

Normallösung von unterschwefligsaurem Natron. Es entspricht dies 55.9 $\frac{1}{2}$ Jod, berechnet wurden 55.88 $\frac{1}{2}$.

Breslau, Laboratorium des pharmaceutischen Instituts.

37. C. Clemm: Ueber die der Pikrinsäure und dem Dinitrophenol entsprechenden Haloidverbindungen und einige Derivate derselben.

(Eingegangen am 18. Februar.)

Veranlasst durch die in No. 2 dieser Berichte, welche mir soeben zu Gesicht kommt, in der Correspondenz aus Petersburg enthaltene Angabe über eine die Chloride der Pikrinsäure und des Dinitrophenols behandelnde Arbeit der Herren Engelhardt und Latschinow, beeile ich mich der Gesellschaft die Resultate vorzulegen, welche ich bei einer Arbeit über den obengenannten Gegenstand bis jetzt gewonnen habe. Eine vorläufige Notiz darüber im Journal für practische Chemie ist eben unter der Presse und eine ausführlichere Abhandlung wird binnen Kurzem in der genannten Zeitschrift nachfolgen.

Das Chlortriinitrobenzol erhält man durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Pikrinsäure leicht rein, obgleich selbst bei längerem Erhitzen mit einem beträchtlichem Ueberschusse an fünffach Chlorphosphor stets nur ein Theil der Pikrinsäure zersetzt wird. Einen Theil des unveränderten Trinitrophenols entzieht man dem Reactionsprodukte zweckmässig mit Wasser, wodurch gleichzeitig die demselben noch beigemischten Chlorverbindungen des Phosphors zersetzt werden; der Rest desselben bleibt beim Umkrystallisiren des rohen Chlortriinitrobenzols aus Alkohol in den Mutterlaugen. Das reine Chlortriinitrobenzol krystallisirt in gelblich weissen, anfangs glasglänzenden, grossen flachen lancettförmig zugespitzten Nadeln, welche beim Liegen an der Luft matt werden und Fettglanz annehmen und bei 83° schmelzen. Mit Wasser und ebenso mit einer verdünnten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd zersetzt es sich selbst bei längerem Kochen unter gewöhnlichem Drucke nicht, was ich hervorhebe gegenüber der in die meisten Lebrbücher übergegangenen Behauptung von Pisani (Ann. Chem. Pharm. 92,326), welcher den Körper gar nicht rein in Händen gehabt zu haben scheint, sowie gegenüber der Angabe von Engelhardt und Latschinow. Durch siedende Sodalösung wird das Chlortriinitrobenzol dagegen allmählig in Pikrinsäure und Salzsäure zersetzt. Mit bemerkenswerther Leichtigkeit wirkt es auf Ammoniak und Anilin ein und liefert so bei 179° bis 181° schmelzendes Trinitranilin in langen, gerieften, orange gelben Nadeln mit violetter Reflex, welche durch Aneinanderreihung von parallel der Basis mit einander verwachsenen schiefen Pyramiden gebildet sind und bei 175° schmelzendes Trinitrodiphenylamin in prächtigen, grossen, funkelnden, im reflectirten Lichte scharlachrothen, im durchfallenden

Lichte gelben Prismen. Beim Erwärmen von Chlortrinitrobenzol mit einer alkoholischen Rhodankaliumlösung tritt alsbald Ausscheidung von Chlorkalium und einer flockigen gelben Masse ein und nach kurzer Zeit geseht das Ganze zu einem gelb gefärbten dünnen Brei. Saugt man die anhängende rothgefärbte, stechend nach Rhodanwasserstoff riechende und sauer reagirende Mutterlauge mittelst der Bunsenschen Luftpumpe ab, trennt den nebst Chlorkalium zurückbleibenden gelben Körper von dem Ersteren durch siedendes Chloroform und krystallisirt mehrmals aus dem genannten Lösungsmittel um, so erhält man bei 147° schmelzende, schwach gelb gefärbte, chlorfreie und schwefelhaltige Prismen. Bei der Analyse gaben dieselben Resultate, welche weder auf die Formel des dreifach nitrirten Sulfoeyanphenyls, noch auf diejenige des dreifach nitrirten halbgeschwefelten Phenylurethans passen, deren Bildung man bei der Reaction hätte erwarten können. Ich muss mir vorbehalten durch weitere Untersuchung der Metamorphosen des fraglichen Körpers, welcher namentlich von Basen leicht verändert zu werden scheint, eine wahrscheinliche Formel für denselben erst noch zu ermitteln. Möglicher Weise werden bei seiner Bildung die Nitrogruppen des Chlortrinitrobenzols ähnlich wie bei der Einwirkung von Cyankalium auf Pikrinsäure afficirt. Jod in alkoholischer Lösung und Quecksilberchlorid wirken nicht entschwefelnd darauf ein. — Durch eine alkoholische Lösung von Phenolnatron wird das Chlortrinitrobenzol nicht, wie erwartet, in dreifach nitrirten Phenyläther sondern, wie durch Alkalien allein, in Pikrinsäure verwandelt.

Chlordinitrobenzol stellte ich sowohl aus Dinitrophenol wie durch Kochen von Monochlorbenzol mit einem Gemisch von rauchender Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure dar und halte beide Körper, trotz einer beobachteten kleinen Differenz im Schmelzpunkte (welcher für $C_6H_3(NO_2)_2Cl$ aus C_6H_5Cl bei 50° , aus $C_6H_3(NO_2)_2OH$ bei 48° bis 49° lag) für identisch. Das Chlordinitrobenzol, welches, wie ich erst nachträglich gewahr wurde, auch Jungfleisch schon aus Chlorbenzol dargestellt hatte, krystallisirt namentlich aus Schwefelkohlenstoff leicht in gut ausgebildeten, waserhellen, harten, grossen und glasglänzenden Prismen. Durch Kalilauge und langsamer durch Sodalösung wird es mit Leichtigkeit in Dinitrophenol übergeführt, was man sofort ganz rein mit 113 bis 114° Schmelzpunkt und den übrigen von Körner angegebenen Eigenschaften erhalten kann. Auch das von Kekulé dargestellte Bromdinitrobenzol lässt sich leicht in dasselbe Dinitrophenol verwandeln. — Dinitranilin habe ich durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak im Einschmelzrohre sowohl aus Chlordinitrobenzol wie aus der Bromverbindung in hellgelben glänzenden kurzen und schiefabgeschnittenen Prismen mit violettem Reflex erhalten, welche in beiden Fällen genau bei 175° schmolzen

und bei 170° wieder anfangen zu erstarren. Dasselbe scheint sonach isomer zu sein mit dem von Gottlieb aus Citracondinitranil erhaltenen Dinitranilin, welches bei 185° schmilzt. Beim Erwärmen von Bromdinitrobenzol mit Anilin findet lebhaftere Einwirkung statt, und man erhält ohne Schwierigkeit Dinitrodiphenylamin in laugen glänzenden dünnen scharlachrothen Nadeln, welche bei 153° schmelzen und mit dem von A. W. Hofmann aus Dinitrobenzoyldiphenylamin erhaltenen Körper gleicher Zusammensetzung wahrscheinlich isomer sind. — Durch Reduction des Chlordinitrobenzols mit Zinn und Salzsäure habe ich eine beständige, aus Wasser schön krystallisirende wohlcharakterisirte Base dargestellt, deren Salze in Wasser und Alkohol grössten Theiles sehr leicht löslich sind. Ich habe dieselbe noch nicht analysirt, glaube aber einfach gechlortes Phenylendiamin unter den Händen zu haben. Wahrscheinlich wird dasselbe bei Behandlung mit salpetriger Säure ein Analogon der von A. W. Hofmann aus Nitrophenylendiamin dargestellten und durch ihre Beständigkeit ausgezeichneten Diazoverbindung liefern.

Bei der Darstellung von Bromdinitrobenzol nach Kekulé entsteht in geringer Menge noch ein zweiter, in Alkohol leichter löslicher und niedriger schmelzender Körper, welcher einer Brombestimmung zu Folge gleiche Zusammensetzung zu haben scheint und in diesem Falle voraussichtlich zu einem isomeren Dinitrophenol u. s. w. führen wird. — Löst man Brombenzol zunächst in rauchender Schwefelsäure und erhitzt die erhaltene Lösung dann längere Zeit mit rauchender Salpetersäure, so entsteht nur sehr wenig Bromdinitrobenzol, dagegen beträchtliche Mengen einer Säure, deren Kalksalz in Alkohol leicht löslich ist und daraus gut krystallirt. Hr. Fricke wird die beiden eben genannten Körper im hiesigen Laboratorium weiter untersuchen. Ist die Säure, worauf eine Kalkbestimmung hinweist, Bromdinitrobenzolsulfäure, so hoffen wir durch Behandlung mit Ammoniak, Anilin u. s. w. daraus direct Amido- und Anilido-Dinitrobenzolsulfäure erhalten zu können.

Ich behalte mir vor auch nitrirte Haloidderivate anderer aromatischer Kohlenwasserstoffe sowie des Phenols, insbesondere auch solche, welche zwei Haloidatome enthalten, in ähnlicher Richtung wie das gechlorte Dinitro- und Trinitro-Benzol zu untersuchen. Ich habe bereits Hrn. Mey veranlasst Bromnaphthalin zu nitriren und wird derselbe über das erhaltene Dinitrobromnaphthalin und dessen Derivate seiner Zeit berichten.

Noch will ich erwähnen, dass Hr. Hofmeister auf meine Veranlassung eben die Einwirkung von geschmolzenem Phenol und von einer wässrigen Rhodankaliumlösung auf schwefelsaures Diazobenzol studirt in der Hoffnung, den Phenyläther $C_6H_5OC_6H_5$ und das wahre Sulfocyanphenyl C_6H_5SCN zu erhalten. In beiden Fällen tritt leicht

Zersetzung unter Stickstoffentwicklung ein. Nach einem vorläufigen Versuche scheint sich das bei Einwirkung von Phenol entstehende Produkt, dem Geruche nach zu urtheilen, neben viel schwefliger Säure und regenerirtem Phenol, in geringer Menge auch bei der Destillation des Phenyläthers der Benzolsulfosäure zu bilden — ein Versuch, zu welchem ich durch die von Limpricht und Uslar gemachte Beobachtung, dass das Chlorid der Benzoeschwefelsäure sich beim Erhitzen in Chlorbenzoensäurechlorid und schweflige Säure zersetzt, angeregt worden war. Hr. Prof. Kolbe macht mich darauf aufmerksam, dass derselbe angenehme Geruch auch stets beim Erhitzen von Phenol mit Schwefelsäure auftrete.

Leipzig, Laboratorium des Professor Kolbe.

38. A. Kekulé und Th. Zincke: Ueber das sogenannte Chloraceten.

(Mittheilung aus dem Chem. Institut der Universität Bonn; eingegangen am 21. Februar)

Vor jetzt eilf Jahren hat Harnitz-Harnitzky einen Körper unter dem Namen „Chloraceten“ beschrieben, welchen er durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Aldehyddampf erhalten hatte. Er giebt an, die Substanz komme bei 45° ins Sieden, schmelze bei etwa 0° und zerfalle mit Wasser in Aldehyd und Salzsäure. Drei Verbrennungen, drei Chlorbestimmungen und eine Bestimmung der Dampfdichte führten zu der Formel C_2H_3Cl . Sechs Jahre später wurde dieselbe Verbindung von Friedel unter Mitwirkung des Entdeckers wiederum dargestellt. Die gegen 50° überdestillirten Antheile des Produktes erstarrten beim Abkühlen mit Eis. Friedel giebt noch an, bei der Destillation bleibe etwas Paraldehyd als Rückstand und das Chloraceten erleide von einem Tage zum andern spontane Zersetzung. Im Jahre 1868 bereitete Kraut von Neuem Chloraceten, er fand alle Angaben von H.-H. bestätigt, das Produkt erstarrte bei 0° krystallinisch und kochte bei 45°. Neue Analysen hielten beide Chemiker nicht für nöthig, da die Formel hinlänglich festgestellt schien. In neuester Zeit endlich hat Stackewitz wieder mit Chloraceten gearbeitet, ohne über die Eigenschaften dieses Körpers Angaben zu machen.

H.-H. hatte behauptet, bei Einwirkung von Chloraceten auf benzoesauren Baryt entstehe Zimmtsäure; Kraut konnte diese Angabe nicht bestätigen. Friedel zeigte, dass durch Zusammenbringen von Chloraceten und Natriummethylat synthetisch Aceton gebildet wird. Stackewitz endlich gewann Crotonsäure, indem er Silber auf Chloraceten und Monochloressigsäure einwirken liess.

Die Zusammensetzung des Chloracetens und seine Isomerie mit dem Vinylchlorid (Monochloraethylen) waren gleich von Anfang auffällig erschienen.