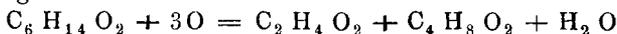


tionsprodukte wurden 18.6 Gr. Kaliumbichromat und 34 Gr. Schwefelsäure von 1.83 spec. Gew. mit Wasser bis auf 320 Cc. verdünnt und in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben mässig erwärmt, hierauf 5 Gr. Hexylenglycol, in 15 Gr. Wasser gelöst, durch einen Fülltrichter allmählig eingetragen, wobei sich die Flüssigkeit bis zum Sieden erhitzte. Zur Beendigung der Reaction wurde noch 3 Stunden lang gekocht; während dessen entwickelte sich Kohlensäure und machte sich ein starker, an Acrolein erinnernder Geruch bemerklich, welcher offenbar von einem Zwischenprodukt herrührte. Da unser Material zum Studium von intermediären Oxydationsprodukten nicht ausreichte, führten wir die Reaction bis zur vollständigen Lösung der anfangs auftretenden Oeltropfen. Dann wurden die gebildeten Säuren auf die in der vorigen Mittheilung angegebenen Weise fractionirt abdestillirt und in Silbersalze übergeführt, welche bei der Analyse folgende Silbergehalte zeigten:

	I	II	III	IV	V	VI
Ag	55.9	57.2	58.1	58.6	62.9	64.2 pCt.

Buttersaures Silber verlangt 55.4, essigsäures 64.7 pCt. Ag. Die Krystalle der VI. Fraction zeigten vollkommen den Habitus und die Reactionen des essigsäuren Silbers, die der I. Fraction die Krystallform des normalbuttersäuren Silbers und ein daraus bereitetes Calciumsalz die Eigenschaft, beim Erwärmen der kalt gesättigten Lösung auszukrystallisiren. Die Oxydation verläuft mithin nach der Gleichung



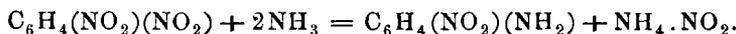
und die beobachtete Kohlensäureentwicklung ist auf Rechnung der weiteren Oxydation eines Theiles der gebildeten Buttersäure zu setzen.

Würzburg, den 23. Mai 1878.

290. Aug. Laubenheimer: Ueber Orthodinitroverbindungen.
(Eingegangen am 27. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

I. Verhalten des Orthodinitrobenzols gegen Ammoniak.

Bei Fortsetzung meiner Untersuchung über Orthodinitroverbindungen habe ich zunächst das Verhalten des Orthodinitrobenzols gegen Ammoniak studirt. Nach meinen früheren Beobachtungen¹⁾ erschien es wahrscheinlich, dass bei Einwirkung von Ammoniak auf Orthodinitrobenzol neben Ammoniumnitrit²⁾ Orthonitranilin entstehen werde:



mit absolutem Alkohol auszogen, erhielten wir nur wenige Tropfen über 100° siedender Flüssigkeit. Vermuthlich hatte sich das Hexylenglycol mit den Wasserdämpfen verflüchtigt.

¹⁾ Diese Berichte IX, 1826.

²⁾ Ebendasselbst XI, 303.

Der Versuch hat diese Vermuthung bestätigt. Versetzt man Orthodinitrobenzol mit alkoholischem Ammoniak, so färbt sich die Flüssigkeit bald gelb, und bei Anwendung von 5 Gr. Orthodinitroverbindung ist die Umsetzung nach etwa 10 wöchentlichem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur vollendet, während beim Erhitzen auf 100—110° die Umwandlung schon nach 2 Stunden eine vollständige ist¹⁾. Das so dargestellte Nitranilin besass alle Eigenschaften des Orthonitranilins und schmolz bei 71.5°. Eine Stickstoffbestimmung ergab:

	Berechnet	Gefunden
Stickstoff	20.29	20.43.

II. Verhalten des Dinitrochlorbenzols

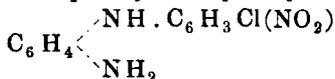
$C_6H_3 \cdot Cl(1)NO_2(3)NO_2(4)$ gegen Amidoderivate.

Wie ich früher mitgetheilt habe, reagirt das Dinitrochlorbenzol mit Ammoniak unter Bildung von Nitrochloranilin $C_6H_3 \cdot NH_2(1)NO_2(2)Cl(5)$, mit Anilin unter Bildung von Nitrochlorphenyl-phenylamin $C_6H_3 \cdot NH(C_6H_5)(1)NO_2(2)Cl(5)$. Es erschien mir nun von Interesse zu untersuchen, wie weit die Reactionsfähigkeit der Orthodinitroderivate, speciell des Dinitrochlorbenzols, sich erstreckte, und habe ich daher Hr. Eug. Kuthe veranlasst, das Verhalten des Dinitrochlorbenzols gegen verschiedenartige Amidoderivate zu studiren. Diese Versuche haben zu den folgenden Resultaten geführt.

Schüttelt man Dinitrochlorbenzol mit einer alkoholischen Lösung von Aethylamin, so löst es sich rasch auf und nach einigen Minuten

¹⁾ Körner (Gazz. chim. ital. 1874, 358), sowie Rinne und Zincke (diese Berichte VII, 1374) haben durch Behandlung von Orthodinitrobenzol mit Schwefelammonium Orthonitranilin erhalten. Körner giebt an, dass die Reaction in der Kälte sehr langsam verlaufe und erst beim Erwärmen eine raschere Umwandlung erfolge. Rinne u. Zincke fanden, dass dabei Nitranilin nur in geringerer Menge entstehe, und dass der bei Weitem grösste Theil des Orthodinitrobenzols in einen Stickstoff und Schwefel enthaltenden Körper übergeführt werde. Bei der Leichtigkeit, mit welcher Ammoniak in der Wärme auf Orthodinitrobenzol reagirt, erschien es nicht unmöglich, dass das von diesen Forschern beobachtete Nitranilin nicht in Folge der Reduction durch Schwefelwasserstoff, sondern in Folge der Wirkung des Ammoniaks entstanden war. Zudem haben Beilstein und Kurbatow (diese Berichte X, 1992 und XI, 514) beobachtet, dass Schwefelammonium mit manchen Nitroderivaten in anormaler Weise reagirt, diese nicht reducirt, sondern in schwefelhaltige Verbindungen umwandelt. Ich habe nun versucht, die angedeutete Frage zu entscheiden. Uebergiesst man Orthodinitrobenzol (20 Gr.) mit Alkohol, versetzt mit etwas Kaliumhydrosulfidlösung (aus 5 Gr. KHO) und leitet Schwefelwasserstoff in raschem Strome ein, so erwärmt sich die Flüssigkeit bis zum Sieden und in dem vorgelegten Rückflusskühler sammelt sich Schwefelammonium in reichlicher Menge als weisses Sublimat. Als weitere Produkte der Reaction erhielt ich neben viel Schwefel und unterschwefligsaurem Kalium wenig Orthonitranilin und in grösserer Menge einen Körper, der identisch oder nahe verwandt mit dem von Rinne und Zincke erwähnten ist. Das unerwartete Auftreten von Ammoniak, resp. Schwefelammonium hat den eigentlichen Zweck meines Versuches vereitelt.

Mit Metaphenylendiamin reagirt das Dinitrochlorbenzol unter Bildung von Nitrochlorphenyl-*m*-phenylendiamin



Zur Darstellung des letzteren erwärmt man ein mit etwas Alkohol versetztes Gemenge gleicher Theile von Metaphenylendiamin und Dinitrochlorbenzol gelinde¹⁾, bis beide Körper gelöst sind, und zieht das nach etwa zweitägigem Stehen festgewordene Produkt mit kalter Salzsäure aus. Man erhält so eine gelbe Krystallmasse von salzsaurem Nitrochlorphenyl-*m*-Phenylendiamin, das schon beim Lösen in heissem Alkohol in Salzsäure und freie Base zerfällt, welche man durch weiteres Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhält. Die Analyse der Base ergab:

	Berechnet	Gefunden
Chlor	12.7	12.7
Stickstoff	15.9	15.6.

Das Nitrochlorphenyl-*m*-phenylendiamin krystallisirt in carminrothen, seideglänzenden Nadelchen, die bei 150—151° schmelzen. In kaltem Alkohol löst es sich schwer, leicht in heissem und in Aether. In kaltem Wasser ist es fast unlöslich. Es verbindet sich mit Säuren zu gelb gefärbten, unbeständigen Salzen.

Naphtylamin wirkt in alkoholischer Lösung auf Dinitrochlorbenzol zwar ein, aber es gelang nicht, eine gut charakterisirte Verbindung zu erhalten. In der Kälte verläuft die Reaction sehr langsam und beim Erwärmen auf dem Wasserbade entsteht eine tiefrothe, zähflüssige Masse, welche sich in Alkohol mit Anfangs prachtvoll violetter, später intensiv rother Farbe löst und sich beim Verdunsten der alkoholischen Lösung wieder zähflüssig abscheidet. Wird die concentrirte alkoholische Lösung von Naphtylamin und Dinitrochlorbenzol über 100° erhitzt, so entstehen schwarze, theerige Zersetzungsprodukte.

Durch Behandlung von Dinitrochlorbenzol mit Halogen- und Nitroderivaten des Anilins, wie z. B. Metachloranilin und Metanitrilanilin konnten den oben beschriebenen entsprechende Körper nicht erhalten werden.

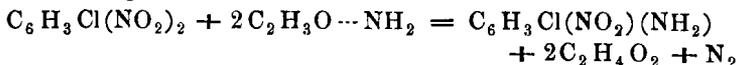
Auf Harnstoff wirkt das Dinitrochlorbenzol in der Kälte nicht ein; erhitzt man aber mehrere Stunden lang auf 165°, so erhält man eine beim Erkalten fest werdende Masse, aus welcher kochendes Wasser Nitrochloranilin $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NH}_2(1) \text{NO}_2(2) \text{Cl}(5)$ vom Schmp. 123—124° auszieht. Bei der Analyse dieses Körpers wurden die folgenden Zahlen erhalten:

	Berechnet	Gefunden
Chlor	20.6	20.7
Stickstoff	16.2	16.0.

¹⁾ Erhitzt man bis zum Siedepunkt des Alkohols, so entsteht unter heftiger Stickstoffentwicklung eine schwarze, phenolartig riechende Masse.

Nitrochlorphenylharnstoff entsteht beim Erhitzen von Dinitrochlorbenzol mit Harnstoff nicht. Letzterer zersetzt sich vielmehr hierbei unter Entwicklung von Ammoniak und dieses reagirt mit dem Dinitrochlorbenzol in der früher beschriebenen Weise unter Bildung von Nitrochloranilin.

Aehnlich wie Harnstoff verhält sich Acetamid gegen Dinitrochlorbenzol. Beim Erhitzen beider Körper auf 150° wird Nitrochloranilin vom Schmp. 123—124°, aber kein substituirtes Acetamid gebildet, so dass man wohl annehmen darf, dass die Reaction gemäss der Gleichung:



verläuft. Die Analyse des Nitrochloranilins ergab:

	Berechnet	Gefunden
Stickstoff	16.2	16.5.

III. Verhalten des Dinitrobrombenzols

$\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{Br}(1)\text{NO}_2(3)\text{NO}_2(4)$ gegen Natronlauge.

Wie ich früher gezeigt habe, entsteht beim Kochen von Dinitrochlorbenzol $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{Cl}(1)\text{NO}_2(3)\text{NO}_2(4)$ ein Nitrochlorphenol¹⁾, das von demjenigen verschieden ist, welches von Faust und Saame²⁾ durch Nitrirung von Parachlorphenol und von mir durch Behandlung von Nitroparadichlorphenol mit alkoholischer Kalilauge erhalten wurde³⁾. Da letzterem Nitrochlorbenzol die Formel $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{OH}(1)\text{NO}_2(2)\text{Cl}(4)$ zukommt, so muss das aus dem Dinitrochlorbenzol entstehende $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{OH}(1)\text{NO}_2(2)\text{Cl}(5)$ sein; dies wird durch die unten angeführten Versuche von Uhlemann bestätigt. Es übt im Dinitrochlorbenzol das Chloratom auffallender Weise auf die zu ihm in der Metastellung stehende Nitrogruppe einen lockernden Einfluss aus.

Ich habe nun Hrn. H. Ludwig veranlasst, das Verhalten des Dinitrobrombenzols $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{Br}(1)\text{NO}_2(3)\text{NO}_2(4)$, welches man durch Nitrirung von Metanitrobrombenzol erhält⁴⁾, gegen Natronlauge zu untersuchen. Hr. Ludwig hat gefunden, dass bei dieser Reaction neben Natriumnitrit zwei Nitrobromphenole gebildet werden. Als Hauptreactionsprodukt entsteht $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{OH}(1)\text{NO}_2(2)\text{Br}(5)$, als Nebenprodukt das von Brunck⁵⁾ dargestellte Nitrobromphenol

¹⁾ Diese Berichte IX, 768.

²⁾ Ann. Chem. Suppl. VII, 190.

³⁾ Diese Berichte VII, 1600. Hr. Dr. C. Bodewig hat das von mir aus dem Nitroparadichlorbenzol dargestellte Nitrochlorphenol krystallographisch untersucht und mit dem verglichen, welches ich nach der Methode von Faust und Saame dargestellt habe. Diese Untersuchung hat die völlige Identität beider Nitrochlorphenole erwiesen.

⁴⁾ Körner, Gazz. chim. ital. 1874, 349.

⁵⁾ Zeitschr. f. Chem. 1867, 202.

$C_6H_3 \cdot OH(1)NO_2(2)Br(4)$. Es influirt danach das Bromatom in dem Dinitrobrombenzol auf die Nitrogruppen zwar in demselben Sinne, wie das Chlor in der entsprechenden Chlorverbindung, aber doch weniger energisch, so dass ein Theil des Dinitrobrombenzols mit Natronlauge sich derart umsetzt, dass die in Stelle 4 stehende Nitrogruppe gegen Hydroxyl, resp. ONa ausgetauscht wird.

Das Dinitrobrombenzol löst sich beim Kochen mit wässriger Natronlauge vom spec. Gew. 1.135 allmählich unter Entwicklung von etwas Ammoniak auf. Wird die dunkle Lösung mit Schwefelsäure angesäuert und darauf der Destillation unterworfen, so entwickeln sich zunächst rothe Dämpfe von Stickstoffoxyden und mit den Wasserdämpfen geht neben etwas Blausäure das Gemenge der beiden Nitrobromphenole über. Wird dieses in Ligroïn gelöst und die Lösung der Verdunstung überlassen, so scheiden sich zunächst in geringerer Menge Blättchen des bei 88° schmelzenden Nitrobromphenols $C_6H_3 \cdot OH(1)NO_2(2)Br(4)$ aus, dann Prismen des bei 44° schmelzenden Nitrobromphenols $C_6H_3 \cdot OH(1)NO_2(2)Br(5)$, welches man durch Auslesen und Umkrystallisiren aus Ligroïn rein erhält. Die Analyse des Nitrobromphenols vom Schmp. 44° führte zu folgenden Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
Brom	36.70	36.80
Stickstoff	6.42	6.62.

Die Analyse des Nitrobromphenols vom Schmp. 88° ergab:

	Berechnet	Gefunden
Stickstoff	6.42	6.75.

Das Nitrobromphenol $C_6H_3 \cdot OH(1)NO_2(2)Br(5)$ bildet gelbe Prismen oder Nadeln, schmilzt bei 44° und löst sich leicht in Alkohol, Aether und Ligroïn. Mit Wasserdämpfen ist es leicht flüchtig.

Das Natriumsalz $C_6H_3Br(NO_2)(ONa)$ bildet scharlachrothe Nadelchen, welche in Wasser leicht löslich sind.

	Berechnet	Gefunden
Natrium	9.58	9.72.

Das Bariumsalz $[C_6H_3Br(NO_2)O]_2Ba + H_2O$ krystallisirt in dunkelrothen Nadelchen und ist in Wasser schwer löslich.

	Berechnet	Gefunden
Barium	23.26	23.23 23.26.

Eine directe Wasserbestimmung war nicht ausführbar, da das Salz beim Erhitzen neben Wasser auch Nitrobromphenol verlor. Wären darin 2 Mol. H_2O vorhanden, so würde es 22.56 pCt. Ba enthalten.

Das Calciumsalz bildet orangegelbe, in Wasser schwer lösliche Nadelchen. Die Analyse ergab 7.86 und 7.91 pCt. Ca, während sich für ein Salz mit 1 Mol. H_2O 8.13 pCt. Ca, für ein solches mit 2 Mol. H_2O 7.84 pCt. Ca berechnen.

Das Silbersalz $C_6H_3Br(NO_2)(OAg)$ ist ein dunkelrother, in Wasser sehr schwer löslicher Niederschlag.

	Berechnet	Gefunden
Silber	33.23	33.32.

Giessen, Universitäts-Laboratorium, im Mai 1878.

291. E. Uhlemann: Ueber Metachlorphenol.

(Eingegangen am 27. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ueber Metachlorphenol liegt nur eine Angabe von Beilstein u. Kurbatow¹⁾ vor, welche es als eine bei 214° siedende Flüssigkeit beschrieben. Ich habe zunächst das Metachlorphenol in bekannter Weise aus dem Metachloranilin durch Ueberführung des letzteren in das schwefelsaure Diazosalz und Zersetzung desselben durch Wasser dargestellt. Da die Ausbeute eine sehr geringe war, weil selbst bei Anwendung grosser Mengen von Aether die Fällung des schwefelsauren Diazochlorbenzols eine sehr unvollständige ist, habe ich diesen Weg verlassen und auf Veranlassung von Prof. Laubenheimer die im Folgenden beschriebene Methode zur Darstellung des Metachlorphenols benutzt, welche eine viel bessere Ausbeute liefert. Fein zerriebenes salpetersaures Metachloranilin wurde in Wasser suspendirt, unter guter Abkühlung solange salpetrige Säure eingeleitet, bis Alles gelöst war, und die Lösung darauf mit einer eiskalten concentrirten wässrigen Quecksilberchloridlösung versetzt. Hierdurch wurde ein Quecksilberdoppelsalz in feinen, weissen Nadeln ausgefällt, das sich schwer in kaltem, viel leichter in warmem Wasser löst und mit einiger Vorsicht daraus umkrystallisirt werden kann. Durch Salpetersäure wird es leicht gelöst. In trockenem Zustande und bei Lichtabschluss ist es beständig. Es verpufft beim Erhitzen und explodirt bei starkem Schlag mit dumpfem Knall. Um aus diesem Quecksilbersalz das Chlorphenol zu gewinnen, erhitzt man seine wässrige Lösung bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung, versetzt mit Natronlauge, filtrirt vom gefällten Quecksilberoxyd ab und zieht aus dem mit einer Säure versetzten Filtrat das Phenol mit Aether aus. Nach mehrmaliger Rectification siedet es bei 211—212° (nicht corr.) und erstarrt leicht beim Abkühlen zu einer aus weissen Nadeln bestehenden Krystallmasse, welche nach dem Abpressen bei 28.5° schmilzt. Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
Chlor	27.62	27.70.

Durch Eintragen von Metachlorphenol in abgekühlte Salpetersäure vom spec. Gew. 1.42, Füllen mit Wasser und Destillation des Nieder-

¹⁾ Ann. Chem. 176, 45.