

und weiter ist nur die Voraussetzung betreffs der 8 Kohlenstoffatome richtig, dass man die Constitution dieses Farbstoffs durch das Schema:



auszudrücken vermag. Ebenfalls erscheint der Schluss nicht unstatthaft die Körper:



als Generatoren des Indigo zu betrachten. Die angeführte Formel ist bereits von Baeyer in Betracht gezogen worden.

Bonn, 11. Februar 1877.

74. F. Beilstein und A. Kurbatow: Ueber die Chlorderivate des Benzols.

(Eingegangen am 14. Februar.)

Werden im Benzol 2, 3 oder 4 Atome Wasserstoff durch einerlei Stoff vertreten, so sind bekanntlich je 3 Isomere möglich, die man als symmetrisch, unsymmetrisch und benachbart bezeichnen kann. Die drei Formen des Dichlorbenzols haben wir eingehend beschrieben¹⁾. Vom Tri- und Tetrachlorbenzol sind nur zwei Formen, die symmetrische und die unsymmetrische bekannt. Körner²⁾ ist es gelungen alle drei isomeren Trichlorbenzole darzustellen. Nach einem sehr viel einfacheren Verfahren haben wir die fehlenden Chlorderivate des Benzols erhalten.

Trichlorbenzole.

Unsymmetrisches (gewöhnliches; 1, 3, 4). Von Jungfleisch zuerst rein dargestellt, durch Chloriren von Benzol. Wir erhielten es beim Behandeln von Dichlorphenol (Schmelzp. 42—43°) mit PCl_5 ; aus *p-m*-Dichloranilin (Schmelzp. 71,5°) und aus gewöhnlichem *p-o*-Dichloranilin (Schmelzp. 63°) beim Ersetzen der Amidogruppe durch Chlor (Schmelzp. 16°; Siedep. 213°, Thermometer im Dampf).

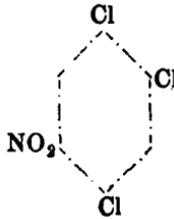
¹⁾ Annal. d. Chem. 176, 27, 182, 94.

²⁾ Journ. chem. soc. 14, 204, Jahresber. 1875, 299. Das Original ist uns leider nicht zugänglich gewesen und konnten wir daher beim Niederschreiben unserer Arbeit, Körner's früher angestellte Beobachtungen nicht anführen. Es ist zu bedauern, dass Körner seine bedeutende Leistung nicht auch in einer verbreiteteren Zeitschrift zum Abdruck gebracht hat.

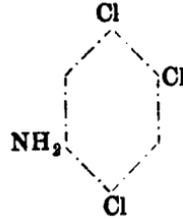
Beim Lösen in concentrirter Salpetersäure entsteht Nitrotrichlorbenzol $C_6H_2Cl_3(NO_2)$ vom Schmelzp. 58° .



Schmelzp. 16°



58°



$95-96^\circ$.

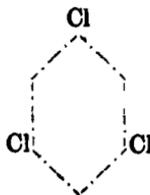
Trichlorbenzol löst sich beim Erwärmen in rauchender Schwefelsäure. Die entstandene Sulfosäure wurde an Baryt gebunden und das Barytsalz wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt.

$(C_6H_2Cl_3SO_3)_2Ba \cdot 2H_2O$ lange, glänzende Nadeln, welche im Exsiccator kein Wasser verlieren. In kaltem Wasser sehr schwer löslich.

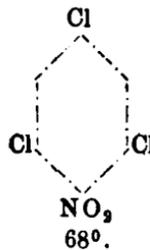
Bleisalz $(C_6H_2Cl_3SO_3)_2Pb \cdot 2H_2O$. Krystallisirt aus Alkohol in kleinen, glänzenden Nadeln.

Calciumsalz $(C_6H_2Cl_3SO_3)_2Ca \cdot 2H_2O$. Glänzende, büschelförmig vereinigte Nadeln, die über Schwefelsäure kein Wasser verlieren. In Wasser sehr leicht löslich.

Symmetrisches Trichlorbenzol (1, 3, 5) ist von Körner durch Behandeln von gewöhnlichem Trichloranilin (Schmelzp. 77.5°) mit Aethylnitrit dargestellt worden. Wir erhielten es auf die gleiche Weise. Es schmilzt bei 63.5° (63.4° Körner) und siedet bei 208.5° (bei 763.8 Mill.; Thermometer im Dampf). Es löst sich schwer in Alkohol oder 50procentiger Essigsäure, leicht in Aether, Ligroin, Schwefelkohlenstoff und Benzol. Beim Nitriren entsteht bei 68° schmelzendes Nitrotrichlorbenzol



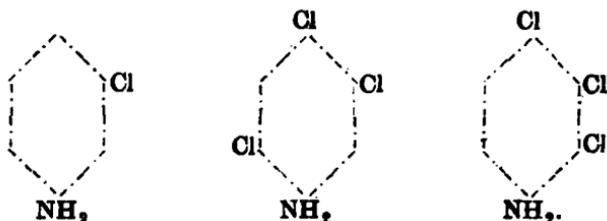
Schmelzp. 63.5°



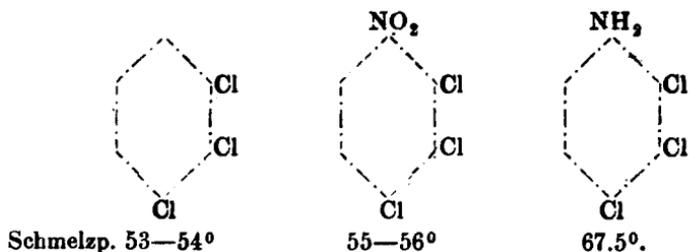
68° .

Benachbartes Trichlorbenzol (1, 2, 3). Lässt man 2 Moleküle Chlor auf 1 Molekül Metachloracetanilin einwirken, so erhält man die Acetylderivate von 2 isomeren Trichloranilinen, die sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in 50procentiger Essigsäure leicht trennen lassen. Der darin schwer lösliche Theil besteht aus dem Acetylderivat

des Trichloranilins mit unsymmetrisch gelagerten Chloratomen, gelöst bleibt das Derivat mit benachbarten Chloratomen



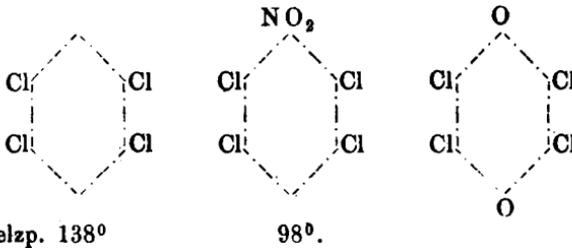
Durch Kochen der Acetylderivate mit Aetznatron gewinnt man die freien Trichloraniline. Die in Essigsäure schwerer lösliche Verbindung liefert also dasselbe Trichloranilin (Schmelzp. 94—95°), welches auch aus gewöhnlichem Trichlorbenzol entsteht. Das andere *p-m-o*-Trichloranilin (Schmelzp. 67,5°) giebt, beim Behandeln mit Aethylnitrit, benachbartes Trichlorbenzol. Dasselbe schmilzt bei 53—54° und siedet bei 218—219°. Aus Alkohol, worin es ziemlich schwer löslich ist, krystallisirt es in grossen Tafeln. Sein Nitroderivat $C_6H_2Cl_3(NO_2)$ (1, 2, 3, 4) bildet seidenglänzende Nadel, die bei 55—56° schmelzen. Beim Reduciren geht dieses Nitrotrichlorbenzol wieder in dasselbe Trichloranilin, mit benachbarten Chloratomen über.



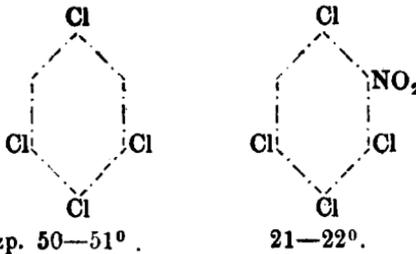
Tetrachlorbenzole.

1) Symmetrisches (gewöhnliches 1, 2, 4, 5). Jungfleisch giebt den Schmelzp. 139° und den Siedep. 240°. Wir erhielten diesen Körper aus unsymmetrischem Trichlorbenzol durch Ueberführung in Nitrotrichlorbenzol, Trichloranilin (Schmelzp. 95—96°) und Ersetzen der Amidogruppe durch Chlor. Schmelzp. 137—138°; Siedep. 243—246° (Thermometer im Dampf). Beim Lösen des Tetrachlorbenzols in conc. Salpetersäure entsteht Nitro-Tetrachlorbenzol $C_6HCl_4(NO_2)$ vom Schmelzp. 98° (99° Jungfleisch). Gleichzeitig erhält man immer etwas Chloranil, das sich durch seine Unlöslichkeit in Ligroin von der Nitroverbindung unterscheidet. Die Bildung des Chloranils ist sehr charakteristisch. Dasselbe entsteht nicht beim Nitriren

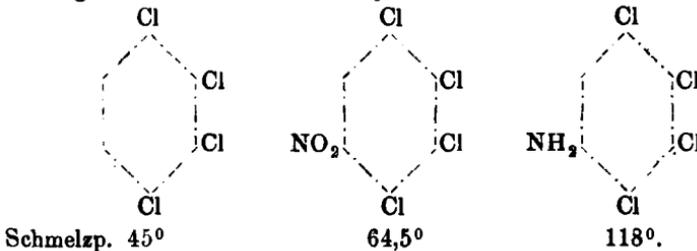
der anderen beiden Tetrachlorbenzole: ein neuer Beweis für die Parastellung des Sauerstoffs im Chloranil.



2) Unsymmetrisches Tetrachlorbenzol (1, 3, 4, 5) ist bereits von Jungfleisch, Otto und Ladenburg beobachtet, aber nicht rein erhalten worden. Die Schmelzpunkt-Angaben schwanken zwischen 27—35°, der Siedepunkt von 245—253°. Man erhält diesen Körper aus gewöhnlichem Trichloranilin durch Vertreten des NH_2 gegen Cl . Krystallisirt aus Alkohol, worin es in der Kälte schwer löslich ist, in Nadeln. Schmelzp. 50—51°, Siedep. 246°. Durch Lösen in Salpetersäure (spec. Gew. = 1.52) entsteht bei 21—22° schmelzendes Nitrotetrachlorbenzol.



Benachbartes (1, 2, 3, 4). Man ersetzt im Trichloranilin, mit benachbarten Chloratomen (Schmelzp. 67.5°) die Amidogruppe durch Chlor. Nadeln, Schmelzp. 45—46°, Siedep. 254°. Beim Nitriren erhält man bei 64.5° schmelzendes Nitrotetrachlorbenzol, dasselbe wird durch Zinn und Salzsäure zu Tetrachloranilin reducirt, welches aus Ligroin in breiten Nadeln krystallisirt und bei 118° schmilzt.



Ueber Perchlorbenzol stimmen alle Angaben überein; dass es nur ein Perchlorbenzol giebt hat Ladenburg festgestellt. Mit X/1/18

der Entdeckung des benachbarten Tri- und Tetrachlorbenzols ist die Reihe der Substitutionsprodukte des Benzols vollständig abgeschlossen.

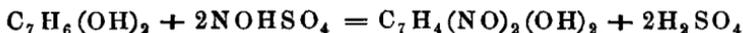
St. Petersburg, den 12. Febr./30. Jan. 1877.

75. J. Stenhouse und C. E. Groves: Dinitroso-Orcin und Dinitro-Orcin.

(Eingegangen am 17. Februar.)

Während zahlreiche Nitro-Abkömmlinge von Kohlenwasserstoffen und Alkoholen dargestellt und untersucht worden sind, waren die Nitroso-Abkömmlinge, d. h. jene die NO an der Stelle eines H enthalten, bis vor Kurzem ganz unbekannt und selbst gegenwärtig ist ihre Zahl eine sehr geringe.

Dinitroso-Orcin. Der Umstand, dass es Fitz gelungen durch Einwirkung von salpétrigsaurem Kali und Essigsäure auf Resorcin in wässriger Lösung Dinitroso-Resorcin zu erhalten, liess vermuthen, dass Orcin bei gleicher Behandlung einen analogen Abkömmling geben würde. Der Versuch bestätigte die Vermuthung, doch war die erhaltene Substanz nichts weniger als rein und die Menge derselben sehr gering. Ein anderer Weg wurde versucht, und Salpétrigsäureanhydrid in die Orcinlösung geleitet; die Flüssigkeit färbte sich gelb und setzte, der Ruhe überlassen, Dinitroso-Orcin als braunes Pulver ab. Eine noch vortheilhaftere Methode besteht im Zusetzen von reinen, in concentrirter Schwefelsäure gelösten Bleikammerkrystallen, NOHSO_4 zu einer verdünnten wässrigen Lösung von Orcin, und zwar etwas mehr als die Gleichung



verlangt. Da Beimengung von Salpetersäure zu vermeiden ist, so muss in der Bereitung des Nitrosylsulfats Sorgfalt gebraucht werden; es erwies sich als beste Darstellungsmethode, das Produkt der Einwirkung von Salpetersäure, spec. Gew. 1.3, auf arsenige Säure bei 70°C . in concentrirte Schwefelsäure zu leiten.

Bald nach dem Zusatz des Nitrosylsulfats fällt das Dinitroso-Orcin als blass gelblichbraunes Pulver nieder, das man, nach 18 bis 24 Stunden langem Stehenlassen der Mischung sammelt, wäscht und bei gelinder Wärme trocknet. Da die Verbindung in den meisten Lösungsmitteln verhältnissmässig unlöslich ist, so muss sie, um gereinigt werden zu können, in das Ammonsalz übergeführt werden; es geschieht dies durch Suspendiren des braunen Pulvers in etwa der zehnfachen Menge Alkohol und allmähligem Eintragen von alkoholischem Ammoniak, bis die suspendirte Substanz grün geworden, wo man dann