

ist das Amid, wie es scheint, zu fest gebunden. Beim Zusammenreiben mit Jod bildet sich ganz ruhig anfangs Quecksilberjodür; nach einiger Zeit, rascher beim Erwärmen mit Wasser, Quecksilberjodid.

Durch unterbromige Säure oder Lösungen ihrer Alkalisalze wird der weisse Präcipitat nicht unter so lebhaft prasselnder Verpuffung zerlegt wie durch Jod bei Gegenwart von Wasser.

466. Aug. Laubenheimer: Ueber Metachlornitrobenzol und einige gechlorte Azoverbindungen.

(Eingegangen am 11. December; verlesen in d. Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Vor einiger Zeit habe ich¹⁾ mitgetheilt, dass beim Einleiten von Chlor in mit Jod versetztes Nitrobenzol ein Chlornitrobenzol entsteht, welches seinem Schmelzpunkte nach mit dem Metachlornitrobenzol identisch ist. Beilstein und Kurbatow²⁾ haben inzwischen meine Versuche wiederholt und sie bestätigt gefunden. Ich hatte früher das Chlornitrobenzol durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt, da bei dieser Behandlung ein Rückstand blieb, der sich als Hexachlorbenzol C_6Cl_6 erwies. Kekulé³⁾ erhielt nun durch Erhitzen von Nitrobenzol mit Brom neben Stickstoff Bromderivate des Benzols und konnte danach das Hexachlorbenzol durch analoge Einwirkung des Chlors auf Nitrobenzol entstanden sein. Ich habe mich jedoch davon überzeugt, dass beim Einleiten von Chlor in reines, jodhaltiges Nitrobenzol Hexachlorbenzol in nachweisbarer Menge nicht gebildet wird, und dass das bei früheren Versuchen beobachtete Hexachlorbenzol aus dem angewandten Nitrobenzol beigemengtem Benzol entstand. Es ist daher bei Anwendung von reinem Nitrobenzol die Destillation mit Wasserdämpfen für die Reindarstellung des Chlornitrobenzols unnöthig und genügt hierzu mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol. Aus dem von dem rohen Chlornitrobenzol abgesaugten, flüssigen Theil lässt sich durch fractionirte Destillation und Abkühlen der Fractionen noch viel Metachlornitrobenzol gewinnen. Es krystallisirt beim Erkalten der warmen, alkoholischen Lösung in schwach gelblich gefärbten, abgeplatteten Prismen, welche bisweilen eine Länge von 5 Cm. erreichen. Hr. C. Bodewig in Strassburg hatte die Güte, diese Krystalle zu untersuchen und theilte mir derselbe hierüber Folgendes mit:

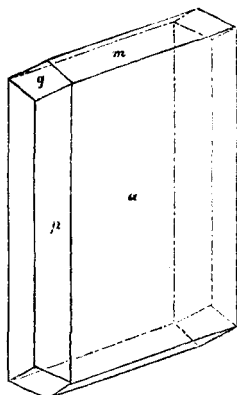
1) Diese Berichte VII, S. 1765.

2) Diese Berichte VIII, S. 1417.

3) Ann. Chem. Pharm. 137, 172.

„Krystallsystem: rhombisch.

Elemente: $a : b : c = 0.5608 : 1 : 0.4975$.



Formen:

$$p = \infty P$$

$$a = \infty \check{P} \infty$$

$$m = \check{P} \infty$$

$$q = \bar{P} \infty.$$

Winkel:

	Beobachtet.	Berechnet.
*a : p	= 119° 17'	
p : p'	= 121° 28'	121° 26'
*a : m'	= 116° 27'	
q : q'	= 97° 2'	96° 51'
q : p	= 125° 14'	125° 22'.

Die Auslöschungsrichtungen stehen auf den beiden Spaltungsebenen (nach $\infty \check{P} \infty$ vollkommen, $\infty \bar{P} \infty$ unvollkommen) gerade. Die Ebene der optischen Axen ist $\infty \bar{P} \infty$. Die Axe c ist die erste Mittellinie und negativ. Ein Schliff nach der Basis zeigt die Werthe der Axenwinkel in Luft für:

Li = Roth
90° 55'

Na = Gelb
91° 23'

Tl = Grün
91° 46'.

Der stumpfe optische Axenwinkel konnte weder in Luft noch in Oel gemessen werden. Bezüglich obiger Winkelwerthe ist zu bemerken, dass die Domenflächen wenig glänzend sind und die Bestimmung der Axe c genauer sein könnte.“

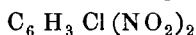
Die grösseren Krystalle zeigen im Innern eine Trübung, wodurch eine Dreiecksfläche abgegrenzt wird, deren eine Kante mit der Combinationskante der Brachydomen zusammenfällt.

Das Metachlornitrobenzol riecht stark bittermandelartig, sublimirt schon bei niederer Temperatur in sehr langen, platten, glänzenden, biegsamen Nadeln, schmilzt bei 44.2° (corr. 44.4°)¹⁾ und siedet unter einem Druck von 740.7 Mm. bei 227.0° (corr. 235.6°). In Aether, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Eisessig und heissem Alkohol ist es leicht löslich, weniger in kaltem Alkohol. Es bildet leicht übersättigte Lösungen. Ich habe das durch Chloriren von Nitroben-

¹⁾ Griess, sowie Beilstein und Kurbatow geben den Schmelzpunkt des Metachlornitrobenzols (aus Dinitrobenzol) übereinstimmend zu 46° an. Indem ich etwa 6 Grm. reines Chlornitrobenzol (aus Nitrobenzol) durch fünfmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol in 5 etwa gleiche Theile spaltete und von jeder Fraction fünfmal den Schmelzpunkt bestimmte, erhielt ich 25 Schmelzpunktsbestimmungen, von denen 21 den Schmelzpt. zu 44.2°, je 2 ihn zu 44.1 und 44.3° ergaben. Bei diesen Beobachtungen wurde ein geprüftes, in $\frac{1}{17}$ Grade getheiltes Geissler'sches Thermometer benutzt.

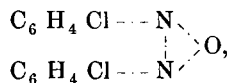
zol dargestellte Chlornitrobenzol mit dem verglichen, welches man nach Griess aus dem Metadinitrobenzol vom Schmelzp. 86° erhält, und dabei eine vollkommene Uebereinstimmung der Eigenschaften beobachtet. Um die Identität beider Chlornitrobenzole noch durch Vergleichung eines Derivates festzustellen, habe ich beide in Dichloroxazobenzole übergeführt, da in dieser Verbindung die Chlorphenylgruppe zweimal vorhanden ist und eine etwaige Verschiedenheit sich doppelt geltend machen musste. Beide Dichloroxazobenzole erwiesen sich als vollkommen identisch.

Durch Kochen mit einem Gemisch von rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure wird das Metachlornitrobenzol weiter nitriert. Giesst man das Produkt in Wasser, so scheidet sich ein Oel ab, das beim Abkühlen grösstentheils erstarrt. Durch Absaugen und Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man ein Chlordinitrobenzol $C_6 H_3 Cl (NO_2)_2$, das sich beim Erkalten der warmen, alkoholischen Lösung stets zuerst als Oel abscheidet, in dem sich dann grosse, dicke, gelbe, glänzende Krystalle bilden. Diese besitzen eine ähnliche Form wie die Krystalle des Metachlornitrobenzols, nur sind sie dicker. Sie sind zuerst durchsichtig, werden aber nach einiger Zeit undurchsichtig und rauh. Giesst man beim Umkrystallisiren aus Alkohol, nachdem etwa $\frac{2}{3}$ des abgeschiedenen Oeles erstarrt ist, rasch alles Flüssige ab und wiederholt diese Operation mehrmals, so erhält man schliesslich ein zwischen 38 und 39° schmelzendes Produkt. Zwei Stickstoffbestimmungen ergaben 14.26 und 14.35 pCt. N, während für



sich 13.82 pCt. berechnet. — Wässrige Natronlauge scheint auf dieses Chlordinitrobenzol in ganz eigenthümlicher Weise einzuwirken. Ich erhielt nämlich beim Kochen desselben mit Natronlauge neben einem aus Wasser in goldgelben, glänzenden Blättchen krystallisirenden Körper ein Phenol, das ein Chlornitrophenol zu sein scheint. Wenigstens habe ich bei der Stickstoff- und Chlorbestimmung mit der Formel $C_6 H_3 Cl (NO_2) OH$ übereinstimmende Zahlen erhalten. Ich behalte mir vor, über diese Zersetzung später noch eingehender zu berichten.

Das beim Kochen des Metachlornitrobenzols mit alkoholischer Kalilauge entstehende Dichloroxazobenzol

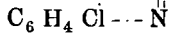
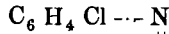


sowie seine Derivate habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Ad. Winter untersucht. Zur Darstellung des Dichloroxazobenzols erhitzt man 5 Th. Metachlornitrobenzol mit 4 Th. Aetzkali und 25 Th. Alkohol (85 Gew.-pCt.) am Rückflusskühler im Wasserbade, entfernt die Lampe, wenn die Flüssigkeit zu sieden beginnt und erhitzt nach dem Aufhören des Siedens von Neuem noch etwa $\frac{1}{2}$ Stunde lang zum Kochen. Auch wenn man 100 Grm. Chlornitrobenzol auf einmal verarbeitet,

ren des Alkohols und Umkrystallisiren des Rückstandes aus Alkohol in kleinen, glänzenden, fast farblosen Kryställchen erhält, welche eine den einfachen Gypskrystallen ähnliche Form besitzen. Schmelzpunkt 94° . In Alkohol ist es leicht, in Aether sehr leicht löslich. In kalter, concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe. Die Analyse ergab:

	Berechnet.		Gefunden.	
			I.	II.
C_{12}	144	56.92	—	—
H_{10}	10	3.95	—	—
Cl_2	71	28.06	28.6	—
N_2	28	11.07	—	11.46
	<hr/>			
		253.		

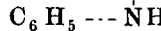
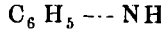
Das Dichlorhydrazobenzol geht beim Erwärmen seiner alkoholischen Lösung mit Eisenchlorid leicht in Dichlorazobenzol



über. Letzteres krystallisirt aus Alkohol in längeren, orangerothern Nadeln, schmilzt bei 101° , ist in kaltem Alkohol nur wenig löslich und löst sich in kalter, concentrirter Schwefelsäure mit intensiv gelber Farbe. Eine Chlorbestimmung ergab:

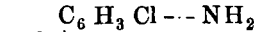
	Berechnet.	Gefunden.
Chlor	28.29	28.41.

Bekanntlich hat Hofmann¹⁾ nachgewiesen, dass bei Einwirkung von Säuren auf Hydrazobenzol



unter molekularer Umlagerung Diamidodiphenyl (Benzidin) $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{---} NH_2 \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \end{array}$ entsteht. Das

Dichlorhydrazobenzol verhält sich nun dem Hydrazobenzol ganz analog und geht beim Erwärmen mit Salzsäure in Dichlordiamidodiphenyl

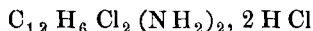


über. Die aus der Lösung des salzsauren Salzes durch Ammoniak gefällte Base krystallisirt aus Alkohol in kleinen, glänzenden, flachen Prismen, schmilzt bei 163° (corr. 166.8°), ist in Wasser fast unlöslich, löst sich ziemlich leicht in Alkohol, sehr leicht in Aether. Da eine vollständige Analyse des salzs. Salzes (s. u.) ausgeführt wurde, so haben wir uns mit einer Chlorbestimmung begnügt. Diese ergab:

	Berechnet.	Gefunden.
Chlor	28.06	28.42.

¹⁾ Jahresber. f. 1863, 424.

Das aus dem Dichlorhydrazobenzol durch Erwärmen mit Salzsäure dargestellte salzsaure Dichlordiamidodiphenyl



ist meist violett gefärbt, wird aber bei mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser unter Zuhülfenahme von Thierkohle farblos. Es bildet kleine Blättchen und ist in Wasser ziemlich löslich, fast unlöslich in concentrirter Salzsäure. Die Analyse des über Kalk getrockneten Salzes gab folgende Werthe:

	Berechnet.		Gefunden.		
			I.	II.	III.
C_{12}	144	44.17	44.24	—	—
H_{12}	12	3.68	4.05	—	—
Cl_4	142	43.56	—	43.82	—
N_2	28	8.59	—	—	8.9
	326	100.00.			

Die aus der Lösung des salz. Salzes durch salpeters. Silber fällbare Menge Chlor betrug 21.74 pCt., für $\text{C}_{12} \text{H}_6 \text{Cl}_2 (\text{NH}_2)_2, 2 \text{HCl}$ berechnet sich 21.78 pCt.

Das Platinchloriddoppelsalz $\text{C}_{12} \text{H}_6 \text{Cl}_2 (\text{NH}_2)_2, 2 \text{HCl} + \text{PtCl}_4$ ist ein in Wasser sehr schwer löslicher, dem Ammoniumplatinchlorid gleichender Niederschlag. Es zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. Das salpetersaure Salz bildet weisse Blättchen. Das schwefelsaure Salz krystallisirt in weissen, sehr kleinen Nadelchen, welche in kaltem Wasser sehr schwer löslich sind.

Das mit dem oben erwähnten isomere Dichloroxazobenzol aus Parachlornitrobenzol (Schmelzp. 83^0) wurde früher von Heumann¹⁾, sowie von Hofmann und Geyger²⁾ untersucht. Heumann erhielt es durch Uebergiessen von Parachlornitrobenzol mit wenig Alkohol, Versetzen mit concentrirter alkoholischer Kalilauge und Erhitzen. Er beschreibt die Reaction als eine sehr heftige. Da die Einwirkung von verdünnter alkoholischer Kalilauge auf Metachlornitrobenzol sich so ruhig vollendet, habe ich Hrn. W. Will veranlasst, zu untersuchen, ob sich nicht durch Anwendung verdünnter Kalilauge eine glatte Ueberführung des Parachlornitrobenzols in Dichloroxazobenzol erzielen lasse. Diese Versuche ergaben, dass beim Erhitzen von 5 Th. Parachlornitrobenzol mit 2 Th. Aetzkali und 25 Th. Alkohol (85 Gew.-pCt.) am Rückflusskühler im Wasserbade die Reaction durchaus ruhig verläuft. Die Reinigung des Productes gelingt sehr leicht durch Kochen der Lösung in Eisessig mit einigen Tropfen Salpetersäure und nachheriges einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol.

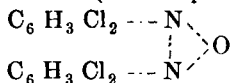
Das von mir³⁾ durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge

¹⁾ Diese Berichte V, 910.

²⁾ Ibid. 915.

³⁾ Diese Berichte VII, 1600.

auf Dichlornitrobenzol (Schmelzp. 54.5°) dargestellte Tetrachloroxazobenzol



bildet in reinem Zustande sehr kleine, hellgelb gefärbte Nadelchen, welche bei 141.5° schmelzen. Man erhält es zuerst in etwas bräunlich carminrothen Nadelchen, deren Farbe sich auch bei mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol nicht ändert. Durch Thierkohle, leichter noch durch Kochen mit Eisessig und etwas Salpetersäure lässt sich der Farbstoff entfernen. Es ist bemerkenswerth, dass der noch anhängende, rothe Farbstoff die quantitative Zusammensetzung des Präparates nur sehr wenig beeinflusst, insofern bei der Analyse eines fast carminroth gefärbten Tetrachloroxazobenzols folgende Zahlen erhalten wurden:

Berechnet.			Gefunden.					
			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C ₁₂	144	42.86	43.23	—	—	—	—	—
H ₆	6	1.79	1.94	—	—	—	—	—
Cl ₄	142	42.26	—	42.3	42.46	42.4	42.1	—
N ₂	28	8.33	—	—	—	—	—	8.2
O	16	4.76	—	—	—	—	—	—
	336	100.00.						

Giessen, Universitätslaboratorium, im Dec. 1875.

467. Lothar Meyer: Vorlesungsversuch zur Erklärung der Verdampfung ohne Schmelzung.

(Mittheilung aus dem chem. Laborat. des Polytechnik. zu Karlsruhe.)

(Eingegangen am 13. December; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Bekanntlich gehen manche Stoffe, z. B. das Arsen, bei gewöhnlichem Druck erhitzt, unmittelbar aus dem starren in den gasförmigen Zustand über, ohne erst zu schmelzen, während sie bei höherem Drucke geschmolzen werden können. Dass dieses Verhalten wesentlich durch den Druck bedingt wird, lässt sich sehr leicht und anschaulich auf folgende Art zeigen. In zwei gleiche 20 bis 30^{mm} weite und 0.3 bis 0.4^m lange, rund zugeschmolzene Glasröhren bringt man einige Gramme Jod, zieht die Röhren am oberen Ende aus, pumpt die eine derselben möglichst luftleer, während man in der anderen die Luft durch gelindes Erwärmen nur etwas verdünnt, und schmilzt dann beide Röhren zu.

Erwärmt man nun das Jod in beiden Röhren durch die Flamme Bunsen'scher Brenner, so schmilzt das im lufthaltigen Robre (vorausgesetzt, dass seine Quantität nicht gar zu gering ist), während sich