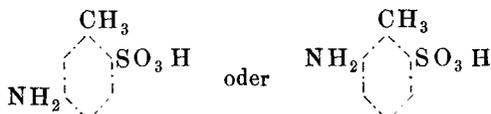


Durch Reduction mit Schwefelammonium wird sie in Amidosulfotoluolsäure verwandelt, welche in schwer löslichen kleinen Nadeln auftritt und deren

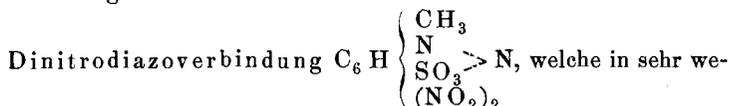
Bariumsalz  $[\text{C}_7 \text{H}_6 \text{NH}_2 \text{SO}_3]_2 \text{Ba}$ ,  $2\frac{1}{2} \text{H}_2 \text{O}$  in leicht löslichen kleinen Prismen anschießt.

Diese Amidosäure ist verschieden von allen bekannten isomerischen Verbindungen, daher ihre Structur



sein muss.

Zugleich mit der Nitrodiazoverbindung und zuweilen in vorherrschender Menge entsteht eine



nig beständigen, gelben Krystallen aus der salpetersauren Lösung der Paramidoorthosulfotoluolsäure sich abscheidet.

Die in diesen Berichten (Bd. VII, S. 451) von mir mitgetheilte Beobachtung Weckwarth's, dass beim Kochen der Metabromorthosulfotoluolsäure das Brom als Bromsilber abgeschieden wird und eine Kresolsulfosäure entsteht, ist ebenfalls von Pagel genauer geprüft. Die Abscheidung von Bromsilber hat seine Richtigkeit, aber trotz vielfach modificirter Versuche gelang es nicht, der Kresolsulfosäure habhaft zu werden. — Hayduck hat dieselben Versuche mit den gebromten Sulfotoluolsäuren, die sich von der Orthoamidoparasulfotoluolsäure ableiten, ausgeführt, konnte jedoch die Abscheidung von Bromsilber nicht constatiren.

Greifswald, den 20. October 1874.

#### 404. F. Beilstein und A. Kurbatow: Ueber den Zusammenhang substituirtter Benzole und Phenole.

(Eingegangen am 23. October; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Es lagen bis jetzt keine Versuche vor, welche erkennen liessen, in welcher Beziehung die verschiedenen Chlornitrobenzole und die daraus entstehenden Chloraniline zu den Chlorphenolen, Dichlorbenzolen u. s. w. stehen. Für die Theorie aromatischer Verbindungen sind diese Verhältnisse aber von grösster Bedeutung,

namentlich in Beziehung auf die Verknüpfung der Benzolderivate mit denen der Benzoesäure. Wir haben daher schon vor längerer Zeit eine darauf bezügliche Untersuchung begonnen und in einem vorläufigen Resultat<sup>1)</sup> mitgetheilt, dass das gewöhnliche Chloranilin, mit salpetriger Säure behandelt, ein festes Chlorphenol liefert, welches mit dem damals allein bekannten Chlorphenol übereinzustimmen scheinete. Um die Identität aber endgültig festzustellen, bedurfte es eingehender Vergleichen, und diese haben uns nun die völlige Identität erwiesen.

In der letzten Zeit sind von verschiedenen Seiten Versuche in der gleichen Richtung veröffentlicht worden, und wir theilen deshalb unsere bisherigen Beobachtungen mit, damit nicht mit unnützen Wiederholungen Zeit und Mühe verloren werde.

I. Para-Reihe. 1) Para-Chloranilin  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}\cdot\text{NH}_2$  ist die gewöhnliche, bereits von Hofmann ausführlich untersuchte, feste Modification. Man bereitet es am bequemsten durch Reduciren vom festen p-Chlornitrobenzol (Schm.  $83^\circ$ ) mit Zinn und Salzsäure. Es schmilzt bei  $69-70^\circ$  und siedet bei  $230-231^\circ$  (Thermometer ganz im Dampf). Gewöhnlich wird der Schmelzpunkt  $65^\circ$  angegeben, allein dies bezieht sich auf nicht völlig reine Substanz. Das sublimirte Chloranilin schmilzt bei  $70-71^\circ$ . Sein schwefelsaures Salz ist ausgezeichnet durch seine geringe Löslichkeit in kaltem Wasser. — Vom salpetersauren Salz lösen 100 Theile  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $125^\circ$  6.74 Theile.

Die Salze sind ziemlich beständig; beim Kochen mit Wasser wird nur ein geringer Theil zersetzt.

2) p-Chlorphenol. p-Chloranilin wurde in das schwefelsaure Diazosalz umgewandelt und dieses durch Kochen mit Wasser zersetzt. Das erhaltene p-Chlorphenol schmolz bei  $37^\circ$  und siedete bei  $217^\circ$ .

Von seinen Derivaten stellten wir den Methyl- und Aethyläther dar. Ersterer ist flüchtig, siedet bei  $198-202^\circ$  und erstarrt nicht bei  $-18^\circ$ . Derselbe Körper entsteht wahrscheinlich aus Anisol und  $\text{PCl}_5$  (Henry, diese Ber. II, 710). — Der Aethyläther schmilzt bei  $21^\circ$  und siedet bei  $210-212^\circ$ . Verdünnte Salpetersäure gab mit unserem Chlorphenol das bei  $+86.5^\circ$  schmelzende Nitrochlorphenol.

Mit Vitriolöl erhielten wir eine Sulfosäure, deren Kalisalz in langen, spießigen Krystallen anschoss. Formel  $\text{C}_6\text{H}_4\text{ClSO}_4\text{K} + 2\text{H}_2\text{O}$ , übereinstimmend mit der  $\alpha$ -Säure von Petersen und Baehr-Predari.

Wir führten alle Versuche parallel aus, sowohl mit unserem, als mit durch directe Chlorirung dargestellten Chlorphenol. Die Körper verhielten sich vollkommen übereinstimmend<sup>2)</sup>.

3) p-Dichlorbenzol erhält man aus p-Chlorphenol und  $\text{PCl}_5$ .

<sup>1)</sup> Beilstein und Kuhlberg, diese Berichte V, 248.

<sup>2)</sup> Annal. Chem. Pharm. 157, 121.

Der Körper ist identisch mit dem durch directe Chlorirung des Benzols dargestellten Dichlorbenzol. Schmelzpunkt:  $53^{\circ}$ , Siedepunkt:  $172^{\circ}$ . Dieses Resultat stimmt überein mit den Beobachtungen von Kekulé und Barbaglia<sup>1)</sup>, welche aus p-Phenolsulfosäure und  $\text{PCl}_5$  sowohl p-Chlorphenol, als p-Dichlorbenzol erhielten.

4) p-Chlorjodbenzol aus schwefelsaurem p-Chlordiazobenzol und HJ bereitet, krystallisirt aus Alkohol in blendendweissen, grossen Blättern. Schmelzpunkt:  $56 - 57^{\circ}$ , Siedepunkt:  $226 - 227^{\circ}$ .

II. Ortho-Reihe. 1) o-Chlornitrobenzol ist die beim Nitriren von Chlorbenzol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ , neben festem  $\text{C}_6\text{H}_4\text{ClNO}_2$ , entstehende flüssige Modification. Schmilzt (nach Jungfleisch) bei  $15^{\circ}$  und siedet bei  $243^{\circ}$ .

2) o-Chloranilin. Wir haben uns nicht bemüht, flüssiges  $\text{C}_6\text{H}_4\text{ClNO}_2$  rein darzustellen, da wir es vorzogen, die viel bequemere Trennung des flüssigen Chloranilins vom festen vorzunehmen. Reducirt man flüssiges  $\text{C}_6\text{H}_4\text{ClNO}_2$ , wie es durch Absaugen und Krystallisiren als Nebenproduct erhalten wird, mit Zinn und Salzsäure, so ist dem Chloranilin natürlich noch mehr oder weniger festes Chloranilin beigemischt. Durch Wasserdämpfe entweicht zwar zunächst das flüchtigere, flüssige Chloranilin, so dass die späteren Antheile im Kühlrohr erstarren, eine genaue Trennung gelingt aber nur durch Darstellung der Salze.

Man versetzt das Gemenge der beiden isomeren Basen mit der äquivalenten Menge Schwefelsäure und destillirt mit Wasser. Die Salze des o-Chloranilins werden durch Kochen mit Wasser fast vollständig zerlegt. Der concentrirte Retortenrückstand giebt eine Krystallisation vom Sulfat des p-Chloranilins, die man abfiltrirt, mit kaltem Wasser wäscht und durch Destillation mit Alkali zerlegt. Das o-Chloranilin bindet man an HCl und krystallisirt das salzsaure Salz aus schwacher Salzsäure um. Bei kleinen Mengen der Basen löst man in Alkohol und fügt die theoretische Menge Pikrinsäure zu. Das Pikrat des o-Chloranilins ist in Alkohol erheblich schwerer löslich als das p-Pikrat. Es wird durch Kochen mit Wasser zersetzt.

o-Chloranilin erstarrt nicht bei  $-14^{\circ}$ , es siedet bei  $207^{\circ}$  (Therm. im Dampf). Spec. Gew. = 1.2338 (bei  $0^{\circ}$ ). — Das salzsaure Salz  $\text{C}_6\text{H}_6\text{ClN.HCl}$  kann in grossen, durchsichtigen Tafeln erhalten werden. 100 Theile  $\text{H}_2\text{O}$  lösen bei  $15.2^{\circ}$  11.96 Theile. — Vom salpetersauren Salze lösen 100 Theile  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $13.5^{\circ}$  10.2 Theile. — Das schwefelsaure Salz bildet Nadeln, die in Wasser sehr leicht löslich sind.

3) o-Chlorphenol entsteht in bekannter Weise aus o-Chlor-

<sup>1)</sup> Diese Berichte V, 876 und VI, 944.

anilin und salpetriger Säure. Es ist identisch mit dem von Faust und Müller<sup>1)</sup> dargestellten flüssigen Chlorphenol. Siedepunkt 173°.

Der Aethyläther  $C_6H_4ClO.C_2H_5$  ist flüssig und siedet bei 208—208.5°, also nur wenig niedriger als der entsprechende p-Aether, obgleich beide Chlorphenole eine Differenz von 4° im Siedepunkt zeigen.

Mit verdünnter Salpetersäure gab unser Chlorphenol zwei Mononitroderivate, ganz wie es Faust und Müller beschrieben. — Beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure erhielten wir eine Sulfosäure, deren Kalisalz der Formel  $C_6H_4ClSO_4K + \frac{1}{2}H_2O$  entsprach. Krystallform, Löslichkeit und Wassergehalt stimmen vollkommen mit den Beobachtungen von Kramers<sup>2)</sup> überein.

4) o-Dichlorbenzol stellten wir aus o- $C_6H_5ClO$  und  $PCl_5$  dar. Es ist flüssig, erstarrt nicht bei  $-14^\circ$ , siedet bei  $179^\circ$  (Th. i. D.). Spec. Gew. = 1.3278 bei 0°. Durch rauchende Salpetersäure entstehen daraus zwei Mononitroderivate, von denen das eine flüssig ist, das andere bei  $43^\circ$  schmelzende Nadeln bildet.

o-Dichlorbenzol verbindet sich mit rauchender Schwefelsäure bei  $210^\circ$  zu einer Sulfosäure, deren Barytsalz  $(C_6H_3Cl_2.SO_3)_2Ba + 2H_2O$  rhombische Tafeln bildet. — Das Bleisalz  $(C_6H_3Cl_2SO_3)_2Pb + 2H_2O$  bildet schwer lösliche Nadeln. — Das Kalksalz  $(C_6H_3Cl_2SO_3)_2Ca + 2H_2O$  ist im Wasser leicht löslich und bildet Nadeln.

p-Dichlorbenzol verbindet sich weit schwerer mit rauchender Schwefelsäure. Nach Lesimple<sup>3)</sup> enthält das Bleisalz drei Moleküle Krystallwasser, während das Barytsalz wasserfrei ist.

Beim Chloriren grösserer Mengen von Benzol haben wir eine kleine Menge eines flüssigen, bei  $176^\circ$  siedenden Dichlorbenzols erhalten, welches mit o-Dichlorbenzol identisch zu sein scheint. Wir werden schon in nächster Zeit diese Frage zur Entscheidung bringen können.

5) o-Chlorjodbenzol aus dem schwefelsauren Diazosalz des o-Chloranilins und HJ. Flüssig, siedet bei 229—230°. Spec. Gew. = 1.928 (bei  $24.5^\circ$ ).

III. Meta-Reihe (Reihe des Dinitrobenzols). 1) m-Chlornitrobenzol ist bereits von Griess dargestellt. Wir erhielten dasselbe durch vorsichtiges Erhitzen des Diazoplatinsalzes von m-Nitroanilin mit dem gleichen Gewicht Soda, im Oelbade. Griess schreibt die 20fache Menge Soda vor, ein Verhältniss, das beim Arbeiten im grösseren Maasstabe unverständlich ist. Schmelzpunkt:  $46^\circ$ .

2) m-Chloranilin ist ebenfalls von Griess erhalten, aber

<sup>1)</sup> Annal. Chem. Pharm. 173, 303.

<sup>2)</sup> Annal. Chem. Pharm. 173, 334.

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. Chem. 1868, 226.

nicht beschrieben worden. Es ist flüssig, siedet bei  $230^{\circ}$  (Th. i. D.) Spec. Gew. = 1.2432 bei  $0^{\circ}$ . Es ist eine kräftige Base und seine Salze werden beim Kochen mit Wasser nur theilweise zersetzt. Das salzsaure Salz  $C_6H_6ClN \cdot HCl$  krystallisirt in Blättchen und löst sich leicht in Wasser und in Alkohol. — Das salpetersaure Salz  $C_6H_6ClN \cdot HNO_3$  bildet breite spiessige Krystalle. In kaltem Wasser ist es wenig löslich. — Das schwefelsaure Salz  $(C_6H_6ClN)_2 \cdot H_2SO_4$  krystallisirt in kleinen, dicken Nadeln. Es ist in Wasser sehr wenig löslich.

3) Das m-Chlorphenol ist flüssig und siedet bei  $214^{\circ}$  (Therm. im Dampf).

Vergleicht man die physikalischen Eigenschaften der drei isomeren Reihen, so ergibt sich, dass die Para-Körper meist fest sind, den höchsten Siede- und Schmelzpunkt zeigen und am beständigsten sind. Die Orthoderivate sind meist flüssig und besitzen den niedrigsten Schmelz- und Siedepunkt. Wir haben schon angeführt, dass das o-Chloranilin eine schwächere Base ist als p-Chloranilin. Ganz ebenso ist p-Toluidin eine stärkere Base als o-Chlortoluidin (Rosenstiehl). Die Metakörper stellen sich genau zwischen die Para- und Orthoderivate.

#### 405. R. Gnehm: Ueber Derivate des Methyl-diphenylamins.

(Vorläufige Notiz.)

(Eingegangen am 25. Octbr.; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

In Nro. 13 dieser Berichte publicirt Hr. Peter Townsend Austen eine Arbeit: „Ueber einige neue Nitrodiphenylamine“, welche mich veranlasst aus einer noch nicht abgeschlossenen Untersuchung kleinere Mittheilungen zu machen. Ich bin nämlich zu Körpern gelangt, welche zu denen von Austen als Diparapikrylamin und Bariumdiparapikryldiamin bezeichneten in sehr naher Beziehung stehen, möglicherweise mit den genannten identisch sind, obgleich deren Darstellungsweise eine ganz andere war.

Mischt man Methyl-diphenylamin mit Salpetersäure und erwärmt das Gemisch, so tritt plötzlich eine äusserst lebhaft Reaction ein; Ströme von salpetriger Säure entweichen, und wenn die Reaction durch Erwärmen so lange nnterstützt wird, bis keine rothen Dämpfe mehr entweichen, so erhält man neben der Salpetersäurelösung eine gelbe, krümelige Masse. Die Salpetersäurelösung enthält neben wenig Pikrinsäure etwas harzige Substanzen, welche letztere beiden Körper auch der gelben, krümeligen Masse in geringer Quantität beigemischt sind. Man kann dieselben durch Auskochen mit heissem Wasser entfernen und dadurch vom Hauptprodukte, das in Wasser beinahe un-