

3) Paraphenylendiaminchlorhydrat aus Paranitroanilin giebt selbst bei 120° keinen Salmiaknebel.

4) Orthotolulylendiaminchlorhydrat aus Nitroparaacetoluid giebt bei 100° starke Nebel.

5) Metatolulylendiaminchlorhydrat aus Dinitrotoluol giebt bei 100° keine Spur von Salzsäurereaction.

6) Benzidinchlorhydrat giebt bei 100° keine Nebel.

7) Mesitylendiaminchlorhydrat giebt bei 100° keine Nebel.

Die andern Diamine stehen mir augenblicklich nicht zur Verfügung. Ich würde den HH. Kollegen, die im Besitz derartiger Verbindungen sind, sehr dankbar sein, wenn sie um die Allgemeinheit der Reaction weiter zu prüfen selbst den betr. Versuch ausführen, oder mir eine kleine Menge ihres Materials zur Verfügung stellen wollten.

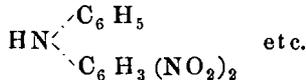
Von Interesse wird es auch sein mittelst dieser Reaction Ortsbestimmungen zu machen oder zu vervollständigen. Ein sehr hübsches Beispiel dafür bietet das von Beilstein u. Kuhlberg¹⁾ dargestellte Metaorthotolulylendiamin, welches nach den vorliegenden Thatsachen entweder ein Ortho- oder ein Paradiamin ist, was durch die obige Methode zu entscheiden sein wird.

147. C. Willgerodt: Einwirkung des α -Dinitrochlorbenzols auf Harnstoffe, Azoverbindungen, aromatische Kohlenwasserstoffe und Natriumamalgam.

(Eingegangen am 19. März.)

Schon vor einigen Jahren²⁾ wurde von mir die Einwirkung des α -Dinitrochlorbenzols auf Harnstoffe, Azoverbindungen, aromatische Kohlenwasserstoffe etc. studirt. Die Resultate meiner Untersuchungen sind bislang nur zum Theil veröffentlicht worden.

XII. Einwirkung des α -Dinitrochlorbenzols auf das Sulfo-carbanilid. Darstellung des α -Dinitrophenylanilins



Werden Sulfo-carbanilid $\text{CS}(\text{NHC}_6\text{H}_5)_2$ und α -Dinitrochlorbenzol $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}(\text{NO}_2)_2$ in 90procentigem Alkohol gelöst und am Rückflusskühler gekocht, so scheiden sich nach kurzer Zeit an den Wänden des Kolbens gelbe Nadeln aus. — 3 Gr. von jeder Substanz 2 Stunden

1) Ann. Chem. Pharm. 158, 352.

2) Diese Berichte IX, 982.

3) Ebendasselbst IX, 977, 1178 und 1717.

4) Ebendasselbst X, 1686.

lang in gedachter Weise behandelt, liefern 0.3575 Gr. des gelbnadeligen Productes, das beim Verbrennen stark funkelt und noch nicht bei 300° schmilzt; werden die Nadeln nur wenig über 300° erhitzt, so zersetzen sie sich explosionsartig und schwärzen dabei das Röhrchen von unten bis oben. — Leider war es mir bis jetzt nicht vergönnt, diese interessante Verbindung zu analysiren und ihre Formel festzustellen; ich behalte mir indessen das weitere Studium derselben vor.

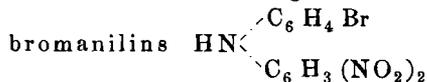
Aus der alkoholischen Lösung, die man von den gelben Nadeln abgiesst, scheiden sich beim Concentriren vorzüglich Krystalle von α -Dinitrophenylanilin ab, und zwar erhält man davon, wenn man je 1 Gr. der ursprünglichen Substanzen, wie oben beschrieben ist, behandelt 0.67 Gr.

Aus den wohlriechenden Mutterlaugen werden dann noch 0.210 Gr. eines Salzes erhalten, in dem sich Salzsäure und Anilin nachweisen lässt.

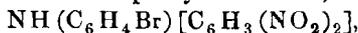
Werden 1 Gr. α -Dinitrochlorbenzol und 1 Gr. Sulfcabanilid mit Alkohol vom spec. Gew. 0.8168 in eine Glasröhre eingeschmolzen und 2 Stunden auf 130—150° erhitzt, so gewinnt man 1.07 Gr. α -Dinitrophenylanilin. Man kommt somit der theoretischen Ausbeute, 1.13 Gr., ziemlich nahe und kann daraus allein schon sehen, dass die Umsetzung bei höherer Temperatur und höherem Druck nicht der bei gewöhnlichem Druck vollständig entspricht. — Gelbe Nadeln wurden bei diesem Versuche nicht wahrgenommen. Die Röhre enthielt nach dem Erkalten keinen Druck; wurde sie nach dem Oeffnen erwärmt, so entwich Kohlensäure. Schwefelwasserstoff und Kohlenoxysulfid waren nicht nachweisbar.

Der wässrige Auszug der zur Trockene verdampften Mutterlaugen reagirt stark sauer und liefert 0.206 Gr. einer festen Substanz, die wohl zum grössten Theile aus salzsaurem Anilin besteht.

XIII. Einwirkung des α -Dinitrochlorbenzols auf Dibromdiphenylharnstoff. Darstellung des α -Dinitrophenyl-



Wenn man 1 Gr. Dibromdiphenylharnstoff und 0.6 Gr. α -Dinitrochlorbenzol in eine Röhre einschmilzt und 6 Stunden lang auf 160 bis 170° erhitzt, so wird der Harnstoff vollständig zur Umsetzung gebracht. Die beim langsamen Erkalten in der Röhre sich ausscheidenden schönen breiten, blassrothgelb gefärbten Nadeln schmelzen bei 152—153° und sind α -Dinitrophenylbromanilin,

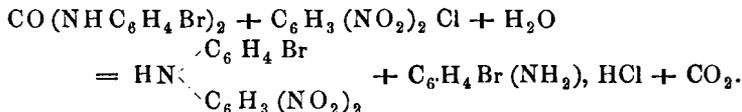


was durch die quantitative Analyse des Stickstoffs festgestellt ist.

	Gefunden	Berechnet
N	12.8 pCt.	12.4 pCt.

Ausser diesem Körper lieferte der Röhreninhalt Kohlensäure und salzsaures Bromanilin, letzteres wurde aus den braunen Mutterlaugen gewonnen.

Die Umsetzung ist somit nach folgender Gleichung vor sich gegangen:



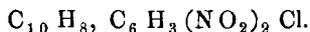
Das α -Dinitrophenylbromanilin ist in heissem Alkohol und Aether leicht löslich; verdünnte Kalilauge löst nur wenig mit rother Farbe auf; in Wasser und verdünnter Salzsäure ist es unlöslich; conc. Schwefelsäure löst nur wenig davon in der Kälte auf und durch Verdünnen solcher Lösung mit Wasser wird es gelbflockig ausgefällt. Das beste Lösungsmittel für das α -Dinitrophenylbromanilin ist Eisessig, woraus es sich in langen, gelben Nadeln ausscheidet.

XIV. Einwirkung des α -Dinitrochlorbenzols auf Azoverbindungen.

Das α -Dinitrochlorbenzol in alkoholischer Lösung wirkt, mit Azobenzol oder auch mit Azophenylen in Röhren eingeschlossen, nicht auf diese Körper ein, selbst, wenn die Temperatur auf 200—230° gesteigert und ein Zusatz von Magnesia usta gegeben wird. Der Grund dieser Widerstandsfähigkeit der Azoverbindungen muss einmal darin gesucht werden, dass ihnen der basische Character vollständig abgeht, weiter aber auch darin, dass sich unter den gegebenen Bedingungen aus den Azokörpern keine Base zu bilden vermag.

XV. Einwirkung des α -Dinitrochlorbenzols auf Naphtalin.

Darstellung des α -Dinitrochlorbenzol-Naphtalins



Die Substitution eines Wasserstoffatoms aromatischer Kohlenwasserstoffe durch das α -Dinitrophenylradikal musste nach den bis jetzt gemachten Erfahrungen als äusserst unwahrscheinlich erscheinen; dieselbe ist, wie meine Versuche lehren, selbst dann nicht ausführbar, wenn man alkoholische Lösungen von α -Dinitrochlorbenzol und aromatische Kohlenwasserstoffe mit Magnesia usta in Röhren einschliesst und bis auf 200° erhitzt.

Bei diesen Versuchen machte ich indessen die interessante Entdeckung, dass sich schon dann, wenn conc. alkoholische Lösungen von α -Dinitrochlorbenzol und Naphtalin bei gewöhnlicher Temperatur zusammengegossen werden, eine Addition gleicher Molecüle beider Körper vollzieht.

Der Schmelzpunkt des in langen, weissen Nadeln aus Alkohol krystallisirenden Additionsproductes liegt bei 78°. — Zur Feststellung der Formel dieser Verbindung wurde der Kohlenstoff und der Wasserstoff derselben quantitativ bestimmt.

0.3544 Gr. Substanz ergaben:

0.7566 Gr. CO_2 = 0.206345 Gr. C = 58.2 pCt. C

und 0.1255 Gr. H_2O = 0.013944 Gr. H = 3.9 pCt. H.

Das α -Dinitrochlorbenzol-Naphtalin,

C_{10}H_8 , $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{Cl}$, enthält 58.2 pCt. C und 3.3 pCt. H; dasselbe ist mit grosser Leichtigkeit in Aether, Alkohol und Eisessig löslich. In Wasser ist es vollkommen unlöslich; beim Kochen desselben schwimmt es als ein gelbes Oel oben auf. Conc. Schwefelsäure löst dieses Additionsproduct in der Kälte nicht auf; beim Erwärmen scheint eine Umsetzung einzutreten, da sich der Schmelzpunkt ändert.

In Salzsäure wird ein Theil des Körpers beim Kochen gelöst und bei gehöriger Concentration in langen, dünnen Nadeln ausgeschieden.

Wird das α -Dinitrochlorbenzol-Naphtalin mit Basen behandelt, so scheidet sich das Naphtalin unverändert ab und das α -Dinitrochlorbenzol bildet dabei mit den Basen die entsprechenden Verbindungen. So erhält man beim Kochen mit Kalilauge Naphtalin und Dinitrophenolkalium und beim Erhitzen mit einer alkoholischen Anilinlösung Naphtalin und rothes α -Dinitrophenylanilin.

XVI. Einwirkung des α -Dinitrochlorbenzols auf Anthracen und Phenanthren. Darstellung des α -Dinitrochlorbenzol-Phenanthrens.

Nach den von mir bis jetzt ausgeführten Versuchen ist das Anthracen nicht im Stande, sich mit dem α -Dinitrochlorbenzol additionell zu verbinden. — Das Phenanthren dagegen verhält sich gegen dieses Nitroproduct ganz ähnlich wie das Naphtalin. Werden beide Körper im molecularen Verhältniss in Alkohol gelöst, so scheiden sich beim Erkalten lange, orangefarbene Nadeln von α -Dinitrochlorbenzol-Phenanthren ab, die bei 44° schmelzen. Die Formel ist bis jetzt noch durch keine Analyse festgestellt worden.

Um das Wesen solcher Additionen genauer festzustellen, bin ich augenblicklich damit beschäftigt, verschiedene Nitrohalogenbenzole nicht nur auf die aromatischen Kohlenwasserstoffe selbst, sondern auch auf ihre Substitutions- und Additionsproducte einwirken zu lassen. Hierbei wird es sich zeigen, wann die Addition der Nitrohalogenbenzole bei einem Körper beginnt und unter welchen Umständen dieselbe nicht vor sich geht und damit weiter, welche Rolle die mehrfachen

Bindungen der aromatischen Verbindungen und welche Rolle die electronegativen Substituenten spielen.

Bei meinen Versuchen, die ich zur Darstellung des Tetra- und Hexanitrodiphenyls unternommen habe, lasse ich die Nitrohalogenbenzole auf Natriumamalgam einwirken.

Das α -Dinitrochlorbenzol liefert schon, wenn es bei einer Temperatur von 30—50° mit Natriumamalgam geschüttelt wird; eine tief-schwarzbraune Masse, die auf dem freiwerdenden Quecksilber schwimmt, dieselbe ist möglicherweise eine Vorstufe für das entsprechende Tetranitrodiphenyl. Wenngleich es mir nicht gelungen ist, letztangedeuteten Körper aus α -Dinitrochlorbenzol in Gegenwart von feinvertheiltem Silber bei sehr hoher Temperatur darzustellen, so hoffe ich doch jetzt meinen Zweck zu erreichen, wenn ich α -Dinitrochlorbenzol und Natriumamalgam oder die aus diesen Körpern erzielte schwarze Masse auf eine höhere Temperatur erhitze.

Freiburg, den 17. März 1878.

148. H. Vöhl: Vorläufige Notiz bezüglich des neuerbohrten Mineralbrunnens am Fusse der Kasselburg bei Pelm im Kyll-Thale (Eifel).

(Eingegangen am 25. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Anschluss an meine früheren Mittheilungen, die Kohlensäure-Quellen des Kyll-Thales in der Eifel betreffend, theile ich vorläufig die Ergebnisse einer genauen qualitativen Analyse dieses Wassers mit.

Im alten Kyllbette am Fusse der Kasselburg bei Pelm wurde im vorigen Jahre eine neue Mineralquelle erbohrt, welche anfangs intermittirend war. Dieses stossweise Hervorsprudeln liess allmählig nach, so dass jetzt die Quelle unter lebhafter Kohlensäure-Entwicklung aus dem nun fertig gestellten Bassin ruhig abfließt.

Zunächst muss jedem Sachverständigen der auffallend hohe Eisengehalt dieser Quelle als höchst nachtheilig für die Versendung erscheinen. Eine Parthie Flaschen, mit diesem Wasser gefüllt, welche mir von dort aus zur Untersuchung zugesandt wurden, enthielten einen bedeutenden, gelben, ockerartigen Absatz, ausserdem waren die Flaschenwandungen mit einer schillernden, häutigen, gelben Haut von Eisenoxydhydrat bedeckt.

Eine genaue qualitative Analyse dieses Wassers ergab nachfolgende Bestandtheile:

Basen	Säuren und Haloide
Kalk	Kohlensäure
Magnesia	Schwefelsäure
Thonerde	Kieselsäure