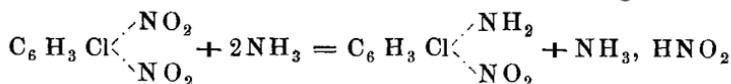


auskrystallisirt, während die überstehende Flüssigkeit Ammoniumnitrit enthält. Die Reaction war also im Sinne der Gleichung:



verlaufen. Obwohl eine Probe der Mutterlauge dieser Krystalle beim Eingiessen in Wasser einen Niederschlag gab, der sich nach dem Auswaschen mit Wasser in rauchender Salzsäure vollständig löste, wurde das Produkt doch erst nach weiterem 5 tägigen Stehen verarbeitet, um der vollständigen Umwandlung etwa noch vorhandener Spuren von Dinitrochlorbenzol sicher zu sein. Durch Fällen mit Wasser, Auswaschen des Niederschlages mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol wurde ein Chlornitranilin erhalten, das in chromgelben, langen, wenige Millimeter breiten, sehr dünnen, glänzenden Blättchen krystallisirte und bei 123.5° (nicht corr.) schmolz. Die Analyse ergab:

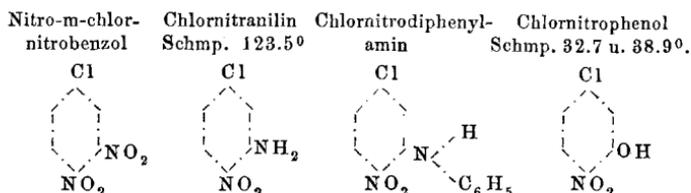
	Berechnet.	Gefunden.
Chlor	20.58	20.63
Stickstoff	16.23	16.41

Bei Zersetzung mit Aethylnitrit lieferte es Paranitrochlorbenzol, das bei 83° schmolz und bei der Analyse folgende Zahlen gab:

	Berechnet.	Gefunden.
Chlor	22.54	22.51
Stickstoff	8.88	8.92

Dieses Paranitrochlorbenzol wurde zur weiteren Identificirung durch Reduction mit Zinn und Salzsäure in das sogenannte oktaëdrische Chloranilin übergeführt, das bei 69.5° schmolz.

Danach kommt den nachgenannten Körpern die durch die beigeetzten Schemata ausgedrückte Constitution zu:



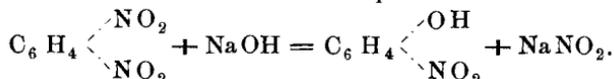
Dieses Chlornitranilin $\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2$ [1] NO_2 [2] Cl [5] ¹⁾ ist identisch

¹⁾ Um in dem Namen der Verbindung gleichzeitig die Constitution auszudrücken, reichen in manchen Fällen die Praefixe Ortho-, Meta- und Para- nicht aus. Will man consequenter Weise in den Anilinderivaten der Amidogruppe die Stellung 1 geben, so lässt sich z. B. die Constitution des Chlornitranilins $\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2$ [1] NO_2 [2] Cl [5] mit Hilfe der genannten Präfixe nicht unzweideutig in der Benennung angeben. Ich schlage daher vor, die andere Orthostelle 6 durch Allortho- (zusammengezogen aus $\alpha\lambda\lambda\sigma\varsigma$ und $\delta\varrho\theta\sigma\varsigma$) und die andere Metastelle 5

mit dem von W. Körner¹⁾ sowie von Beilstein und Kurbatow²⁾ aus Paranitro-metadichlorbenzol $C_6H_3Cl[1]Cl[3]NO_2[4]$ durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak erhaltenen Chlornitranilin. Beilstein und Kurbatow haben aus diesem Chlornitranilin durch Reduction mit Zinn und Salzsäure ein bei 72^0 schmelzendes Chlorphenylendiamin $C_6H_3NH_2[1]NH_2[2]Cl[4]$ dargestellt, und ist dieses danach identisch mit dem von mir durch Reduction des Nitro-m-chlornitrobenzols erhaltenen Chlorphenylendiamin, für das ich früher genau denselben Schmelzpunkt fand.

Derartige Reactionen zwischen Nitroverbindungen und Ammoniak sind nur wenige bekannt. Körner³⁾ erhielt durch Erhitzen des Nitro-m-bromnitrobenzols $C_6H_3Br[1]NO_2[3]NO_2[4]$ mit alkoholischem Ammoniak das Bromnitranilin $C_6H_3NH_2[1]NO_2[2]Br[5]$ und durch gleiche Behandlung des β -Dinitroparadichlorbenzols das Dichlornitranilin vom Schmelzpunkt 66.4^0 , dem entweder die Formel $C_6H_2 \cdot NH_2[1]NO_2[2]Cl[3]Cl[6]$ oder $C_6H_2 \cdot NH_2[1]Cl[3]NO_2[4]Cl[6]$ zukommt. Ferner hat Austen⁴⁾ aus dem von ihm als α -Dinitroparadibrombenzol bezeichneten Körper durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak das Dibromnitranilin vom Schmelzpt. 75^0 dargestellt. Da in dem Nitro-m-bromnitrobenzol und dem Nitro-m-chlornitrobenzol die beiden Nitrogruppen zu einander in der Orthostellung stehen, durfte man vermuthen, dass die Reactionsfähigkeit der einen Nitrogruppe durch diese Orthostellung bedingt sei, zumal da man bei Meta- und Paradinitrohalogenverbindungen derartige Umsetzungen nicht beobachtet hat.

Unter diesen Umständen erschien es von Interesse, das Verhalten des Orthodinitrobenzols gegen Natronlauge und Ammoniak kennen zu lernen. Kocht man Orthodinitrobenzol (Schmelzp. 117^0) mit reiner verdünnter Natronlauge (specif. Gewicht 1.055), so löst es sich unter Entwicklung von etwas Ammoniak leicht auf, wobei neben salpetrigs. Natrium das Natriumsalz des Orthonitrophenols entsteht:



Zur Reindarstellung des Nitrophenols entfernt man zunächst aus der rothen filtrirten Lösung durch Einleiten von Wasserdampf einen damit flüchtigen Körper (unverändertes Orthodinitrobenzol?), versetzt

durch Allometa- (*ἄλλος* und *μετά*) zu bezeichnen. Danach wäre das erwähnte Anilinderivat Allometachlor-orthonitranilin (oder Allorthonitro-metachloranilin) zu benennen.

¹⁾ Gazz. chim. ital. 1874, 376.

²⁾ Ann. Chem. 182, 109 u. 105.

³⁾ Gazz. chim. ital. 1874, 349 und 358.

⁴⁾ Diese Ber. IX, 622.

darauf mit Schwefelsäure und unterwirft der Destillation mit Wasserdampf, wobei neben etwas Blausäure das Orthonitrophenol übergeht. Dieses wurde in das in scharlachrothen sechsseitigen Blättchen krystallisirende Bariumsalz $[C_6H_4(NO_2)O]_2Ba$ übergeführt, das bei der Analyse folgende Werthe ergab:

	Berechnet.	Gefunden.	
Barium	33.17	33.17	33.20

Das daraus abgeschiedene Nitrophenol besass eine citronengelbe Farbe, schmolz bei 44.8° und war namentlich, wie sich schon aus seiner Darstellung ergibt, mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Eine Stickstoffbestimmung ergab:

	Berechnet.	Gefunden.
Stickstoff	10.07	10.35

Das Verhalten des Orthodinitrobenzols gegen Ammoniak habe ich aus Mangel an Material noch nicht eingehender untersuchen können. Doch habe ich beobachtet, dass es mit alkoholischem Ammoniak schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam unter Bildung von Ammoniumnitrit reagirt; die mit der Zeit gelb gewordene Lösung wird wohl nichts Anderes als Orthonitranilin enthalten.

Aus dem Mitgetheilten darf man wohl schliessen, dass alle Orthodinitroverbindungen beim Kochen mit Natronlauge ein Phenol und Natriumnitrit und bei Einwirkung von alkoholischem Ammoniak eine Amidoverbindung neben Ammoniumnitrit liefern.

Es wird jetzt von Interesse sein, das Verhalten der Orthodinitroverbindungen gegen Cyankalium zu untersuchen.

Giessen, Universitätslaboratorium, im December 1876.

491. Emanuel Glatzel: Ueber die bei der Lösung des Titanmetalls in Säuren entstehende Oxydationsstufe und einige neue Verbindungen des Titans.

(Auszug aus dessen Inaugural-Dissertation.)

(Eingegangen am 7. Decbr.; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Im Jahre 1850 veröffentlichte Wöhler ¹⁾ einen Aufsatz „über die Natur des metallischen Titans“, und gab darin in Bezug auf die Löslichkeit desselben in Säuren folgende Angaben: „Von Chlorwasserstoffsäure wird Titan, jedoch erst beim Erwärmen unter lebhafter Wasserstoffentwicklung aufgelöst. Die Auflösung ist farblos und enthält wahrscheinlich das Chlorür: $TiCl_2$. Ammoniak bildet damit einen schwarzen Niederschlag, wahrscheinlich von Oxydulhydrat, welcher aber beim Erwärmen sogleich beginnt Wasserstoff zu entwickeln

¹⁾ Liebig's Ann. Bd. 73, S. 34.