

Dieselbe Reaction wie Phenol und Kresol giebt auch das Resorcin mit pyroschwefelsaurem Kalium. Die aus Resorcin erhaltene Verbindung ist sehr leicht löslich und noch nicht krystallisirt erhalten worden.

Es scheint somit die Einwirkung der Kaliumverbindungen der Hydroxylderivate des Benzols und seiner Abkömmlinge auf pyroschwefelsaures Kalium eine Reaction von allgemeinerer Anwendbarkeit zu sein; vielleicht ist durch dieselbe auch ein Weg angezeigt, auf welchem man einmal zur Synthese des Harn-Indicans gelangen kann. Ich bin beschäftigt, dieselbe weiter zu studiren und behalte mir fernere Mittheilungen darüber vor.

462. Willgerodt: Mittheilungen.

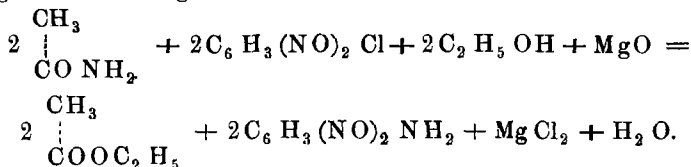
(Eingegangen am 24. November; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

VII.

Einwirkung des α -Dinitrochlorbenzols auf Acetamid. Darstellung des Orthoparanitranilins. $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$.

Acetamid und α -Dinitrochlorbenzol wurden im Verhältniss ihres Moleculargewichts mit 90procentigem Alkohol in Glasröhren eingeschlossen und eine längere Zeit auf 150° erhitzt. Diese Arbeit hatte nicht den mindesten Erfolg, und so ging ich denn gleich dazu über, ohne die Umsetzung studirt zu haben, die vielleicht bei Anwendung höherer Temperaturen hervorgerufen worden wäre, einen Zusatz von Magnesia usta zu machen.

1 Gr. Acetamid, 3,5 Gr. α -Dinitrochlorbenzol und 1 Gr. Magn. ust. wurden mit einer unbestimmten Menge Alkohol eingeschlossen und 5 Stunden einer Temperatur von 150° ausgesetzt. Die Umsetzung war selbst nach dieser Zeit, trotz des Zusatzes, nur eine sehr unvollständige. Ein grosser Theil des α -Dinitrochlorbenzols wurde in Substanz wieder gewonnen; ausserdem konnte aber Dinitranilin, Magnesiumchlorid und Essigäther nachgewiesen werden, und diese Körper lassen darauf schliessen, dass der chemische Process nach folgender Gleichung verlaufen ist:



Diese mit dem Acetamid angestellten Untersuchungen haben gelehrt, dass dasselbe weit schwieriger als das Oxamid mit dem α -Dinitrochlorbenzol umzusetzen ist.

VIII.

Einwirkung des α -Dinitrochlorbenzols auf Carbamid. Darstellung des bei 180—81° schmelzenden Dinitranilins.

Bei den vielen mit dem gewöhnlichen Sauerstoffharnstoff angestellten Versuchen ist es mir nicht ein einziges Mal gelungen demselben das α -Dinitrophenylradical einzuverleiben. Auch hier war nur, ganz analog den früher betrachteten Säureamiden, die Abspaltung der Amidgruppen unter Verbindung mit genanntem Radical zu erzielen.

In der Kälte und beim Kochen wirken alkoholische Lösungen von Carbamid und α -Dinitrochlorbenzol nicht aufeinander ein, wohl aber beim Einschluss in Röhren und Erhitzen auf eine höhere Temperatur.

Es wurden von mir vorzüglich vier Versuchsreihen angestellt, deren Resultate im Folgenden gegeben werden sollen.

In der ersten Versuchsreihe wurden die zur Umsetzung zu bringenden Körper mit wässerigem Alkohol erhitzt.

Beim ersten hierher gehörenden Versuche enthielt die zugeschmolzene Glasröhre 1 Gr. Harnstoff, 3,3 Gr. α -Dinitrochlorbenzol und 96procentigen Alkohol, sie wurde mehrere Stunden im Explosionsofen auf 150° erhitzt und nach dieser Zeit war auch eine Veränderung des Röhreninhalts nicht zu verkennen; wurde derselbe in offenen Gefässen stehen gelassen und durch Verdunstung des Alkohols die Krystallisation eingeleitet, so wurden verschiedene Krystallsorten erhalten. Um die verschiedenen Körper von einander zu trennen, wurde die gesammte Krystallmasse mit kochendem Wasser behandelt; durch solche Behandlung wurde ein Theil der Substanz mit gelber Farbe gelöst, der Rest dagegen schmolz, ohne sich zu lösen. Nach dem Filtriren wurde die gelbe Lösung stark auf dem Wasserbade zusammengezogen und erkalten gelassen, wobei sich lange, weisse, gereifte, säulenförmige Krystalle ausschieden, die unschwer als Harnstoff zu erkennen waren; ausserdem aber gewann ich aus der concentrirten Lösung kleine, gelbe Nadeln, die, wie sich später herausstellte, Dinitranilin repräsentirten.

Die im Wasser geschmolzene, ungelöst gebliebene Masse wurde in Alkohol aufgenommen, filtrirt und umkrystallisirt. Nach längerem Stehen schieden sich auf dem Boden des Gefässes gelbe Nadelrosetten ab, die vollständig homogen erschienen, aber dennoch verschiedene chemische Individuen enthielten.

Gleichzeitig mit diesem Versuche wurde ein anderer ausgeführt, der vom ersten nur dadurch verschieden war, dass Harnstoff und α -Dinitrochlorbenzol in einem anderen Verhältniss auf einander einwirkten; es wurden nämlich 6,6 Gr. α -Dinitrochlorbenzol auf 1 Gramm Harnstoff verwendet. Die Einwirkung war auch hier eine sehr schwache

zu nennen; Harnstoff wurde zum Theil wiedergewonnen und ausserdem ähnliche Nadelrosetten wie beim ersten Versuch; dieselben wurden mit einander vereinigt und darauf partiell aus Alkohol krystallisiren gelassen. Der Schmelzpunkt des Nadelrosettenmischunges lag gegen 65° – 70° . Die Krystalle aber, durch partielle Krystallisation erhalten, variirten ausserordentlich in ihrem Schmelzpunkte; derselbe stieg bald auf 155° ; ausserdem aber wurden schliesslich auch bei 53° schmelzende Krystalle von α -Dinitrochlorbenzol gewonnen. Aus diesen Wahrnehmungen kann der Schluss gezogen werden, dass die auftretenden Nadelrosetten ein Gemisch von α -Dinitrochlorbenzol und Dinitranilin seien. Der Beweis für diese Ansicht wurde dadurch geliefert, dass die Nadelrosetten mit viel Wasser ausgekocht wurden. Die wässrigen Lösungen wurden vereinigt; aus ihnen schieden sich längere, gelblich weisse Nadeln ab, die einen Schmelzpunkt von 180 bis 181° hatten. Ein weiterer Beweis für das Vorhandensein des Dinitranilins wurde noch dadurch gegeben, dass einige Nadeln von erhaltenen Rosetten, mit verdünnter Kalilauge gekocht, sofort eine tiefrothe Lösung gaben, deren Farbe beim Erkalten durch das Auskrystallisiren des Dinitranilins fast vollständig wieder verschwand.

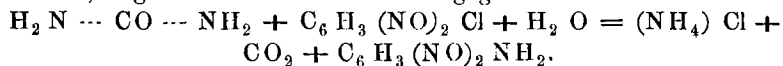
Durch spätere Versuche wurde von mir festgestellt, dass beschriebene Nadelrosetten stets auftreten, wo sich ein Gemisch von Dinitranilin und α -Dinitrochlorbenzol vorfindet.

Da aus diesen beiden Versuchen hervorging, dass in Rede stehende Körper in Lösungen von hochprocentigem Alkohol schwer zur Einwirkung auf einander zu bringen waren, so wurden bei einem dritten Versuche 2 Gramm Harnstoff mit 6,6 Gr. α -Dinitrochlorbenzol und Alkohol vom specifischen Gew. 0,9447 eingeschmolzen und auf 150 – 170° erhitzt. Nach dem Erkalten war das Rohr mit sehr ausgebildeten, gelben, bei 181 – 182° schmelzenden Dinitranilinkrystallen angefüllt; es enthielt starken Druck und das entweichende Gas war Kohlensäure. — Die eingedampften Mutterlaugen dieses und der vorhergehenden Versuche wurden auf Ammoniak und Salzsäure geprüft und es wurden beide nachgewiesen.

Um schliesslich noch den unumstösslichen Nachweis dafür zu führen, dass sich Dinitranilin gebildet hatte, wurde von der gewonnenen, gelbnadeligen Substanz des dritten Versuches eine Stickstoffbestimmung gemacht.

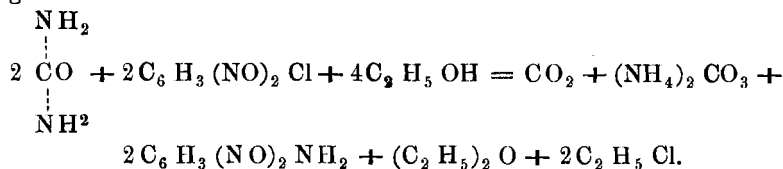
0,3634 Gr. Substanz lieferten 0,08033399 Gr. N, also 22,3 pCt. N.
Berechnet wurden 22,9 pCt. N.

Hiernach werden Carbamid und α -Dinitrochlorbenzol, wenn sie mit sehr wässrigem Alkohol unter Verschluss bis auf 150° erhitzt werden, folgendermassen zur Einwirkung gebracht:



In der zweiten Versuchsreihe wurde destillirtes Wasser mit in die Röhren eingeschlossen. Die Umsetzung erfolgte bei 150° im Sinne der letztangeführten Gleichung.

Die Versuche der dritten Versuchsreihe unterscheiden sich von denen der vorhergehenden dadurch, dass in ihnen das Wasser gänzlich vermieden wurde. — Es wurden hier gewöhnlich 1 Gramm α -Dinitrochlorbenzol, 0,296 Gramm Harnstoff und vollständig absoluter Alkohol mit einander zur Wechselwirkung gebracht. — Da die Reaction bei 150° kaum eingeleitet wurde, so erhitze ich das Gemisch auf 200° bis 230°. Unter dieser Bedingung wurde eine vollständige Umsetzung erzielt, an der der Alkohol theilnahm. — Das Dinitranilin schied sich beim Erkalten in sehr grossen, schönen Krystallen ab. Beim Oeffnen der Röhren zeigte sich sehr wenig Druck, dennoch wurden sie auf Gase untersucht dadurch, dass sie mittelst einer Gasflamme erwärmt wurden. Anfangs wurde nur Kohlensäure ausgetrieben, später aber bei Erwärmung des Alkohols entwich mit grüner Flamme brennendes Chloräthyl. Beim Absprengen des oberen Röhrentheiles gab sich ein sehr starker Geruch nach Aethyläther kund. In den eingedampften Mutterlaugen war Ammoniak enthalten, und es ist somit sehr wahrscheinlich, dass der chemische Process in folgendem Sinne verlaufen ist:



Um die Verschiedenheit der Einwirkung, welche Wasser und Alkohol bedingen, quantitativ festzustellen, wurden nochmals drei Röhren beschickt, No. 1 enthielt 0,296 Gr. Harnstoff, 1 Gr. α -Dinitrochlorbenzol und absoluten Alkohol, Nr. 2 enthielt dieselben Gewichtsmengen der Hauptsubstanzen und Alkohol vom specifischen Gewicht 0,9447, No. 3 erhielt einen Zusatz von destillirtem Wasser. — Alle drei Röhren wurden gleichzeitig im Explosionsofen 7 Stunden auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Röhreninhalt quantitativ auf freie Kohlensäure, Dinitranilin und Chlor geprüft.

Hierbei wurde gefunden:

1) Kohlensäure:

No. 1. 0,033 Gr.

No. 2. 0,123 Gr.

No. 3. 0,200 Gr.

Berechnet wurden für 0,296 Gr. Harnstoff 0,216 Gr. CO₂.

2) Dinitranilin:

No. 1. 0,445 Gr.

No. 2. 0,825 Gr.

No. 3. 0,823 Gr.

Berechnet wurden für 1 Gr. Dinitrochlorbenzol 0,902 Gr.



3) Chlor:

No. 1. Wenig.

No. 2. 0,1403 Gr.

No. 3. 0,1558 Gr.

Berechnet wurden für 1 Gr. Dinitrochlorbenzol 0,1753 Gr. Cl.

Nach einer vollständigen Untersuchung des Röhreninhalts No. 1. ergab sich, dass ein grosser Theil des α -Dinitrochlorbenzols gar nicht zur Umsetzung gekommen war. — Aus diesen quantitativen Versuchen kann mithin geschlossen werden: 1) Dass sich α -Dinitrochlorbenzol und Harnstoff mit Hülfe des Wassers weit leichter umsetzen, als mit Hülfe absoluten Alkohols, 2) dass überall da, wo Alkohol mit in den Process hineingezogen wird zu wenig freie Kohlensäure und zu wenig Chlor gefunden werden muss, da erstere durch Ammoniak, letzteres durch Aethyl gebunden wird, wie aus den oben angeführten Umsetzungsgleichungen zu ersehen ist.

In der vierten Versuchsreihe brachte ich Harnstoff und α -Dinitrochlorbenzol ohne Vermittelung eines dritten Körpers zur Reaction. Abgewogene Mengen wurden in kurze Glasröhren eingeschmolzen und auf 150^0 einige Stunden erhitzt.

Wurden die Röhren noch warm dem Ofen entnommen, so zeigte sich in denselben eine ölige Flüssigkeit, die erst beim vollständigen Erkalten erstarrte; niemals wurde in ihnen Druck wahrgenommen, aber sobald sie geöffnet wurden, entwickelte sich der Geruch des α -Dinitrochlorbenzols. — Da hauptsächlich der Nachweis von Dinitranilin für mich Interesse hatte, so wurden die erstarrten Massen in Alkohol aufgenommen; aus diesem schieden sich zuerst gelbliche Warzen aus, von denen die Lösung abgegossen und zur weitem Krystallisation hingestellt wurde. Nach längerem Stehen schossen auch hier wieder die schon oft erwähnten Nadelrosetten an; auch von diesen wurde die Lösung wiederum abgegossen und etwas zusammengezogen, wodurch sich dann später Nadelrosetten, aber auch reine Krystalle von α -Dinitrochlorbenzol abschieden.

Die gelben Warzen schmolzen bei 125 — 150^0 , die Rosetten dagegen schon bei 100^0 . Beide Substanzen gingen beim Kochen mit verdünnter Kalilauge in Lösung, deren rothe Farbe beim Erkalten wieder verschwand. Mit kochendem Wasser lieferten Warzen und Krystalle einen gelben Auszug, aus dem sich bei 180 — 181^0 schmelzende Nadeln von Dinitranilin abschieden.

Wie man also auch das α -Dinitrochlorbenzol auf das Carbamid einwirken lässt, immer wird letzteres vollständig zerlegt, während ersteres sein Chloratom mit einer Amidgruppe des Harnstoffs vertauscht.

Freiburg i. B., den 23. November 1876.

463. L. F. Nilson: Ueber Plato- und Diplatonitrite.

(Eingegangen am 22. November; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In Folge der abweichenden Reactionen, welche das von Fischer¹⁾ entdeckte salpetrigsaure Palladiumoxydul bei einer näheren Untersuchung zeigte, sah Lang²⁾ sich veranlasst, analoge Verbindungen des leichter zugänglichen Platins zu studiren. Er stellte Doppelnitrite von Platinoxidul mit Kalium, Natrium, Ammonium, Silber, Quecksilber (Hg_2) und Barium dar und überdies ein saures salpetrigsaures Platinoxidul. Sowohl aus der Existenz der letztgenannten Verbindung und der Beständigkeit des Ammonsalzes als auch aus dem Umstande, dass die Lösung des Kaliumdoppelnitrits nach Zusatz von Kobalt- oder Kupfersalz nicht getrübt wurde, ging es einleuchtend hervor, dass die salpetrige Säure in den fraglichen Verbindungen ihre sie auszeichnenden Eigenschaften nicht mehr zeigte. Auch die Eigenschaften des Platins waren darin bedeutend modificirt, indem das Metall aus den Salzlösungen sich weder durch Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium noch Alkolicarbonaten fällen liess.

In seiner „Chemie der Jetztzeit“³⁾ und später in einem besonderen Aufsätze⁴⁾ spricht Blomstrand die schon von Lang ange deutete Ansicht aus, dass diese interessanten Doppelnitrite als gepaarte Verbindungen des fünfatomigen Stickstoffs zu betrachten wären. Dieses Element kann nämlich wie der Kohlenstoff sich selbst binden; doch setzt dieses Vermögen beim Stickstoff die Gegenwart eines mehratomigen Metalls voraus, das, theils mittelbar oder unmittelbar, den Stickstoff bindet und theils, nach der grösseren oder geringeren Stärke dieser Bindung, auch die Stärke bestimmt, womit die Stickstoffatome einander binden. Die Eisen- und Platinmetalle sind besonders geeignet, die Bindung der Stickstoffatome auf diese Weise zu vermitteln; in den Blutlaugensalzen und ammoniakalischen Platinverbindungen tritt dieses Vermögen deutlich hervor, kommt aber in Lang's Doppelnitriten auch zum Vorschein. Seine Formel des Kaliumsalzes



1) Pogg. Ann. LXXIV, 115.

2) Journ. f. prakt. Ch. LXXXIII, 415.

3) S. 352.

4) Journ. f. prakt. Ch. [2] 3. 186.