

günstig sind. Wir hoffen, allmählig andere Versuche über diesen Punkt ausführen zu können. Namentlich wollen wir Wasserstoffsuperoxyd. und Kohlenoxyd zusammenbringen, um das Verhalten des Kohlenoxyds noch weiter zu prüfen.

William's College, Vereinigte Staaten, 18. October 1875.

410. F. Beilstein und A. Kurbatow: Ueber *m*-Chlornitrobenzol.
(Eingegangen am 3. November; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Laubenheimer¹⁾ hat die interessante Entdeckung gemacht, dass sich beim Chloriren des Nitrobenzols *m*-Chlornitrobenzol bildet. Da wir zu unseren Versuchen einer grösseren Menge *m*-Chloranilins bedurften, so wiederholten wir Laubenheimer's Versuche und fanden dieselben vollkommen bestätigt. Nun wirkt das Chlor, bei Gegenwart von Jod, langsam ein und man erhält eine wenig befriedigende Ausbeute. Indem wir Antimonchlorür statt Jod anwandten, ist es uns gelungen, das Verfahren erheblich zu vervollkommen. Das Chlor wirkt nun so lebhaft ein, dass wir nebenbei die Bildung von $C_6H_2Cl_4$ und besonders C_6Cl_6 constatiren konnten.

Man versetzt 200 Grm. $C_6H_5NO_2$ mit 20 Grm. $SbCl_3$, erwärmt das Gemisch und leitet einen kräftigen Chlorstrom hindurch. Sobald der Kolben um 62 Grm. an Gewicht zugenommen hat, wäscht man den Kolbeninhalt mit Salzsäure, Wasser, Natronlauge und wieder mit Wasser. Dann wird zweimal destillirt und jedesmal das bei 230—245° Uebergehende besonders aufgefangen. Das unter 230° Siedende wird abermals chlorirt, das höher Siedende scheidet bald Krystalle von C_6Cl_6 aus. Was bei 230—245° übergangig wird in eine Schale gegossen, abgekühlt und durch eine Spur reinen *m*- $C_6H_4ClNO_2$ zum Erstarren gebracht. Durch eine Carmichael'sche Vorrichtung werden die flüssigen Theile abgesaugt und die trockene Masse einige Male aus Alkohol umkrystallisirt. Den Krystallen hängt dann noch etwas $C_6H_2Cl_4$ an, welches genau bei derselben Temperatur siedet, wie *m*- $C_6H_4(NO_2)Cl$. Für die Darstellung von *m*-Chloranilin ist diese Beimengung gleichgültig, da man das gebildete Chloranilin nur in verdünnter Salzsäure zu lösen braucht, um es vom beigemengten Tetrachlorbenzol zu befreien.

Aus den höher siedenden Antheilen (250—255° und 255—260°) des gechlorten Nitrobenzols setzen sich nach längerem Stehen Krystalle von gewöhnlichem $C_6H_3Cl_2(NO_2)$ (Schmelzpunkt 55°) ab. Durch Abkühlen und Einlegen eines Krystalls von $C_6H_3Cl_2(NO_2)$

¹⁾ Diese Ber. VII, S. 1765.

befördert man die Abscheidung desselben. Wir haben uns von der Bildung dieses Körpers nicht bloß durch die Analyse überzeugt, sondern dasselbe in Dichloranilin (Schmelzpunkt 50°) und Letzteres in gewöhnliches, festes *p*-Dichlorbenzol (Schmelzpunkt 53°) übergeführt.

Die Bildung von $C_6H_3Cl_2(NO_2)$ (Schmelzpunkt 55°) durch Chloriren von *m*-Chlornitrobenzol ist eine weitere Bestätigung, der schon häufig gemachten Beobachtung¹⁾, dass die Substitution in Meta-Derivaten genau so wie in der Stammsubstanz erfolgt. Aus C_6H_5Cl erhält man durch Chloriren *p*- $C_6H_4Cl_2$, neben sehr wenig *o*- $C_6H_4Cl_2$ und ganz ebenso geht beim Chloriren des *m*- $C_6H_4Cl(NO_2)$ das Chlor an die Parastelle. Es entsteht also 1, 3, 4 Dichlornitrobenzol (Chlor bei 1, 4). Ob hierbei auch etwas 1, 2, 3 Dichlornitrobenzol (oder 1, 6, 3 — die Nitrogruppe stets bei 3) entsteht, müssen wir dahin gestellt sein lassen. Die vom $C_6H_4Cl_2(NO_2)$ (Schmelzpunkt 55°) abgesaugte Flüssigkeit enthält noch viel von diesem Körper gelöst. Wir reducirten sie und erhielten durch Fractioniren der gebildeten Basen eine ansehnliche Menge festen Dichloranilins (Schmelzpunkt 50°). Entsteht also noch ein isomeres Dichlornitrobenzol, so kann dies nur in untergeordneter Menge geschehen.

St. Petersburg, den $\frac{1. \text{ November}}{20. \text{ October}}$ 1875.

411 V. v. Richter: Ueber die Einwirkung von Cyankalium auf halogensubstituirte Nitroverbindungen.

(Eingegangen am 5. Novbr.; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Vor einigen Jahren habe ich ein Verfahren angegeben zur Synthese aromatischer Säuren bestehend in der Einwirkung von Cyankalium auf substituirte Nitroverbindungen der Benzolreihe. Ich erhielt nach dieser Methode verschiedene Uebergänge zwischen den bisubstituirten Benzolderivaten, welche vollständig untereinander stimmten, und war daher mit einiger Wahrscheinlichkeit berechtigt, auf den Zusammenhang zwischen den zu den 3 isomeren Reihen des Benzols gehörenden Derivaten zu schliessen, — zumal da andere Uebergänge nur in einzelnen Reihen ausgeführt waren und die Möglichkeit einer molekularen Umlagerung daher nicht ausgeschlossen war.

Seitdem ist die Frage über die Structur der Benzolderivate vielfach bearbeitet worden, und man kann sagen, dass sie gegenwärtig, innerhalb der ihr gestellten Aufgabe, definitiv gelöst ist durch die

¹⁾ Vgl. Nölting, diese Ber. VIII, 1093.