von einer der 3 für Wasserstoff in das Benzol eingetretenen Gruppen. Man muss also hinzufügen, dass sie nur Geltung haben unter der Voraussetzung, dass diese Wegnahme keinen wesentlichen Einfluss auf die Beziehungen der rückbleibenden Gruppen und Grundstoffe zu einander, ausübt. Dann kann man sagen, da alle Verhältnisse in beiden Nitrosalicylsäuren unverändert bleiben und nur die Vertauschung von Wasserstoff durch die Nitrogruppe Verschiedenheiten hervorrufen kann: die Nitrogruppen vertreten in den 2 verschiedenen Säuren zwei verschiedene Metawasserstoffatome. Es ist dies dieselbe Betrachtung, die sich auf die beiden, aus Metabrombenzoësäure beim Nitriren entstehenden,  $\alpha$  und  $\beta$  Metabromorthonitrobenzoësäuren <sup>1)</sup> anwenden lässt.

## 2) Eine Dinitrosalicylsäure [aus beiden Mononitrosalicylsäuren].

Um einen Begriff davon zu erlangen, in welcher Art sich die zwei eigenthümlichen Nitrosalicylsäuren bei weiterer Nitrirung verhalten werden, habe ich gemeinsam mit H. Behaghel von Adlerskron, jede dieser Nitrosalicylsäuren in eine Dinitrosalicylsäure übergeführt.

Der eine von uns hat früher gemeinsam mit Morse <sup>2)</sup> darauf hingewiesen, dass saure Gruppen oder Grundstoffe bei Vertretung von Benzolwasserstoffatomen, zu schon im Benzol für Wasserstoff vorhandenen Gruppen oder Grundstoffen, wenn diese in Vergleich mit den nachher eintretenden chemisch positiv sind, in die Ortho- und Parabeziehung, sind sie aber chemisch negativ zu jenen in die Metabeziehung treten. Diese Gesetzmässigkeit zeigt sich deutlich bei der Mononitrirung der Salicylsäure. H. Behaghel von Adlerskron zeigte nun, dass beide Nitrosalicylsäuren beim Nitriren nur eine Dinitrosalicylsäure und zwar die bereits bekannte <sup>3)</sup> geben. Dieser

<sup>1)</sup> Ann. Chemie 149, 129.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VIII, 475, 873, 1222.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. 69, 230. 1849, 78, 1. 1851, 163, 1 (1872) 173, 40 (1874).

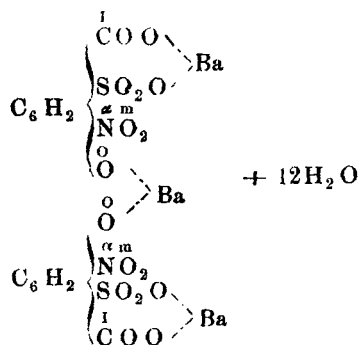
Umstand spricht, bei Zugrundelegung der üblichen Benzolbilder, für die weitere Gültigkeit der angeführten Gesetzmässigkeit. Sicherer wird diese Annahme, wenn gezeigt sein wird, dass diese Dinitrosalicylsäure bei Ersetzung der Hydroxylgruppen durch Wasserstoff die Dimetanitrobenzoesäure liefert, welche weiter unten beschrieben werden soll.

Die Dinitroorthohydroxybenzoesäure  $C_6H_2(\overset{m}{NO_2})(\overset{m}{NO_2})$   
 $\overset{O}{OH} \cdot \overset{I}{COOH} + H_2O$  bildet dicke, glänzende Nadeln, die im trocknen Zustand trübe werden. Sie ist schwer löslich in kaltem Wasser und noch weniger löslich in dünnen Säuren. Die wässrige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid roth. Sie schmilzt bei  $173^\circ$ . Es wurde eine Reihe der schön krystallisirenden Salze der Verbindung dargestellt und untersucht. Die Säure ist so stark, dass verdünnte Salz- oder Salpetersäure, wie schon Cahours und Stenhouse angeben, das Monokaliumsalz derselben nicht zerlegen. Der Aethyläther der Säure schmilzt bei  $99 - 100^\circ$ . Derselbe ist bereits von Cahours und Salkowski beschrieben haben.

Ausser kleinen Mengen von Pikrinsäure und bei der Nitrirung der  $\beta$ -Nitrosalicylsäure, von  $\beta$ -Nitrophenol, konnten keine anderen Verbindungen in irgend erheblicher Menge neben dieser Dinitrosalicylsäure aufgefunden werden.

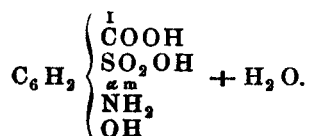
### 3) Schwefelsäure und $\alpha$ -Nitro- und $\alpha$ -Amidosalicylsäure.

Nach Versuchen von M. Mandt geht  $\alpha$ -Nitrosalicylsäure (Schmpkt  $228^\circ$ ) beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure in eine Nitrosulfisalicylsäure über. Diese Säure giebt ein in haarfeinen, gelben Nadeln krystallisirendes Calcium- und Bariumsalz



die Bariumatome können in dieser Verbindung auch in anderer Art gebunden sein.

Wird ein Salz dieser Säure mit Zinn und Salzsäure behandelt, so entstehen farblose Nadeln von



Krystallisirte Salze konnten mit dieser Amidosäure nicht gebildet werden.

Wird  $\alpha$ -Metamidoorthohydroxybenzoësäure  $\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{OH} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{COOH}$  mit rauchender Schwefelsäure erhitzt, so entsteht  $\text{C}_6\text{H}_2 (\text{OH}) \cdot (\text{NH}_2) (\text{SO}_2\text{OH}) \text{COOH} + 3\text{H}_2\text{O}$  in farblosen, glänzenden Nadeln.

Wird diese Säure mit Calciumcarbonat gekocht, so erhält man in sehr geringen Mengen ein Salz:

$(\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{OH} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} \cdot \text{SO}_2\text{O})_2 \text{Ca} + 5\text{H}_2\text{O}$  in kleinen zu Warzen vereinigten Krystallen.

Diese Verbindungen werden noch genauer bearbeitet werden.

## II. Ueber eine Dinitrobenzoësäure und Nitramidobenzoësäure.

1) A. Böcker hat sich auf meine Veranlassung die Aufgabe gestellt, die Natur derjenigen Dinitrobenzoësäure festzustellen, die durch Nitrirung der Metanitrobenzoësäure in sehr grosser Menge (vielleicht ausschliesslich) entsteht. Da die zuerst in die Benzoësäure eingeführte Nitrogruppe zur Carboxylgruppe in der Metabeziehung steht, so kam es hier zunächst darauf an, zu zeigen, in welcher Beziehung sich die zweite Nitrogruppe zur Carboxylgruppe befindet. Zu diesem Zweck wurde die Dinitrobenzoësäure in eine Nitroamidobenzoësäure übergeführt und in dieser die Amidogruppe durch Wasserstoff ersetzt. Es entstand dann Metanitrobenzoësäure; daher war entweder die nach der ersten eingeführte zweite Nitrogruppe in eine Amidogruppe übergeführt und entfernt worden oder die beiden Nitrogruppen stehen beide in der Metabeziehung zur Carboxylgruppe. Um zwischen diesen beiden Fällen zu entscheiden, wurde nun in der erwähnten Nitramidobenzoësäure die Amidogruppe durch Chlor und schliesslich die Nitrogruppe der so entstandenen Metanitrochlorbenzoësäure durch Wasserstoff ersetzt. Durch diese Umsetzung entsteht Metachlorbenzoësäure. Damit ist der Beweis geliefert, erstens, dass in der aus Benzoësäure und Salpetersäure in grösster Menge darstellbaren Dinitrobenzoësäure beide Nitrogruppen und alle diese ersetzenden Bestandtheile in der Metabeziehung zur Carboxylgruppe stehen, es müssen also zwei Metawasserstoffatome hier vorhanden sein; zweitens machen diese Versuche

die Annahme sehr wahrscheinlich, dass in die Benzoësäure eintretende negative Gruppen oder Grundstoffe hauptsächlich die Metastellen besetzen. Bedenkt man endlich, dass Wurster und Ambühl aus der hier untersuchten Dinitrobenzoësäure eine Diamidobenzoësäure und aus dieser das Metadiamidobenzol dargestellt haben, so muss, wenn die Metabeziehung der Amidogruppen im Benzol und die Metabeziehung zwischen der Carboxyl- und der Nitrogruppe in der Metanitrobenzoësäure dieselbe ist, die hier untersuchte Dinitrobenzoësäure, kurz gesagt, eine sog. symmetrische Verbindung, wie z. B. die Mesitylsäure sein.

Um die Dinitrobenzoësäure aus Metanitrobenzoësäure  $C_6H_3(NO_2)_2COOH$  (Schmpkt. 204—205°) zu kennzeichnen, wurde zunächst eine sehr grosse Anzahl ihrer Salze sehr genau untersucht, und ebenfalls ihr Aethyläther.

Darauf wurde dieselbe mit Schwefelammon in die Nitramidobenzoësäure übergeführt  $C_6H_3 \cdot NO_2 \cdot NH_2 \cdot COOH$  (Schmpkt. 208°). Diese Säure bildet lange, hell goldglänzende Nadeln, wenn sie aus Wasser krystallisirt. Aus Eisessig scheidet sie sich in derben Krystallen ab.

Diese Säure brauchte A. Böcker nicht genau zu untersuchen, da dieselbe sehr gründlich von L. Grube bearbeitet worden ist.

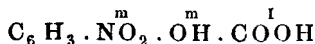
Diese Nitramidobenzoësäure wurde mittelst ihrer Diazoverbindung und deren Behandlung mit Alkohol in eine Nitrobenzoësäure übergeführt und diese in eine Amidosäure verwandelt. Die Nitrosäure erwies sich bei genauester Prüfung als Metanitrobenzoësäure, die Amidosäure als Metaamidobenzoësäure.

Nun wurde dieselbe Nitramidobenzoësäure wieder mit Hülfe der Diazoverbindung in eine Chlornitrobenzoësäure  $C_6H_3 \cdot NO_2 \cdot Cl \cdot COOH$  verwandelt, welche kleine farblose, in Wasser schwer lösliche Nadelchen bildet, die bei 147° schmelzen. Zur Kennzeichnung der Nitrochlorsäure wurde ihr Barium- und Bleisalz untersucht. Dann wurde dieselbe in eine Amidosäure mit Zinn und Salzsäure übergeführt. Diese Chloramidosäure bildet lange, farblose, aus Wasser leicht auskrystallisirende Nadeln, die bei 215—216° schmelzen. Es wurde das Barium-, Silber- und Kupfersalz der Amidosäure untersucht und dieselbe schliesslich wieder nach vorhergehender Ueberführung in eine Diazoverbindung in eine Chlorbenzoësäure übergeführt, die sich als Metachlorbenzoësäure erwies. Freilich ist die Metachlorbenzoësäure für die jetzigen Anforderungen nicht ganz genügend genau untersucht worden, daher die hier erhaltene Säure nicht alle die oft widerspruchsvollen Eigenschaften zeigen konnte, welche von der Metachlorbenzoësäure angeführt werden.

Diesem Uebelstand soll durch eine genaue Untersuchung der Metachlorbenzoësäure abgeholfen werden. —

2) Nitramidobenzoëssäuren wurden auch von W. Stelzer aus benzoylirter und acetylirter Metaamidobenzoëssäure durch Nitrirung und darauf folgender Entfernung der Acetyl- oder Benzoylgruppe dargestellt. Auf diese Art sind die Nitramidosäuren aber nur sehr schwer zu gewinnen.

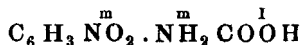
3) L. Grube hat im Anschluss an seine Untersuchung der Metanitrometamidobenzoëssäure dieselbe auch in Nitrohydroxybenzoëssäure



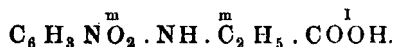
übergeführt. Diese Säure bildet stets einen mikroskopisch krystallinischen gelbbraunen Niederschlag. Sie ist in Wasser kaum, in Alkohol leicht löslich. Sie zersetzt sich ehe sie schmilzt und scheint keine gut krystallisirenden Salze zu geben. Ihr Zink- und Bariumsalz wurden untersucht.

Aus der Metanitrometamidosäure wurde auch die Metadiamidobenzoëssäure dargestellt, alle Angaben von Griess können für dieselbe bestätigt werden. Aus der Diamidosäure wurde endlich das Metadiamidobenzol nach dem Verfahren von Wurster und Ambühl bereitet.

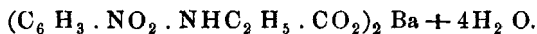
4) R. Rollwage hat die Metanitrometamidobenzoëssäure



mit Bromäthyl behandelt. Es entsteht dann Nitroäthylimidobenzoëssäure



Dieselbe ist in Wasser sehr schwer löslich und krystallisirt aus demselben in ganz kleinen gelben Nadeln; sie schmilzt bei 208°. Ihr Bariumsalz bildet schöne hellrothe Nadeln



Von der Säure wurde ferner das Kalium-, Blei-, Zink-, Natrium-, Kalium- und Ammonsalz dargestellt.

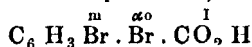
### III. Ueber einige Bi- und Tribrombenzoëssäuren und Hydroxybibrombenzoëssäuren (Bibromsalicylsäuren).

Diese Untersuchung wurde unternommen, um eine genaue und vollständige Vergleichung derartiger Säuren anzubahnen.

Wird in den beiden aus Metabrombenzoëssäure durch Nitrirung entstehenden  $\alpha$ - und  $\beta$ -Metabromorthonitrobenzoëssäuren die Nitrogruppe mittelst der Diazoverbindungen durch Brom ersetzt, so erhält man, wie A. D. Lawrie gefunden hat, die zwei folgenden Säuren.

#### Metabromorthobrombenzoëssäuren.

1) a)  $\alpha$ -Metabromorthobrombenzoëssäure (aus  $\alpha$ -Metabromorthonitrobenzoëssäure Schmpkt. 250°)





bildet in Wasser schwer lösliche lange Nadeln, die bei  $228^{\circ}$  schmelzen und ein in Wasser schwer lösliches, in farblosen Nadeln krystallisirendes Bariumsalz  $(C_6 H_3 Br_2 CO_2)_2 Ba + 4\frac{1}{2} H_2 O$  geben.

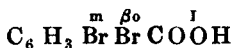
Mit dieser Säure stimmt die von mir und Burghard <sup>1)</sup> aus Parabromnitrobenzoësäure in gleicher Art dargestellte Bibrombenzoësäure im Aussehen, in der Löslichkeit und im Schmelzpunkt genau überein. Auch die Bariumsalze beider Säuren sind weder in der Zusammensetzung, noch in der Löslichkeit verschieden.

Diese auffällige Gleichheit dieser beiden Bibrombenzoësäuren konnte darin ihren Grund haben, dass die Parabrombenzoësäure sich gegen Salpetersäure anders verhalte als die Parachlorbenzoësäure, von der allein bisher nachgewiesen worden ist, dass sie durch Amidirung und Entfernung des Chlors Metaamidobenzoësäure giebt. Diese unwahrscheinliche Vermuthung wird durch die folgenden Versuche von J. W. Raveill widerlegt. Zweitens konnte man annehmen, die Beobachtungen über die Nitrirung der vielfach untersuchten Metabrombenzoësäure seien doch nicht genau. Aber auch diese Annahme ist nach sehr sorgfältigen neuen Versuchen von H. Beutnagel zurückzuweisen.

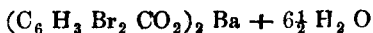
Es bleiben also nur die sehr beachtenswerthen Annahmen übrig, dass entweder die beiden Säuren gleich sind, was kaum zu glauben ist, oder dass die Unterschiede dieser isomeren Säuren an ihrem Schmelzpunkte und Aussehen und an der Zusammensetzung ihrer Bariumsalze, an deren Ansehen, und bei oberflächlicher Prüfung, an der Löslichkeit der Säuren und Salze nicht hervortreten.

Eine genauere Vergleichung der beiden Säuren wird augenblicklich vorgenommen.

b)  $\beta$ -Metabromorthobrombenzoësäure



(aus  $\beta$ -Metabromorthonitrobenzoësäure vom Schmpkt.  $141^{\circ}$ ). Die Säure bildet kurze, farblose bei  $153^{\circ}$  schmelzende Nadeln, die nicht viel löslicher als Metabrombenzoësäure sind. Das Bariumsalz



ist leicht löslich in Wasser und dünnem Alkohol und bildet breite farblose Nadeln. Das Kaliumsalz krystallisirt in langen Nadeln, aus Alkohol ohne Krystallwasser. Das Bleisalz bildet kleine in Wasser schwer lösliche Nadeln und krystallisirt mit 5 Mol. Wasser.

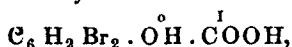
Neben der  $\beta$ -Bibrombenzoësäure entstanden noch die folgenden beiden Säuren.

a) Eine Tribrombenzoësäure  $C_6 H_2 Br_3 \cdot COOH$ , die in farblosen bei  $178^{\circ}$  schmelzenden Nadeln krystallisirt und ein in Tafeln

<sup>1)</sup> Diese Berichte VIII, 558.

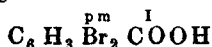
krystallisirendes Bariumsalz mit 3 Mol. Wasser und ein weisses in Wasser unlösliches Bleisalz bildet.

b) Eine Bibromsalicylsäure



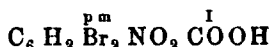
die farblose bei 221° schmelzende Nadeln giebt und deren Lösung sich mit Eisenchlorid tief violett färbt. Einige Salze dieser Säure wurden untersucht.

2) Edgar F. Smith hat die von mir und Burghard dargestellte Parametabrombenzoësäure

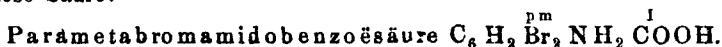


vom Schmpkt. 229° in eine

a) Parametabromnitrobenzoësäure



durch Nitriren übergeführt, diese Säure bildet zarte, farblose Nadeln und schmilzt bei 162°. Es wurde ihr Natrium-, Kalium-, Blei-, Barium-, Calcium- und Magnesium untersucht. Diese Säure ist wahrscheinlich dieselbe, welche ich gemeinsam mit Angerstein auf andere Art dargestellt habe. Bei Behandlung mit Zinn- und Salzsäure giebt diese Säure:

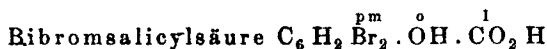


Diese Verbindung besteht aus farblosen Nadeln, die bei 225° schmelzen. Ihr Barium-, Strontium-, Calcium- und Kupfersalz wurden untersucht. Mit Säuren verbindet sie sich, wie es scheint, nicht mehr. Diese Säure soll noch mit Wasserstoff behandelt werden, um sie zu entbromen, damit dann die Beziehung der Carboxylgruppe zur Amidogruppe erkennbar wird. Ihre Diazoverbindungen geben mit Bromwasserstoff eine Tribrombenzoësäure



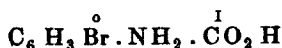
Dieselbe schmilzt bei 195°, bildet aus Alkohol krystallisirt, da sie in Wasser kaum löslich ist, kleine farblose Nadeln. Ihr leicht lösliches Bariumsalz krystallisirt mit 5 Mol. Wasser.

Neben diesen Säuren wurde hier noch



vom Schmpkt. 218° erhalten. Die in farblosen Nadeln krystallisirende Säure färbt sich mit Eisenchlorid violett. Ihr Natrium- und Bariumsalz wurden untersucht.

b) E. F. Smith hat ferner aus Orthobromnitrobenzoësäure (Schmpkt. 177°) die Amidosäure



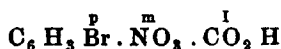
(Schmpkt. 180°) (ist noch zu entbromen) und aus dieser eine



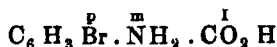
dargestellt. Diese Säure bildet farblose Nadeln und scheint bei 150° zu schmelzen. Ihr in Warzen sich absetzendes Bariumsalz enthält kein Krystallwasser.

### 3) Metaamidobenzoësäure aus Parabromnitrobenzoësäure.

J. W. Raveill hat die Parabrombenzoësäure (Schmpkt. 248°—251°) in

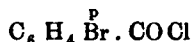


(Schmpkt. 199°) und diese in

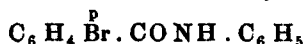


verwandelt, aus welcher Säure dann durch Wasserstoff, aus Natriumamalgam und Wasser, alles Brom entfernt und durch Wasserstoff ersetzt wurde. Die so entstandene Metaamidobenzoësäure bildete zu Warzen vereinte Nadeln, schmolz bei 173—174°, bildete ein lebhaft grünes Kupfersalz, ein sehr lösliches Bariumsalz mit 4 Mol. Krystallwasser und eine in Nadeln krystallisirende salzsaure Verbindung.

Zu einem anderen Zweck wurde aus der Parabrombenzoësäure das krystallisirende Chlorid



und aus diesem das in farblosen Blättern krystallisirende Anilid



(Schmpkt. 197°) dargestellt.

### 4) Bibromsalicylsäure und Bromnitrosalicylsäureamid.

R. Rollwage hat ferner die aus Salicylsäure und Brom entstehende Bibromsalicylsäure genauer untersucht.

Die Säure bildet farblose Nadeln, die schwer in Wasser, leicht in Alkohol löslich sind und bei 219° schmelzen. Ihre Lösung färbt sich mit Eisenchlorid violett. Es wurde ein Barium-, Blei- und Ammonsalz der Säure untersucht. Diese Säure sollte durch Ueberführung der Hydroxylgruppe in die Amidogruppe in eine Bibrombenzoësäure übergeführt werden. Dies gelang bisher nicht, da kein Salz



dargestellt werden konnte. Noch weniger gelingt die Darstellung eines solchen Salzes mit einer Monobromsalicylsäure.

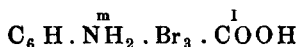
Wird z. B. Bromsalicylsäure mit Kalilauge im Ueberschuss gemischt und dann die Lösung mit Silbernitrat versetzt, der Niederschlag getrocknet und mit Jodäthyl gekocht, die Masse mit Alkohol ausgezogen und der Auszug mit alkoholischem Ammoniak hoch erhitzt, so erhält man nur Bromsalicylsäureamid. Dies giebt nitrit



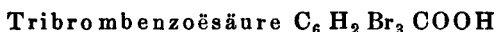
eine starke Säure.

## 5) Tribrombenzoësäure.

H. Völlbrecht liess Brom auf Metaamidobenzoësäure einwirken und untersuchte die wenig bekannte so entstehende Tribromamido-  
benzoësäure



(Schmpkt. 170.5°). Das Kalium-, Natrium-, Barium-, Bleisalz und der Aethyläther der Säure wurden analysirt und die Amidosäure übergeführt in eine

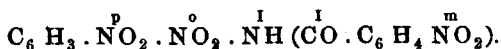


(Schmpkt. 186.5°). Sie bildet Nadeln und ist in Wasser schwer löslich. Das in Tafeln krystallisirende Bariumsalz enthält  $5\frac{1}{2}$  Mol. Krystallwasser. Auch das Kalium-, Natrium-, Calciumsalz und der Aether der Säure wurden untersucht.

## IV. 1) Para-, Meta- und Orthonitrobenzanilid und Salpetersäure.

Es sollte durch diese Untersuchung nachgewiesen werden, dass aus diesen Nitrobenzaniliden, wenn sich in ihnen die Benzimido- und Nitrogruppe in der Orthobeziehung befinden, bei weiterer Nitrirung eine Orthoparanitroverbindung entsteht und dass umgekehrt, hat man Paranitrobenzanilid, aus diesem beim Nitriren dieselbe Paraortho-Verbindung sich bildet, während die Metanitroverbindung andere Dinitroverbindungen geben muss. Bei der sehr mühsamen Untersuchung ergab sich, dass die Nitrirung sich in diesen Fällen auch noch auf die Benzoylgruppe erstreckt und zwar bemerkt man einen Einfluss der Nitrogruppe in der Anilingrouppe auf die Nitrirung der Benzoylgruppe. Diese Untersuchung ist von E. v. Schwartz ausgeführt worden.

a) Das sog. Paranitrobenzanilid (Schmpkt. 199°) giebt nitriert ein Trinitrobenzanilid vom Schmpkt. 165°, welches sich spalten lässt in Metanitrobenzoësäure und Dinitroanilin vom Schmpkt. 176°, ist also wohl



Diese Verbindung giebt beim Amidiren eine sehr zersetzliche Base, wahrscheinlich eine Anhydrobase.

b) Das Orthonitrobenzanilid (Schmpkt. 94°) giebt nitriert genau dasselbe Trinitrobenzanilid, hierdurch wird die oben angeführte Formel bestätigt.

c) Das Metanitrobenzanilid (Schmpkt. 154°) giebt mit Salpetersäure behandelt nicht weniger als drei Trinitrobenzanilide (Schmpkt.: 178°, 202°, 212°). Nur die bei 178° schmelzende Verbindung konnte etwas genauer untersucht werden. Dieselbe lässt sich spalten: in ein Nitroanilin vom Schmelzpunkt 175°, das wohl kaum mit dem früher erhaltenen, gleich hoch schmelzenden identisch

ist, und eine Säure, die bisher freilich nur durch den Wassergehalt ihres Bariumsalzes, das in schönen gelblichen derben sehr löslichen Nadeln krystallisirte, als Orthonitrobenzoëssäure erkannt wurde. Die beiden anderen Trinitroverbindungen erlitten beim Spalten zu tiefgehende Zerlegungen.

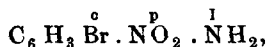
Bei dieser Gelegenheit muss der beachtenswerthe Umstand angeführt werden, dass wie früher Mears angeführt hat (diese Ber. IX, 774) bei der Nitrirung von Benzanilid neben der Para- und Orthonitroverbindung auch noch eine ganz stetig bei 144° schmelzende schön krystallisirende Mononitroverbindung entsteht. Diese Angabe ist von v. Schwartz bestätigt worden.

Mears hat aus dieser Verbindung bei 108° schmelzendes Metanitrilanilin abgeschieden, trotzdem ist diese Verbindung nicht das aus Metanitrilanilin (aus Dinitrobenzol vom Schmpkt. 90°) und Benzoylchlorid entstehende Metanitrobenzanilid, das genau bei 154° schmilzt, wovon sich E. v. Schwartz überzeugt hat. Ob das bei 144° schmelzende Mononitrobenzanilid vielleicht eine Verbindung von zwei isomeren Mononitrobenzaniliden ist, konnte bisher nicht festgestellt werden.

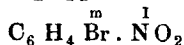
## 2) Nitranilide und Brom.

Diese der vorhergehenden entsprechende Untersuchung ist von Herbert M. Johnson ausgeführt worden.

Wird Paranitrobenzanilid (Schmpkt. 199°) mit Brom behandelt, so entsteht Orthobromparanitrobenzanilid (Schmpkt. 160°) in farblosen langen Nadeln. Kalilauge giebt mit dieser Verbindung Benzoesäure und Orthobromparanitroanilin

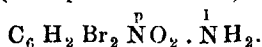


das kleine, gelbe, in Wasser und Alkohol lösliche, bei 104.5° schmelzende Nadeln bildet, die Körner bereits aus Nitroorthodibrombenzol (Schmpkt. 58.5°) und Ammoniak erhalten hat. Diese Verbindung giebt beim Ersetzen der Amidogruppe durch Wasserstoff Nitrobrombenzol

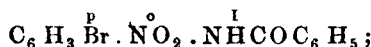


(Schmpkt. 56°) in kleinen gelblichen Prismen. Beim Amidiren entsteht aus dem Bromnitrobenzanilid Orthobromparaamidobenzanilid (Schmpkt. 205°), das aus Alkohol in farblosen Blättern krystallisirt. Da die Amidirung mit Eisessig vorgenommen worden war, so entstand neben dieser Verbindung Paracetamidobrombenzanilid, das aus Alkohol in grossen glänzenden Tafeln zu erhalten, in denen es sehr schwer löslich ist.

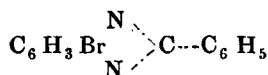
Neben dem Paranitroorthobrombenzanilid entstand stets etwas Paranitrobibromanilin (Schmpkt. 203—204°)



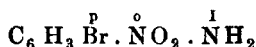
Wird Orthonitrobenzanilid mit Brom behandelt, so entsteht Parabromorthonitrobenzanilid



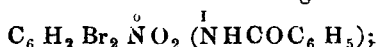
es bildet schöne, gelbliche Tafeln, die bei  $137^\circ$  schmelzen; dieselbe Verbindung entsteht, wie Meinecke gezeigt hat, wenn Parabrombenzanilid nitriert wird. Bei der Behandlung mit Wasserstoff im Entstehungszustand hat Johnson dieselbe Anhydrobase



(Schmpkt.  $200^\circ$ ) erhalten, die Meinecke aus seiner Verbindung darstellte. Das Parabromorthonitranilin

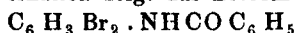


aus diesem Bromnitrobenzanilid bildete gelbe in Wasser schwer lösliche Nadeln vom Schmpkt.  $112\text{--}113^\circ$  C. Hier entstand ebenfalls neben der Monobrom- eine Bibromverbindung



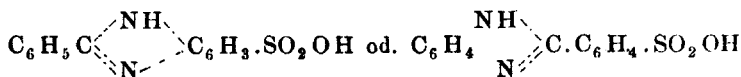
auch diese Verbindung hat Meinecke beobachtet, sie bildet kleine gelbe Nadeln und schmilzt bei  $194\text{--}195^\circ$  C.

Ein auffälliges Verhalten zeigt das Bibrombenzanilid



(Schmpkt.  $134^\circ$ ), aus Benzanilid und Brom bereitet. Werden die farblosen Blätter dieser Verbindung mit rauchender Salpetersäure behandelt, so wird Brom ausgetrieben und es entsteht Monobromdinitrobenzanilid in kleinen, farblosen Nadeln, die bei  $221^\circ$  schmelzen. Dieselbe Verbindung entsteht aus Orthonitromonobrombenzanilid und rauchender Salpetersäure.

Endlich sei noch erwähnt, dass Johnson auch die Sulfgruppe ( $\text{SO}_2\text{OH}$ ) in das Anhydrobenzoyldiamidobenzol eingeführt und von der so erhaltene sehr zersetzliche Säure

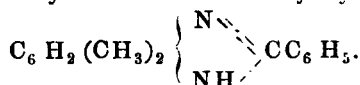


das gut krystallisierende Barium- und Natriumsalz dargestellt hat.

## V. Anhydrobasen.

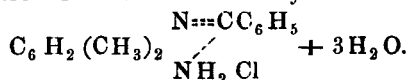
1) Wird nach F. Boyes Xylidin, aus Steinkohlentheerxylol (Sdpkt.  $138\text{--}140^\circ$ ) durch Nitriren und Amidiren gewonnen, mit Benzoylchlorid behandelt, so entsteht  $\alpha$ -Benzoylxylidin ( $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2(\text{NH} \cdot \text{CO} \text{C}_6\text{H}_5)$ ), welches oft aus Alkohol umkrystallisiert, schöne farblose Nadeln giebt, die bei  $192^\circ$  schmelzen. Kocht man diese Verbindung mit starker Salpetersäure und fällt die entstandene Nitroverbindung

mit Wasser aus und krystallisirt sie aus Alkohol um, so entstehen gelbe Nadeln  $C_6H_2NO_2 \cdot (CH_3)_2(NH \cdot CO C_6H_5)$  (Schmpkt.  $184.5^\circ$ ). Mit Wasserstoff aus Zinn und Eisessig giebt diese Nitroverbindung das Acetat des  $\alpha$ -Anhydroadamidobenzoylxylo



Dasselbe giebt mit Natronlauge die Base, welche mit einem Molekül Krystallwasser krystallisirt. Sie bildet aus Alkohol krystallisirt farblose Nadeln, die bei  $195^\circ$  schmelzen. Diese Base lässt sich nicht, wie Amidverbindungen, benzoyliren, auch Amyl konnte in dieselbe nicht eingeführt werden. Es wurden das gut krystallisirende Chlorid, Nitrat, ein Sulfat und ein Oxalat der Base untersucht.

$\beta$ -Xylidin aus käuflichem Xylidin (Sdpkt.  $198-210^\circ$ ) wurde mit Benzoylchlorid behandelt, es entsteht dann  $\beta$ -Benzoylxylidin  $C_6H_3(CH_3)_2(NH \cdot CO C_6H_5)$  (Schmpkt.  $140^\circ$ ) in farblosen Nadeln. Die Nitroverbindung desselben  $C_6H_2NO_2 \cdot (CH_3)_2 \cdot (NH \cdot CO C_6H_5)$  bildet, aus Alkohol krystallisirt, lange bei  $178^\circ$  schmelzende Nadeln. Wird diese Verbindung amidirt, so scheint eine zweite Anhydrobase zu entstehen, deren Chlorid in Tafeln krystallisirt von der Formel:



Aus den beschriebenen Benzoylverbindungen wurden auch die Xylidine abgeschieden und einige Salze derselben untersucht.

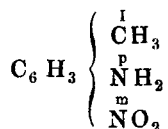
2) a. Auf meine Veranlassung hat E. v. Schack, ehe die Mittheilung von Ladenburg (d. B. VII, 1133) veröffentlicht worden war, eine ganz entsprechende Untersuchung unternommen, bei dieser Gelegenheit wurden ausserdem folgende Beobachtungen gemacht.

Die farblosen Nadeln von Benzmesidin  $C_6(CH_3)_3H_2NHCO C_6H_5$  (Schmpkt.  $204^\circ$ ) geben neben einem trinitirten Benzmesidin (farbloße bei etwa  $300^\circ$  schmelzende Nadeln); Mononitrobenzmesidin  $C_6(CH_3)_3H \cdot NO_2 \cdot NHCO C_6H_5$ , in farblosen bei  $168.5^\circ$  schmelzenden Krystallen. Aus dieser Verbindung kann das Nitromesidin in goldgelben bei  $75^\circ$  schmelzenden Nadeln abgeschieden werden. Aus diesem Nitromesidin wurde mit krystallisirtem Metanitrobenzoylchlorid das Metanitrobenzmesidin dargestellt

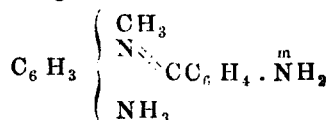
$C_6(CH_3)_3H_2 \cdot (NH \cdot CO C_6H_4^mNO_2)$  farblose Prismen, Schmpkt.  $205^\circ$ . Wird diese Verbindung nitriert, so entsteht neben Metanitrobenzodinitromesidin  $C_6(CH_3)_3(NO_2)_2(NH \cdot CO C_6H_4NO_2)$  (farbloße Nadeln, Schmpkt.  $307^\circ$ ), das Metanitrobenzmononitromesidin  $C_6(CH_3)_3 \cdot NO_2H(NH \cdot CO C_6H_4 \cdot NO_2)$  (farbl. Kryst., Schmpkt.  $207^\circ$ ). Diese Verbindung zerfällt mit Salzsäure auf  $150^\circ$

erhitzt in Nitromesidin und Metanitrobenzoesäure. Da diese Verbindung schwer in grossen Mengen herzustellen ist, so konnte sie nicht zu beabsichtigten Versuchen weiter verwendet werden.

b. Metanitrobenzparatoluid  $C_6(\overset{p}{CH_3})H_4 \cdot \overset{I}{NH} \cdot (CO C_6 H_4 NO_2)$  (farblose bei  $162^\circ$  schmelzende Nadeln) giebt nitriert  $C_6(CH_3)H_3 NO_2 \cdot (NH \cdot CO C_6 H_4 NO_2)$  (gelbe, lange bei  $188.5^\circ$  schmelzende Nadeln). Die Nitroverbindung kann leicht in Nitrotoluidin (Schmpkt.  $114-115^\circ$ ) also



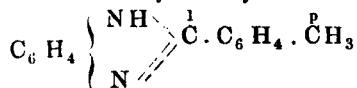
und Metanitrobenzoesäure übergeführt werden. Diese Verbindung gab beim Amidiren eine eigenthümliche Anhydroverbindung:



(farblose Blätter, Schmpkt.  $228^\circ$ ). Dieselbe krystallisirt mit 1 Mol. Krystallwasser. Es wurde ihr Chlorid, Sulfat und Nitrat analysirt.

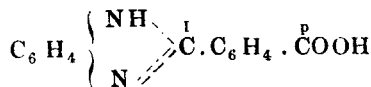
Ferner ist auf meine Veranlassung eine Reihe Anhydrobasen aus Orthodiamiden und Toluylsäure dargestellt worden, diese Untersuchungen sind unter der Leitung des Hrn. Dr. Brückner ausgeführt worden, der sie in Zusammenhang mit seinen Arbeiten über Toluylsäure veröffentlicht wird.

3) L. Hanemann hat Anhydrotoluyldiamidobenzol



(farblose Nadel, Schmpkt.  $268^\circ$ ) und seine Salze untersucht. Die Base entsteht entweder aus Orthodiamidobenzol und Paratoluyldichlorid, gleichzeitig mit Ditoluyldiamid, oder besser aus Orthonitranilin und Paratoluyldichlorid.

Diese Base kann zu einer in langen farblosen Nadeln krystallisirenden Säure



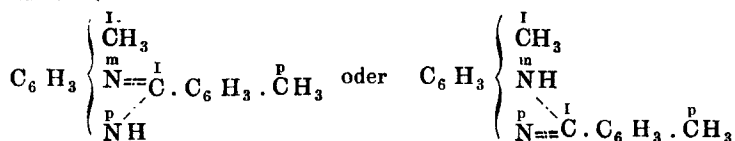
oxydirt werden.

Derartige Säuren geben eigenthümliche Basen durch Kohlensäure- und Wasseraustritt, wie J. Stoddard gefunden hat. Es soll versucht



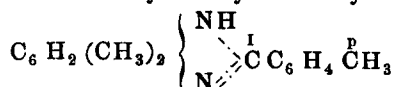
werden, ob einfachere gleichartige Basen nicht auch aus Amidobenzoëssäuren zu erhalten sind.

4) D. O. Plate hat in entsprechender Weise das Anhydrotoluyldiamidotoluol



(farblose Nadeln) dargestellt. Es wurde das Chlorid, Sulfat und Nitrat der Base untersucht.

5) W. Fricke hat Anhydrotoluyldiamidoxylo



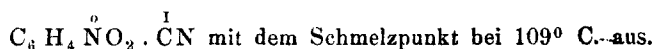
(farblose Nadeln, Schmpkt. 217°) dargestellt und das Sulfat, Chlorid und Nitrat der Base untersucht.

Noch in Arbeit sind eigenthümliche Basen, die aus Salicylsäurechlorid und Zimmtsäurechlorid mit Orthodiamiden und Amidon gebildet werden. Ferner untersuchten O. Kern und J. Pini die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Orthoamidobenzoëssäure.

Hanemann hat Succinaphtil  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}(\text{CO C}_2\text{H}_4\text{CO})$  (farblose in Alkohol lösliche Nadeln, Schmpkt. 152°) und Succinaphtilamid (farblose in Alkohol unlösliche Nadeln, Schmpkt. 285°) nitriert; es entstehen gelbe Nadeln von Dinitrosuccinaphtil (Schmpkt. 250°). Das Succinaphtylamid gab in Eisessig lösliches Tetranitrosuccinaphtylamid  $(\text{C}_{10}\text{H}_5(\text{NO}_2)_2\text{NH})_2(\text{CO C}_2\text{H}_4\text{CO})$  in ganz feinen, farblosen Nadeln (Schmelzpunkt 225°), und in Eisessig unlösliches:  $(\text{C}_{10}\text{H}_3(\text{NO}_2)_4\text{NH})_2\text{CO C}_2\text{H}_4\text{CO}$  (Schmpkt. 256°). Bei der Amidirung dieser Verbindungen konnten keine zur Untersuchung geeigneten Verbindungen erhalten werden.

## VI. Orthonitro- und Orthoamido-Benzonitril.

C. P. Baerthlein hat Orthonitrobenzoylchlorid auf vollständig gesättigtes, wässriges Ammonhydroxyd einwirken lassen und hat dann das so gebildete, in heissem Wasser und Alkohol leicht lösliche, in langen farblosen Nadeln krystallisirende Orthonitrobenzamid (Schmpkt. 174°) mit Phosphorsäureanhydrid bis auf 180° erhitzt, die erkaltete Masse mit Wasser ausgezogen und den in Wasser unlöslichen Rückstand in Alkohol gelöst. Aus dem Alkohol scheiden sich dann schöne, in kochendem Wasser leicht lösliche Nadeln von Orthonitrobenzonitril



Diese Verbindung wurde dann mit Zinn und mit Salzsäure gesättigtem Eisessig behandelt. Nach Entfernung des Zinns und der Salzsäure blieb das in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche

Orthoamidobenzonitril  $C_6H_4 \overset{0}{N}H_2 \cdot \overset{1}{C}N$  zurück. Dasselbe bildet gelbliche Nadeln, die bei  $103^\circ$  schmelzen. Das sehr lösliche Sulfat, Nitrat und Chlorid der Base wurden untersucht.

Dies Orthoamidobenzonitril kann auch durch Erhitzen des Ammon-orthonitrobenzoates erhalten werden.

## VII.

K. Buchka hat gefunden, dass Acetophenon bei sehr langsamer Nitrirung und starker Abkühlung nur schön krystallisirtes, bei 80 bis  $81^\circ$  schmelzendes, farbloses, mit Wasserdampf flüchtiges Mononitroacetophenon ( $C_6H_4 \cdot \overset{m}{NO_2} CO \cdot (CH_3)$ ) giebt.

Beim Behandeln mit Wasserstoff aus Zinn und Salzsäure wird in demselben eine Amidogruppe gebildet, ob gleichzeitig 2 oder 1 Mol. Wasserstoff auf 1 Mol. Amidoacetophenon aufgenommen wurden, konnte durch die Analyse nicht nachgewiesen werden.

Das Chlorid der Verbindung ( $C_6H_4 \cdot NH_3 Cl \cdot$ )  $CO (CH_3)$  ist sehr zerfliesslich. Auch das Nitrat bildet sehr lösliche kleine Krystalle. Das Sulfat ist gleichfalls äusserst löslich.

Bei der Oxydation des Nitroacetophenons entstand Metanitrobenzoësäure. Wird Acetophenon nicht bei sehr starker Abkühlung nitrirt, so entsteht neben dem eben besprochenen Nitroacetophenon bekanntlich ein Syrup, wird dieser oxydirt, so giebt er, wie es scheint, neben Metanitrobenzoësäure etwas Paranitrobenzoësäure (?). Die hochschmelzenden Krystalle, die neben dem Syrup bei der Nitrirung entstehen, sind Metanitrobenzoësäure.

Emmerling und Engler<sup>1)</sup> geben an, bei der Behandlung des Acetophenons mit Wasserstoff entstände der bei  $120^\circ$  schmelzende Isophenyläthylalkohol und neben diesem flüssiges Phenyläthylpinakon.

Buchka hat diesen Versuch wiederholt, konnte aber nur die mit Wasserdampf (bei  $100^\circ$ ) vollständig flüchtigen, bei  $120^\circ$  schmelzenden, farblosen Krystalle erhalten und diese veränderten sich bei wochenlangem Stehen mit Natriumamalgam in wässrigem Alkohol durchaus nicht.

Die Analyse dieser Krystalle spricht dafür, dass sie das Phenylpinakon ( $C_6H_5 \cdot COH \cdot CH_3$ )<sub>2</sub> sind. Freilich kann die Analyse allein hier nicht entscheiden. Beim Nitriren geben diese Krystalle eine sehr zersetzliche Verbindung.

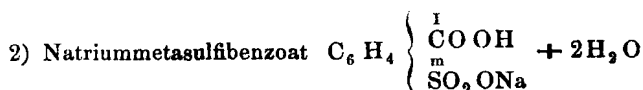
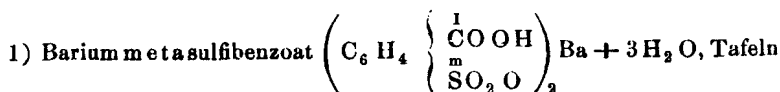
<sup>1)</sup> Diese Berichte IV, 1472.

# VIII. Ersetzung einer Diazogruppe durch die Sulfigruppe ( $\text{SO}_2\text{OH}$ ).

Hr. Dr. Wiesinger, unter dessen Leitung diese Versuche ausgeführt worden sind, hat früher auf meine Veranlassung versucht, die Diazogruppe durch die Sulfigruppe zu ersetzen, um so auch die Sulfverbindungen aus den Nitroverbindungen ableiten zu können. Eine solche Ueberführung würde von nicht geringer theoretischer Bedeutung sein. Dr. Wiesinger hat damals Metadiazoidimobenzoësäure mit Schwefligersäure in eine Sulfibenzoësäure übergeführt<sup>1)</sup>, aber die Umsetzung erfolgte nicht glatt.

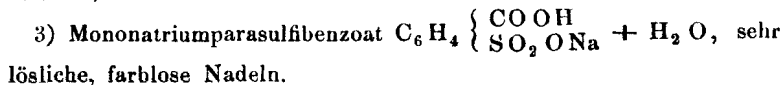
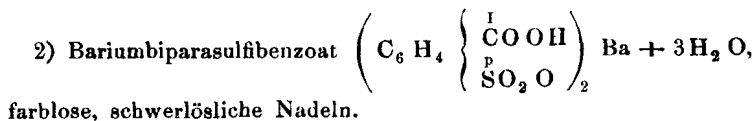
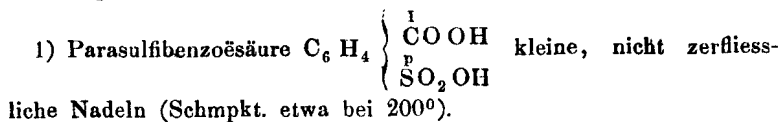
Dr. Wiesinger hat nun mit H. Vollbrecht gut getrocknete Metadiazoidimobenzoësäure mit einer alkoholischen Lösung von Schwefligersäure behandelt. Nachdem keine Stickstoff-Entwicklung mehr beobachtet wurde, kochte man mit Bariumcarbonat und fällte das Bariumsulfibenzoat mit Alkohol aus, in dem das Bariummetamidobenzoat sehr löslich ist.

Es wurde untersucht:



Die Metasulfibenzoësäure bildet zerfliessliche Krystalle.

In gleicher Art wurde erhalten:



# IX. Jodecyan und Amide.

Dr. Frerichs und ich haben (d. Ber. IX, 776) Versuche beschrieben, die sich auf eine eigenthümliche Umsetzung der Amide mit Jodecyan beziehen. Orthodiamidobenzol und Jodecyan gaben eine

<sup>1)</sup> Dissert. Göttingen. 1874

Base  $C_6H_4(NH_2)_2C$  oder  $(C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot N)_2C$ . Um zwischen diesen beiden Formeln zu entscheiden, wurden folgende Versuche angestellt.

Zunächst wurde nach einer ergiebigen Darstellungsweise der Mononitroaniline gesucht und dieselbe, besonders für Para- und Metanitrilanilin, in folgendem Verfahren gefunden.

Anilinsulfat wird in viel kalter englischer Schwefelsäure gelöst und tropfenweise, bei starker Abkühlung mit der berechneten Menge rauchender, ebenfalls mit Schwefelsäure sehr stark verdünnter Salpetersäure zusammengebracht. Dann wird unter Abkühlung mit Wasser verdünnt und mit Rohsoda neutralisirt. Die Nitraniline werden darauf abfiltrirt und mit Wasser destillirt. Mit dem Dampf geht Ortho- und Meta- über, Paranitrilanilin bleibt zurück. Die getrockneten Nitraniline werden dann aus Wasser oder Benzol umkrystallisirt und so leicht getrennt.

Lässt man alle 3 Nitraniline aus Wasser krystallisiren, so erhält man schöne, lange, gelbe Nadeln, die ganz stetig nach viermal wiederholtem Umkrystallisiren bei  $94^\circ$  schmolzen. Sobald dieselben aber aus Benzol krystallisirt werden, spalten sie sich in Paranitrilanilin und Metanitrilanilin. Das ganz reine Orthonitrilanilin schmilzt bei  $71^\circ$ , das Metanitrilanilin bei  $114^\circ$ , das Paranitrilanilin bei  $147^\circ$ . Das Metanitrobenzanilid schmilzt bei  $155.5^\circ C$ .

Bei diesem Verfahren erhält man Para- und Metanitrilanilin sehr reichlich, die Orthoverbindung in verhältnissmässig geringer Menge, wahrscheinlich aus folgenden Gründen. Die Orthoverbindung wird am leichtesten zersetzt, am leichtesten weiter nitriert und ist am löslichsten, kann daher am wenigsten leicht vollständig aus den Lösungsmitteln herausgebracht werden.

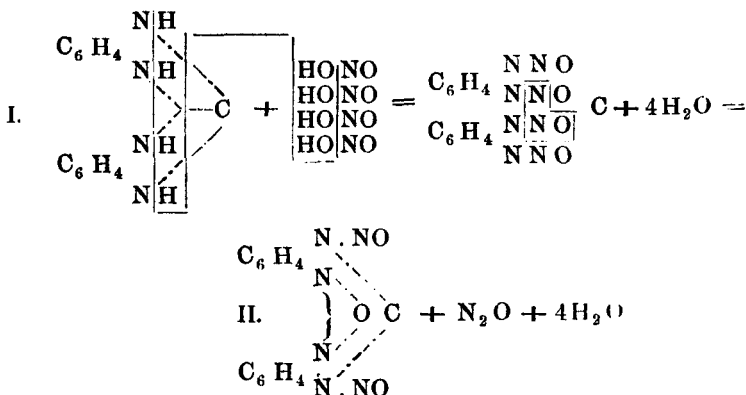
Man sieht, das Anilin verhält sich hier beim Nitriren wie ein Mittelglied zwischen Benzanilid und Benzoessäure, giebt viel von der Meta-, aber auch von der Para- und Orthonitroverbindung; es spricht dies Verhalten dafür, dass die  $(NH_2 \cdot OSO_2OH)$ -Gruppe im Anilinsulfat sich sauer, ähnlich wie die saure Carboxylgruppe, verhält.

Wird die Base  $(C_6H_4 \cdot N_2H_2)_2C$  in Wasser fein vertheilt mit Salpetersäure behandelt, so wird die braune Verbindung schön roth und Gas entwickelt sich. Wird das Gemisch dann gekocht, so entweicht Stickoxyd und beim Erkalten scheidet sich ein sehr feiner, rother Niederschlag ab. Diese rothe Verbindung ist nur in heissem Eisessig etwas löslich und scheint aus dem Eisessig beim Erkalten in kaum bei sehr starker Vergrößerung sichtbaren rothen Krystallen sich abzuscheiden.

In Alkalihydroxyd löst sich die rothe Verbindung leicht mit brauner Farbe auf.

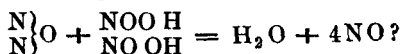
In Ammonhydroyd ist sie ebenfalls leicht löslich. Eine hierbei entstehende Ammonverbindung krystallisirt in langen, gelben Nadeln. Diese geben mit Säuren behandelt eine farblose Säure.

Die Analyse des rothen Niederschlages ergab die Zusammensetzung:  $C_{13}H_8N_6O_3$ . Man muss daher folgende Entstehung desselben annehmen:

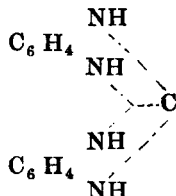


Diese Umsetzung steht mit dem wichtigen, in neuer Zeit vielfach beobachteten Verhalten der Imidoverbindungen, allgemein mit der Wirkung der Gruppen, die nur ein Wasseratom leicht oder überhaupt abgeben können, auf Salpetrigsäure, vollständig im Einklang.

Warum Stickoxyd und nicht Stickoxydul bei der Umsetzung auftritt, ist bisher nicht aufgeklärt worden, vielleicht giebt:



Nach diesen Beobachtungen kommt der Base, als weitaus wahrscheinlichste Zusammensetzung, die folgende zu:

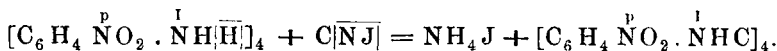


Hr. Rabe hatte diese Versuche unter der Leitung von Dr. Freichs weiter geführt. Jodcyan und Anilin giebt, wie bekannt, Jodanilin und zwar das Jodanilin mit dem Schpkt.  $83^\circ$ , dasselbe Jodanilin entsteht aus Jod und Anilin, ist also wohl Orthojodanilin. Mit Benzoylchlorid giebt es ein Jodbenzanilid mit dem Schpkt.  $180^\circ$ . Es bildet lange, farblose Nadeln.

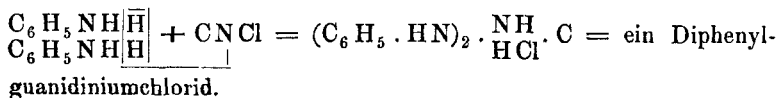
Wird Benzanilid (Schpkt. 163<sup>0</sup>) mit Jodcyan erhitzt, so entsteht ein Jodbenzanilid in röthlichen Blättchen, die bei 210<sup>0</sup> schmelzen. Das Jodanilin konnte aus dieser Verbindung in farblosen, silberglänzenden Blättchen abgeschieden werden. Es ist wahrscheinlich Parajodanilin.

Da das Jod des Jodecyans bei Einwirkung auf Anilin und Benzanilid stets in die Benzolgruppe eintritt, so suchte man diese durch Nitrirung für Jod weniger angreifbar zu machen. Zu diesem Zweck wurde Paranitranilin hergestellt und mit Jodecyan auf 110<sup>0</sup>—120<sup>0</sup> erhitzt.

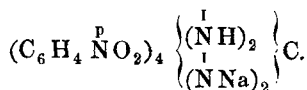
Es entsteht dann eine Verbindung, die schwer in Eisessig und Anilin, leichter in alkoholischer Natronlauge mit prachtvoll rother Farbe löslich ist und folgende Zusammensetzung zeigt  $(C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot NH)_4C$ . Entstanden nach folgender Gleichung:



Die Umsetzung entspricht hier also nicht der wichtigen Hofmann'schen Umwandlung des Anilins durch Chloreyan.

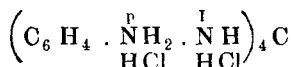


Die Verbindung soll Carboparanitrotetraimidobenzol genannt werden. Die Verbindung bildet sehr kleine rothe Krystalle, schmilzt über 300<sup>0</sup>, wird durch Salpetersäure nicht geändert. Giebt mit Natronlauge auf 100<sup>0</sup> erhitzt ein unlösliches gelbes Natriumsalz von der Formel:



Wird das Carboparanitrotetraimidobenzol lange Zeit mit Zinn und Salzsäure gekocht, so entsteht das Chlorid einer Base, die mit Natronlauge behandelt sich als Carboparaamidotetraimidobenzol  $[C_6H_4 \cdot \overset{p}{N}H_2 \cdot \overset{i}{NH}]_4C$  erwies. Diese Verbindung bildet farblose Tafeln, schmilzt bei 138<sup>0</sup> C., ist unzersetzt flüchtig und ist in Wasser sehr leicht löslich.

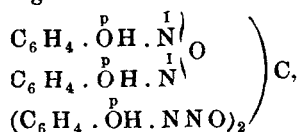
Das Chlorid



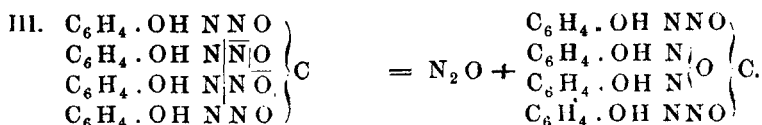
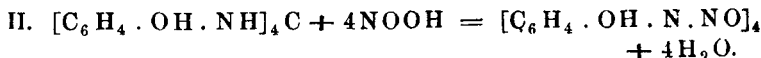
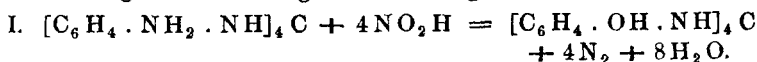
bildet kleine, meist röthliche Tafeln und ist in Wasser sehr leicht löslich.

Auch das sehr zersetzliche Nitrat der Base wurde dargestellt.

Mit wässriger Salpetrigsäure giebt diese Verbindung folgende Nitrosoazooxyhydroxyverbindung:



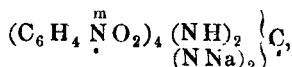
die nach folgender Gleichung entstehen mag:



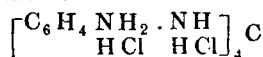
Diese Verbindung bildet einen gelbbraunen Niederschlag, ist ganz unlöslich in Wasser und Eisessig, löslich in Schwefelsäure mit brauner Farbe und schwer löslich in Natronlauge. Durch diese Eigenschaften und ihre Zusammensetzung unterscheidet sich diese Verbindung von dem Diazo-resorcin von Weselsky (d. Ber. IV, 631), das hier hätte entstehen können.

Carbometanitrotetraimidobenzol ( $\text{C}_6\text{H}_4 \overset{\text{m}}{\text{N}}\text{O}_2 \cdot \overset{\text{i}}{\text{N}}\text{H}$ )<sub>4</sub>C entsteht aus Metanitränilin und Jodcyan.

Diese Verbindung bildet einen grünen Niederschlag, ist mit gelbgrüner Farbe in Anilin und alkoholischer Natronlauge löslich und schmilzt bei 286° C. Salpetersäure wirkt auf die Verbindung nicht ein. Mit Natronlauge bildet es



dies braune Salz ist in Wasser ganz unlöslich. Beim Amidiren giebt die grüne Metanitroverbindung Carbometaamidotetraimidobenzol ( $\text{C}_6\text{H}_4 \overset{\text{m}}{\text{NH}_2} \cdot \overset{\text{i}}{\text{NH}}$ )<sub>4</sub>C, diese Base bildet ein hellgelbes mit Wasserdampf flüchtiges Oel. Das Chlorid



bildet fast schwarze Nadeln, die sich leicht in Wasser mit brauner Farbe lösen.

Die Base giebt mit Salpetrigsäure:  $[(\text{C}_6\text{H}_4 \overset{\text{m}}{\text{OH}})_4 \cdot \text{N}_2\text{O} \cdot (\text{NNO})_2] \text{C}$ . Diese Verbindung stellt einen dunklen Niederschlag dar.

Obgleich einige der hier beschriebenen Verbindungen schwer zu kennzeichnen sind und sich von gewissen Diamidobenzolen und Diazo-hydroxybenzolverbindungen in der Zusammensetzung wenig unterscheiden, so machen diese Versuche doch die hier für diese neuen Verbindungen angenommenen Zusammensetzungen bereits höchst wahrscheinlich.

#### X. Benzanilid und Bernsteinsäurechlorid.

Es sei hier kurz angeführt, dass Hr. Dr. Frerichs, als er auf meine Veranlassung Bernsteinsäurechlorid auf Benzanilid einwirken liess, zu unserer grossen Ueberraschung ein prachtvoll krystallisirendes, galzsaures Salz einer ebenfalls sehr schön krystallisirenden, farblosen, sauerstofffreien Base  $C_{42}H_{36}N_4$ , die bei  $217^{\circ}$  schmilzt, erhielt. Die Base und ihre schön krystallisirenden Salze sind in Wasser nicht löslich, aber leicht löslich in Alkohol.

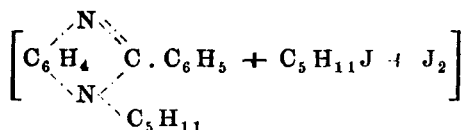
Es stimmt dies Verhalten gegen Wasser und Alkohol mit einer oft gemachten Beobachtung überein, dass eine Verbindung in der die Kohlenwasserstoffgruppen dem Gewicht nach sehr vorherrschen, die Löslichkeitsverhältnisse eines Kohlenwasserstoffs zeigt. Herrschen andere Bestandtheile vor, so wird die Löslichkeit von diesen bedingt.

Dr. Frerichs wird diese Base mit E. Böhnig weiter untersuchen. Um den Hergang bei der Bildung dieser Base kennen zu lernen, hat Dr. Frerichs auch bereits die Einwirkung von Benzanilid auf Phosphorsäureanhydrid einer genauen Prüfung zu unterziehen begonnen.

#### XI. Ueber die Einwirkung von Jodamyl und Jodamyl und Jod auf Anhydrobenzoyldiamidobenzol.

Ich habe A. Pichler veranlasst, die schön braunroth gefärbte Verbindung zu untersuchen, welche ich gemeinsam mit Sennewald bei der Einwirkung von Jodamyl auf Anhydrobenzoyldiamidobenzol, neben der von Sennewald untersuchten Verbindung beobachtet hatte.

Diese Verbindung bildet dunkelbraunrothe, sehr dünne Tafeln, die wenig in kaltem, leicht in heissem Alkohol, noch leichter in kochendem Eisessig löslich sind und bei  $111-112^{\circ}$  schmelzen. Die Verbindung ist unlöslich in Wasser. Ihre Zusammensetzung lässt sich durch die Formel:

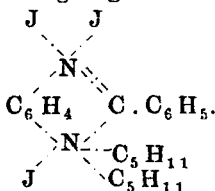


ausdrücken, sie ist also amyliertes Anhydrobenzoyldiamidobenzol, verbunden mit Jodamyl und Jod. Silbernitrat fällt nicht alles Jod ans

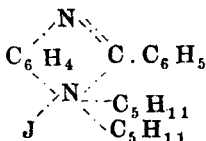


dieser Verbindung aus. Diese Verbindung entspricht also den bekannten Verbindungen aus Tetraäthylammonjodür und Jod  $[(C_2H_5)_4NJ_3]$ . Das Jod, welches zur Bildung nöthig ist, stammt von zersetzter Jodwasserstoffsäure her, die sich in noch nicht bekannter Art bei diesen Umwandlungen theilweise mit einem Theil der Basen zerlegt.

Man kann der Verbindung folgende Formel geben:



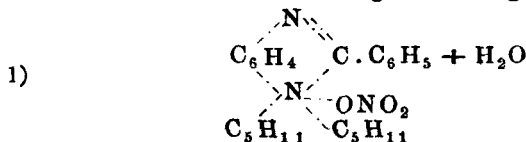
Wird die alkoholische Lösung der Verbindung mit Bleihydroxyd im Wasserbad erhitzt, so verwandelt sich die Verbindung zunächst in farblose Krystallnadeln von der Zusammensetzung



Es ist dann nur ein Mol. Jod von der Verbindung entfernt worden.

Wird die Verbindung so lange mit Bleihydroxyd gekocht, bis in der Lösung kein Jod mehr vorhanden ist, so entsteht eine jodfreie Base. Diese Base krystallisirt aus Alkohol in kleinen Blättern, die bei  $90-91^\circ$  schmelzen. Wird sie aber aus Wasser umkrystallisirt, so bildet sie derbe Tafeln und sehr zarte Nadeln, die bei  $164^\circ$  schmelzen.

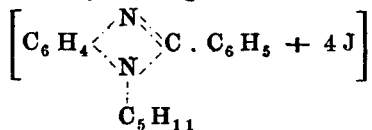
Das Nitrat dieser Base bildet schöne, grosse, derbe Tafeln oder Nadeln, die in Wasser ziemlich leicht löslich sind und sich beim starken Eindampfen als klares Oel abscheiden, das oft langsam erstarrt. Beim Trocknen über Schwefelsäure wird das Salz trübe, verliert also wohl Wasser. Seine Zusammensetzung scheint folgender Art zu sein:



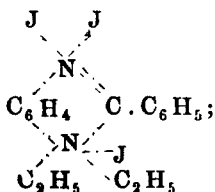
Eine Reihe Salze der Base und eine Platinchloridverbindung sprechen dafür, dass dieselbe Hydroxylgruppen aufnehmen kann. Dieser Punkt soll noch untersucht werden. Ich will bei dieser Gelegenheit auch die Jodverbindungen des Tetraäthylammonjodürs in den Kreis der Untersuchungen ziehen.

2) Wird bei der Bereitung der eben besprochenen, rothbraunen Jodverbindung, Jod hinzugefügt, so entsteht eine zweite, fast schwarze

Verbindung. Diese schwarze, grünlich schillernde Verbindung bildet aus Alkohol krystallisirt, grosse dünne Tafeln, dieselben haben vielleicht (nach einigen Analysen) folgende Zusammensetzung:



3) Endlich wurde eine der rothen Amylverbindung ganz entsprechende Aethylverbindung hergestellt. Sie bildet hellrothbraune Blätter, die bei 154—155° schmelzen und folgende Zusammensetzung zeigen:



die weitere Untersuchung dieser Verbindungen behalte ich mir vor.  
Göttingen, im August 1877.

## Correspondenzen.

433. C. W. Blomstrand, aus Lund, im August 1877.

Während der Zeit seit meiner letzten Correspondenz sind verschiedene chemische Untersuchungen bei uns erschienen. Von den meisten sind doch schon die Hauptergebnisse durch die Verfasser selbst den Berichten mitgetheilt worden. Wo dem so ist, beschränke ich mich zur Hinweisung auf das somit schon im Voraus bekannte.

Ich mache den Anfang mit den werthvollen Beiträgen zur Kenntniss des Naphthalins, die, aus dem Laboratorium in Upsala hervorgegangen, in verschiedenen Aufsätzen sich in Oefvers. af. Sv. Vet. Ak. Forhandl. publicirt vorfinden.

Von P. T. Cleve werden Versuche mitgetheilt über Nitrosulfonsäuren, das Sulfonaphthalid, die Naphtionsäure und einige neue Chlorderivate.

Die  $\alpha$ -Nitronaphthalinsulfonsäure entsteht bei Nitrirung der  $\alpha$ -Sulfonsäure, wurde aber vorzüglich durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Nitronaphthalin dargestellt. Die Säure krystallisirt mit 4 aq.