

die Sauerstoff-Aufnahme durch Zurücktreten der Flüssigkeit im Röhren *m* erkannt. Eine zweite Bestimmung wird zweckmässig mit neuer Substanz gemacht, da das entstandene Verbrennungsprodukt leicht den Verbrennungspunkt verändert.

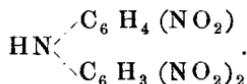
Nach dem beschriebenen Verfahren sind, wenn es nicht besonders angegeben ist, unwichtige Abänderungen abgerechnet, alle später folgenden Bestimmungen gemacht. Ist das Verfahren für den einen oder den anderen Körper wesentlich geändert, so wird eine solche Abänderung bei Angabe des Verbrennungspunktes beschrieben werden.

### 315. Willgerodt: Mittheilungen.

(Eingegangen am 24. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.)

#### V.

Einwirkung des  $\alpha$ -Dinitrochlorbenzols auf das Metanitranilin (Schmelzp.  $108^{\circ}$ ), sowie auf das Dinitranilin (Schmelzp.  $180-81^{\circ}$ ). Darstellung des  $\alpha$ -Dinitrophenylmetanitranilins



Die Nitraniline, die ich in den nachfolgenden Versuchen mit  $\alpha$ -Dinitrochlorbenzol zur Wechselwirkung brachte, boten ganz neue Gesichtspunkte dar; durch die an den Benzolkern getretenen, electronegativen Nitroylgruppen ist ihre Basicität geschwächt oder, wie bei dem Dinitranilin, vollständig verloren gegangen. Es war deshalb höchst interessant, den Effect festzustellen, der von diesen Verbindungen auf nitrirte, halogenisirte Kohlenwasserstoffe ausgeübt wird.

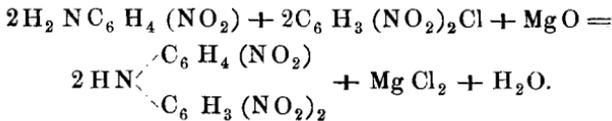
Um zunächst zu erfahren ob auch diese Körper in der Kälte aufeinander einwirken, wurden 1 Grm. Nitranilin und 1,5 Grm.  $\alpha$ -Dinitrochlorbenzol mit kaltem Alkohol behandelt; es trat hierbei jedoch nicht die geringste Reaction ein. Hierauf wurden die in Alkohol gelösten Substanzen lange Zeit gekocht; nach dem Erkalten schieden sich indessen beide in den ihnen eigenen Krystallen wieder aus, und es war hieraus schon zu ersehen, dass sich die Körper nicht gegenseitig umgesetzt hatten. Es war somit nicht mehr daran zu denken unter diesen gewöhnlichen Bedingungen eine Umsetzung der Körper zu erzielen; ihre alkoholische Lösung wurde deshalb in eine Glasröhre eingeschmolzen und im Explosionsofen bis auf  $150^{\circ}$  erhitzt. Nach 10stündigem Erhitzen wurde die Röhre geöffnet; es war kein Druck in derselben, und aus der alkoholischen Auflösung wurden auch jetzt noch beide Körper in Substanz wieder erhalten.

Der Unterschied, der sich durch die angeführten Versuche zwischen Metanitrilanilin und Anilin hinsichtlich ihrer Umsetzung mit dem  $\alpha$ -Dinitrochlorbenzol herausstellte, war auffallend; die ausserordentliche Verschiedenheit beider Verbindungen musste einzig und allein dem Nitroylradicale und den damit geschwächten basischen Eigenschaften des Nitranilins zugeschrieben werden. Es lag deshalb der Gedanke nahe, ein dem beabsichtigten chemischen Process unschädliches, basisches Element hinzuzufügen, um durch dieses die Reaction einzuleiten. Aus diesem Grunde wurde schliesslich die Lösung der Körper mit Magnesia usta in eine Röhre eingeschlossen und 4 bis 5 Stunden auf  $200^{\circ}$  erhitzt. Nach dieser Zeit war eine vollständige Veränderung im Rohr vor sich gegangen. Als Hauptprodukt hatte sich ein in kurzen, breiten, braungelben Nadeln krystallisirender Körper ausgeschieden. Durch Zusatz von etwas verdünnter Salpetersäure wurde die Magnesia gelöst und die Krystalle vollständig rein erhalten. Ihr Schmelzpunkt lag zwischen  $194-95^{\circ}$ .

Bei der Stickstoffanalyse lieferten 0,4459 Gr. Substanz.

0,07863812 Gr. N., also 17,6 pCt. N.

Für das  $\alpha$ -Dinitrophenylnitrilanilin wurden 18,4 pCt., für das Nitranilin aber 20,3 pCt. N. berechnet. — Es unterliegt somit kaum einem Zweifel, dass sich die beabsichtigte Umsetzung vollzogen hat; denn in der salpetersauren Auflösung der Magnesia etc. liess sich das ausgeschiedene Chlor der organischen Verbindung nachweisen. Hiernach ist der chemische Process nach folgender Gleichung verlaufen:



Das  $\alpha$ -Dinitrophenylmetanitrilanilin löst sich schwierig in kochendem Alkohol; Wasser, Aether, verdünnte Salzsäure, verdünnte Kalilauge und selbst conc. Schwefelsäure nehmen es spärlich auf; Eisessig dagegen löst diese Verbindung beim Kochen auf und aus der gelben Lösung scheiden sich beim Erkalten kurze, gelbe Nadeln aus.

Dass die Einwirkung des  $\alpha$ -Dinitrochlorbenzols auf das Dinitranilin<sup>1)</sup> äusserst schwierig zu bewerkstelligen sei, dürfte aus den vorhergehenden Versuchen, sowie aus den Arbeiten Clemm's gefolgert werden, aus denen hervorgeht, dass die Basicität des Dinitranilins vollständig zu Null geworden ist. Ich begann deshalb meine Versuche sofort damit, die im molekularen Verhältniss stehenden abgewogenen Mengen dieser Körper unter Alkoholzusatz in eine Röhre einzuschmelzen. Da diese Operation ohne Erfolg war, so beschickte ich eine neue Röhre

<sup>1)</sup> W. Rudnew hat nachgewiesen (Zeitschr. f. Chem. 1871, 202), dass das Clemm'sche dem Gottlieb'schen Dinitranilin identisch ist.

mit derselben alkoholischen Lösung und fügte *Magnesia usta* hinzu. Nachdem die zugeschmolzene Röhre mehrere Stunden auf 200° erhitzt worden war, war es nicht zu verkennen, dass eine Veränderung mit dem Dinitranilin und dem  $\alpha$ -Dinitrochlorbenzol vor sich gegangen war. Das Wesen der Umsetzung ist indessen von mir bis jetzt nicht aufgeklärt worden.

Am Schlusse meiner Untersuchungen über die Einwirkung von  $\alpha$ -Dinitrochlorbenzol auf Amine angelangt, unterlasse ich es nicht, die erhaltenen Resultate zusammenzufassen:

1. Die Umsetzung des  $\alpha$ -Dinitrochlorbenzols mit den basischen Aminen geht, wie früher Clemm, sowie Engelhardt und Latschinoff<sup>1)</sup> gezeigt haben, schon in der Kälte vor sich; es erfordert dabei 1 Molekül  $\alpha$ -Dinitrochlorbenzol stets 2 Moleküle einer einsäurigen Base.

2. Mit dem Verschwinden der basischen Eigenschaften der Amine, durch den Eintritt von Nitroylradicalen, vermindert sich ihre Umsetzungsfähigkeit mit dem  $\alpha$ -Dinitrochlorbenzol. Die Umsetzung kann aber durch eine dem Process sonst unschädliche Base, wie *Magnesia usta*, durch Wärme und Druck begünstigt und eingeleitet werden.

3. In allen Fällen ist der Umsetzungsprocess ein wechselseitiger Substitutionsprocess. Das Amin wird dinitrophenylirt und der aus demselben sich abscheidende Wasserstoff verbindet sich mit dem Chlor des Dinitrochlorbenzols zu Salzsäure, die sich mit der überschüssigen Base zu entsprechenden salzsauren Salzen vereinigt.

4. Die basischen Eigenschaften der Amine begünstigen und verursachen die leichte Beweglichkeit des Chloratoms ebenso, wie die elektronegativen Nitroylgruppen des  $\alpha$ -Dinitrochlorbenzols.

5. Alle bis jetzt von mir untersuchten Amine haben durch Aufnahme des dinitrirten Radicals ihren basischen Charakter vollständig verloren.

## VI.

Einwirkung des  $\alpha$ -Dinitrochlorbenzols auf Oxamid. Darstellung des Orthoparanitranilins

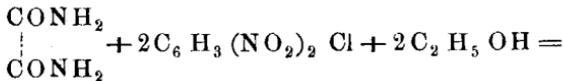


Im Folgenden werde ich Versuchsreihen mittheilen, die ich mit dem  $\alpha$ -Dinitrochlorbenzol und einigen Säureamiden ausgeführt habe. Ich lasse zuerst die Beschreibung derjenigen Versuche folgen, die mit dem Oxamid unternommen sind.

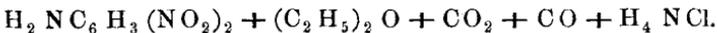
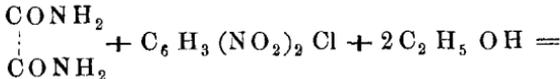
Nimmt man eine alkoholische Lösung von  $\alpha$ -Dinitrochlorbenzol und bringt dieselbe mit Oxamid zusammen, so wirken beide Körper ebensowenig in der Kälte als beim Kochen in einem Kolben aufein-

<sup>1)</sup> Jahresber. 1870, 520.

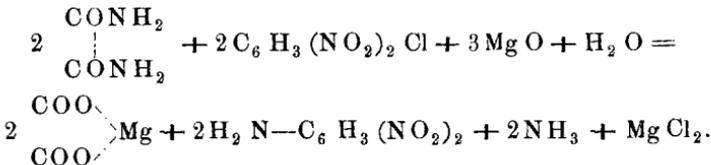
ander ein. Wurden die alkoholischen Lösungen beider Körper aber in Röhren eingeschmolzen und 5 Stunden auf 150° erhitzt, so wurde ein kleiner Theil zur Umsetzung gebracht, der grösste Theil blieb aber während dieser langen Zeit unverändert. Beim Oeffnen der Röhre zeigte sich kein Druck in derselben, wurde ihr Inhalt aber nur wenig erwärmt, so entwich Chloräthyl und Kohlensäure. Die breiten, kurzen Krystallnadeln, die sich aus der alkoholischen Lösung ausgeschieden hatten, erwiesen sich als ein Gemisch von Dinitranilin und  $\alpha$ -Dinitrochlorbenzol. Salmiak wurde äusserst wenig aufgefunden. Die nachgewiesenen Körper deuten darauf hin, dass unter diesen Verhältnissen, unter denen 4,5 Gr.  $\alpha$ -Dinitrochlorbenzol auf 1 Gr. Oxamid einwirkten die Umsetzung nach folgender Gleichung von Statten ging:



Wurden dagegen 0,5 Gr.  $\alpha$ -Dinitrochlorbenzol und 0,22 Gr. Oxamid mit 90 gräd. Alkohol eingeschlossen und 6 Stunden auf 200 bis 230° erhitzt, so war die Umsetzung nach genannter Zeit vollständig und es konnten alsdann in der Röhre Dinitranilin, Aethyläther, Kohlensäure, Kohlenoxyd und Chlorammonium nachgewiesen werden. Diese Produkte sind ein Beweis für die nachstehende Umsatzgleichung:



Um den chemischen Process zu unterstützen, wurden schliesslich nochmals 0,44 Gr. Oxamid, 1 Gr.  $\alpha$ -Dinitrochlorbenzol und 1 Gr. Magnesia usta mit 90 gräd. Alkohol eingeschmolzen und nur 2 Stunden auf 150° erhitzt. Die Umsetzung war vollständig beendet und es waren Ammoniak, Dinitranilin, Oxalsäure und Magnesiumchlorid in nicht geringen Mengen nachweisbar. Es ist in diesem Falle die Wechselwirkung nach der Gleichung:



von statten gegangen.

Freiburg, den 22. Juli 1876.