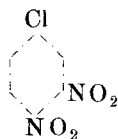


liegende Phenylendiamin darzustellen. Es ist jedoch die Einwirkung des Natriumamalgams eine sehr träge und habe ich mein Ziel noch nicht erreichen können. Bedenkt man, dass das Orthophenylendiamin gegen Eisenchlorid dasselbe Verhalten zeigt wie das Chlorphenylendiamin, dass das Nitro-*m*-Chlornitrobenzol durch Nitriren von Metachlornitrobenzol dargestellt wurde, dass ferner ein unverkennbares Bestreben zur Bildung von 1, 3, 4 Derivaten<sup>1)</sup> vorhanden ist, so erscheint es nicht unwahrscheinlich, dass dem Nitro-*m*-Chlornitrobenzol die Formel:



zukommt.

Das Nitrometachlornitrobenzol reagirt auch mit anderen aromatischen Aminen, mit Aminen der Fettreihe und Amiden (Harnstoff). Uebergiesst man es mit Isocyansäureäther (aus cyansaurem Kalium und äthylschwefelsaurem Natrium) in der Kälte, so erstarrt das Gemisch nach kurzer Zeit zu einer aus glänzenden gelben Nadeln bestehenden Krystallmasse.

Ich setze die Untersuchung dieser Körper fort.

Giessen, Universitätslaboratorium, den 16. Mai 1876.

## 208. H. Hübner: Mittheilungen aus dem Göttinger Universitätslaboratorium.

(Eingegangen am 17. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

### 1) Metanitrobenzanilid aus Benzanilid. Von L. Mears.

Es ist früher im hiesigen Laboratorium nachgewiesen worden, dass bei der Nitrirung von Benzanilid Para- und Orthonitrobenzanilid entstehen, es hat sich jetzt gezeigt, dass neben diesen Verbindungen auch das Metanitrobenzanilid sich bildet.

Zieht man das nitrirte, trockne Benzanilid anhaltend mit kaltem Chloroform aus, oder erwärmt man es mit demselben, so löst das Chloroform das Ortho- und Metanitrobenzanilid auf, während das Paranitrobenzanilid zurückbleibt. Wird die Lösung der Anilide in Chloroform dann eingetrocknet und der Rückstand mit kochendem Alkohol aufgenommen, so krystallisiren aus diesem zunächst die gelben breiten Nadelfächer des Metanitrobenzanilids, welches umkrystallisirt den unveränderlichen Schmelzpunkt von 144° zeigt. Dies Anilid ist

<sup>1)</sup> Wroblevsky: diese Berichte VII, 1060.

in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol wenig löslich, während die Orthoverbindung in letzterem leicht löslich ist. In Chloroform sind beide Verbindungen fast gleich löslich. Natronlange spaltet aus dieser Verbindung das bei  $108^{\circ}$  schmelzende Metanitroanilin ab.

Die Metaverbindung scheint vielleicht nur bei Anwendung von sehr starker Salpetersäure zu entstehen.

## 2) Orthonitracetanilid aus Acetanilid. Von W. Grethen.

Wird Acetanilid nitriert, so scheidet sich nach dem Verdünnen mit Wasser aus der verdünnten Salpetersäure fast nur das bei  $208^{\circ}$  schmelzende Parannitracetanilid ab, während in der wässrigen Säure das Orthonitracetanilid gelöst bleibt.

Schüttelt man die verdünnte Salpetersäure mit Chloroform gut durch, so wird das Orthonitracetanilid von demselben aufgenommen.

Wird das Orthonitracetanilid, nach Vertreibung des Chloroforms, aus Alkohol oder Wasser umkrystallisiert, so erhält man es in gelben Blättern, die bei  $78^{\circ}$  schmelzen. Mit starker Salzsäure bei  $140^{\circ}$  kann man aus diesem Acetanilid das Orthonitrilanilin (Schmelzpunkt  $71^{\circ}$ ) am besten abscheiden.

## 3) Metaamidobenzanilid. Von Sennewald.

Bei der Nitrirung des Benzanilids entsteht, wie Hr. Mears gezeigt hat, auch Metanitrobenzanilid neben der Para- und Orthoverbindung. Das so erhaltene Metanitrobenzanilid giebt amidirt das bei  $250^{\circ}$  (?) schmelzende Metaamidobenzanilid  $C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot (NH \cdot COC_6H_5)^m$ . Es ist fast unlöslich in kaltem Chloroform und lässt sich daher durch dasselbe vom Paramidobenzanilid trennen, welches in demselben leicht löslich ist. Es bildet farblose rhomb. Prismen.

1) Das salzsaure Salz  $C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot (NH \cdot COC_6H_5)^m \cdot H \cdot Cl$  bildet farblose, lange Nadeln, die leicht in heissem Wasser, schwer in kaltem Wasser und wässriger Salzsäure löslich sind. Das Salz giebt leicht Salzsäure ab.

2) Das Sulfat  $C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot (NH \cdot COC_6H_5)^m \cdot H_2O_2SO_2$  bildet lange, farblose Nadeln und ist auch in heissem Wasser schwer löslich.

3) Das Nitrat  $C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot (NH \cdot COC_6H_5)^m \cdot H \cdot ONO_2$  bildet lange, farblose in Wasser leicht lösliche Nadeln.

## 4) Zur Kenntniss des Anhydrobenzoyldiamidobenzols. Von Sennewald.

I. Das früher von Hübner und seinen Schülern untersuchte Anhydrobenzoyldiamidobenzol muss nach diesen Untersuchungen noch eine Imidgruppe (NH) enthalten, also noch ein durch Kohlenwasser-

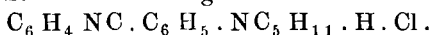
stoffe vertretbares Wasserstoffatom. Um das Vorhandensein dieses vertretbaren Wasserstoffatoms nachzuweisen, wurden folgende Versuche angestellt.

Zunächst wurde für das Wasserstoffatom eine Kohlenwasserstoffgruppe mit hohem Atomgewicht ( $C_5H_{11}$ ) eingeführt, um den durch die Analyse, bei Einfügung einer Kohlenwasserstoffgruppe, nachweisbaren Unterschied in der Zusammensetzung der ursprünglichen und der aus ihr abgeleiteten Verbindung, bei diesen Basen mit bereits sehr hohem Atomgewicht, möglichst gross zu machen.

Wird Anhydrobenzoyldiamidobenzol mit überschüssigem Jodamyl, aus dem gewöhnlichen Amylalkohol, drei Stunden lang auf  $180^\circ$  in einer Röhre erhitzt, dann der theilweise feste Röhreninhalt mit Alkohol aus der Röhre gelöst, der Alkohol verdampft und der Rückstand mit heissem Wasser behandelt, so lässt das Wasser eine dunkle in Blättern krystallisirende Verbindung zurück, die noch untersucht werden soll, und löst die Jodwasserstoffverbindung der amylierten Base auf. Mit Binatriumcarbonat fällt die Base aus der Jodwasserstoffverbindung als dicker, weisser Niederschlag aus. Aus Alkohol krystallisirt die Base  $C_6H_4NC \cdot C_6H_5 \cdot NC_5H_{11}$  in mikroskopischen rhombischen Tafeln, die bei  $270^\circ$  schmelzen.

1) Jodwasserstoffverbindung  $C_6H_4NC \cdot C_6H_5 \cdot NC_5H_{11} \cdot H \cdot J$  lange, hellgelbe, in Wasser ziemlich lösliche Nadeln, von ungemein bitterem Geschmack.

2) Chlorwasserstoffverbindung

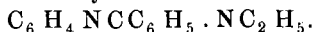


lange, farblose, in Wasser leicht lösliche Nadeln.

3) Sulfat  $C_6H_4NC \cdot C_6H_5 \cdot NC_5H_{11} \cdot H_2 \cdot O_2SO_2$  lange, farblose, in Wasser schwer lösliche Nadeln.

4) Nitrat  $C_6H_4 \cdot NC \cdot C_6H_5 \cdot NC_5H_{11} \cdot H \cdot ONO_2$  farblose, leicht in Wasser lösliche Nadeln.

II. Aethylanhydrobenzoyldiamidobenzol



Die Base wurde wie die amylierte Verbindung dargestellt, sie ist in Wasser ziemlich löslich und entsteht ebenfalls neben einer zweiten Verbindung.

1) Chlorwasserstoffverbindung  $C_6H_4NC \cdot C_6H_5 \cdot NC_2H_5 \cdot HCl$  lange, farblose, in Wasser leicht lösliche Nadeln.

2) Basisches Sulfat  $(C_6H_4NC \cdot C_6H_5 \cdot NC_2H_5)_2H_2 \cdot O_2 \cdot SO_2$  farblose, in Wasser leicht lösliche Nadeln.

5) Vorläufige Mittheilung über die Einwirkung von Jodcyan auf Amide. Von H. Hübner und F. Frerichs.

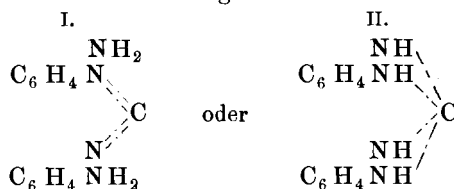
In der Absicht den Kohlenstoff unmittelbar für Wasserstoff zunächst in Amidogruppen einzuführen, untersuchten wir die Umsetzung

von Jodecyan mit Diamidobenzolen, da die vorliegenden Versuche über die Einwirkung von Jodecyan auf Monamidobenzol (Anilin) nicht den beabsichtigten Verlauf in der angedeuteten Richtung versprochen.

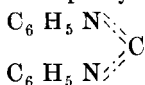
Lässt man Jodecyan auf Ortho- oder Paradiamidobenzol einwirken, so scheidet sich, abgesehen von nicht bedeutenden Nebenumsetzungen, hauptsächlich Jodammonium ab und der Kohlenstoff der Cyangruppe tritt für Wasserstoff ein.

Die so gebildeten Verbindungen könnten als Amidocarbodiphenylimide aufgefasst werden, da sie aber von dem Carbodiphenylimid (Weith, diese Ber. VII, 11) sehr verschiedene Eigenschaften zeigen, so gewinnen andere Auffassungen an Wahrscheinlichkeit.

Ist der Kohlenstoff in den betreffenden Verbindungen für den Wasserstoff der Amidogruppe eingetreten, so kann man mit Berücksichtigung der analytischen Werthe hauptsächlich nur zwischen folgenden Formeln für diese Verbindungen wählen.

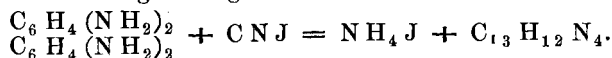


Unsere Versuche geben noch keine Entscheidung für die eine oder andere Formel. Da die Orthobase zweisäurig ist, so könnte dieser Umstand für die erste Formel mit den zwei Amidogruppen sprechen, wenn nicht das Carbodiphenylimid

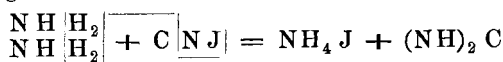


einsäurig wäre, demnach die erste Formel einer dreisäurigen Base entsprechen sollte.

Die Umsetzung ist folgende:

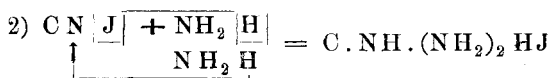


Dieser Umsetzung entsprechend kann man die Bildung des Cyanamids in folgender Art:

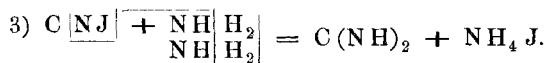


auffassen und gelangt so ohne eine Umlagerung annehmen zu müssen zu der Formel, die man jetzt vielfach für die des gewöhnlichen Cyanamids hält.

Man hat demnach folgende Umsetzungen von  $\text{CN}\bar{\text{R}}$  mit ammoniakartigen Verbindungen:



[Die Bildung dieser Verbindung kann der Entstehung von  $\text{C}(\text{NH})_2$  immer vorausgehen und die letztere Verbindung durch den Austritt von Jodammon bewirkt werden.]



Reibt man Jodecyan und Orthodiamidobenzol (Schmelzpunkt  $102^\circ$ ), beide in ganz trockenem Zustande zusammen, so erwärmt sich die Masse und erweicht, giebt Jod etwas Cyanwasserstoff ab und erstarrt dann wieder. Die so entstandene dunkle Masse ist in Wasser theilweise, in Alkohol fast ganz löslich, entwickelt mit Alkalilauge Ammoniak und hinterlässt mit Alkalien gewaschen eine krystallisirbare gelbe Base.

Die in Alkohol sehr lösliche Base scheidet sich auf Wasserzusatz zum Alkohol in langen Nadeln aus, welche die Farbe des gefällten Goldes haben. Werden diese Nadeln verflüchtigt, so verdichten sie sich in rothen, dem Alizarin in der Farbe täuschend ähnlichen Nadeln, die in Säuren gelöst und mit Alkalien gefällt wieder goldgelb erscheinen. Die Zusammensetzung der Base entspricht der Formel  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_4$ . — Folgende Salze derselben wurden untersucht.

1) Sulfat  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2\text{SO}_2 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Die Base giebt mit Schwefelsäure eine tiefblaue Lösung, aus der sich kleine gut ausgebildete dunkelblaue Octaëder absetzen, die sich aus kochendem Wasser umkrystallisiren lassen.

2) a.  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 2\text{HCl}$ . Dies Salz scheidet sich aus starker, wässriger Salzsäure in violetten Blättchen ab, die schon über Schwefelsäure Salzsäure abgeben.

b.  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{HCl} + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Diese Verbindung bildet sich mit verdünnter Salzsäure. Sie ist viel schwerer löslich als das Salz mit 2 Molekülen Chlorwasserstoff und bildet kleine, glänzende, schwarzblaue Nadeln, die bei  $130^\circ$  unzersetzt getrocknet werden können.

3)  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2(\text{H} \cdot \text{ONO}_2)_2 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Die Base und dünne Salpetersäure bilden gut ausgebildete, glänzende, kleine, schwarzblaue Nadeln. Das Salz giebt bei  $100^\circ$  nicht Wasser ab und wird bei  $120 - 130^\circ$  zerlegt.

Die Base giebt mit überschüssigem Jodäthyl eine sehr dunkle, wie es scheint krystallisirte Masse, die bisher aus keinem Lösungsmittel umkrystallisirt werden konnte.

Mit überschüssigem Benzoylchlorid auf  $150^{\circ}$  erhitzt giebt die Base eine schwarze Masse, die sich in mässig starker Schwefelsäure mit schön violetter Farbe löst. Aus dieser Lösung scheidet Wasser die monobenzoylirte Base  $C_{13}H_{11}N_4 \cdot (C_6H_5CO)$  in kleinen gelben Nadeln ab. Mit Säuren scheint diese Base Salze zu geben, die durch Wasser zerlegt werden.

Jodcyan und Paradiamidobenzol geben, in gleicher Weise wie die Orthoverbindung und Jodcyan, eine in gut ausgebildeten gelben Nadeln krystallisirende Base, die sich nach dem Verflüchtigen in kleinen gelben Nadeln verdichtet.

Wir beabsichtigen diese Umsetzungen der Cyangruppe auch unter anderen Verhältnissen zu untersuchen.

## 209. A. Steiner: Untersuchungen über die Constitution der Fulminate.

(IV. Fortsetzung.)

(Eingegangen am 15. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

### 1. Zersetzung des Quecksilberfulminats durch Schwefelwasserstoff.

Der heurige Winter bot mir reichliche Gelegenheit, den aus Quecksilberfulminat mittelst trockenem Schwefelwasserstoff gewonnenen Körper<sup>1)</sup>, dessen Untersuchung seiner leichten Zersetzlichkeit wegen bei Sommertemperatur nicht gut ausführbar war, in reichlicher Menge zu gewinnen und zu studiren.

Ueber seine Reindarstellung will ich noch erwähnen, dass der vom Schwefelquecksilber abfiltrirte Aether, der einen Theil des Körpers gelöst enthält, nach seinem Verdampfen ausser dem neuen Körper noch eine wässrige Lösung von Sulfoeyanammonium und Oxalsäure zurücklässt, in der freier Schwefel schwimmt. Lässt man diese Lösung einige Zeit stehen, so krystallisirt Oxalsäure in langen Krystallen aus. Um nun den Körper aus dieser Lösung vom Schwefel frei zu gewinnen, wird mit Wasser zusammengespült, wobei sich dasselbe milchig trübt. Das Wasser wird mit dem darin schwimmenden Schwefel abgegossen und diese Manipulation so oft wiederholt, bis das Wasser vollkommen klar bleibt. Der Körper wird sodann auf ein Filter gebracht und so lange gewaschen, als das ablaufende Wasser noch Rhodanreaction zeigt. Doch ist die erste Portion des Körpers,

<sup>1)</sup> Diese Berichte VIII, 1177.