

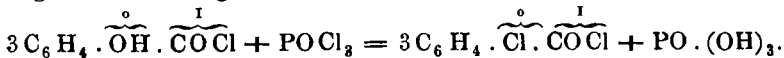
126. H. Schreib: Ueber Orthochlorbenzparatoluid und dessen Derivate.

(Eingegangen am 4. März 1880; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Orthochlorbenzparatoluid wurde aus Paratoluidin und Orthochlorbenzoylchlorid erhalten. Letzteres stellte ich nach der zuerst von Chiozza ¹⁾ angegebenen Methode durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Salicylsäure dar, mit der Abweichung, dass ich auf ein Molekül Salicylsäure nur ein Molekül Phosphorchlorid anwandte. Es

bildet sich Salicylsäurechlorid, $C_6H_4 \cdot \overset{\circ}{OH} \cdot \overset{I}{COCl}$; ein zweites Molekül Phosphorchlorid wirkt nicht mehr ein, man erhält dasselbe beim Erhitzen der entstandenen Flüssigkeit auf ca. 110° unverändert zurück. Bei weiterem Erhitzen geht zuerst ein grosser Theil des gebildeten Phosphoroxychlorids und später Orthochlorbenzoylchlorid über, bis sich bei ca. 260—270° der Retorteninhalte unter starkem Aufschäumen zersetzt.

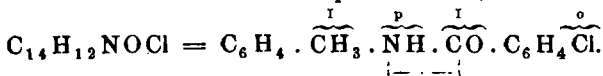
Auf die Frage, wie aus dem Salicylsäurechlorid das Orthochlorbenzoylchlorid entsteht, will ich hier nicht weiter eingehen; ich vermute, dass die Bildung desselben bei der Destillation durch die Einwirkung des Phosphoroxychlorids auf das Salicylsäurechlorid nach folgender Gleichung stattfindet.



Das zur vorliegenden Arbeit benutzte Orthochlorbenzoylchlorür enthielt noch kleine Spuren von Phosphoroxychlorid, von welchem es nur sehr schwer zu trennen ist. Es hatte ein spec. Gewicht von 1.3805°.

Durch Einwirkung dieses Chlorids auf Paratoluidin erhielt ich:

Orthochlorbenzparatoluid,



Farblose Krystalle. Leicht löslich in Alkohol, in Wasser so gut wie unlöslich. Schmelzp. 131°.

	Berechnet	Gefunden	
C	68.43 pCt.	68.56	— pCt.
H	4.90 -	5.91	— -
N	5.71 -	6.12	6.06 -
Cl	14.45 -	14.08	— -

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 83, 317.

Vgl. auch: Gerhardt, Ann. Chem. Pharm. 89, 363.

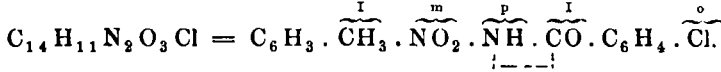
Drion, - - - 92, 313 u. 109, 373.

Cauper, - - - 109, 369.

Kekulé, - - - 117, 145.

Bei der Behandlung mit Salpetersäure liefert das Orthochlorbenzparatoluid mehrere Nitroverbindungen.

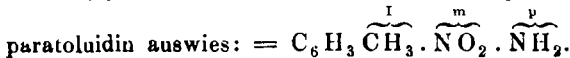
1. Orthochlorbenzmetanitroparatoluid,



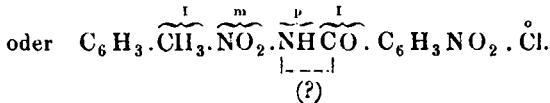
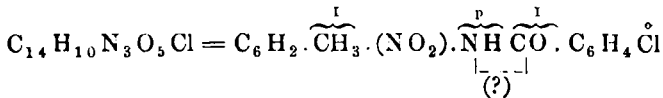
Wird erhalten durch Eintragen des Chlorbenztoluids in ein Gemisch von 1 Theil rauchender, mit 3 Theilen gewöhnlicher, concentrirter Salpetersäure. Gelblichgrüne Krystalle, welche in Eisessig sehr leicht, schwerer in Alkohol, in Wasser unlöslich sind. Schmelzp. 139°.

	Berechnet	Gefunden
C	57.83 pCt.	58.02 pCt.
H	3.79 -	4.36 -
N	9.64 -	10.09 -
Cl	12.22 -	12.09 -

Um die Stellung der Nitrogruppe nachzuweisen, spaltete ich die Verbindung vermittelt alkoholischer Kalilauge. Es resultirte ein Nitrotoluidin,¹⁾ welches sich durch seinen Schmelzpunkt 114° als Metanitroparatoluidin auswies: =



2. Dinitroorthochlorbenzparatoluid.



Entsteht durch Behandlung der unter 1. beschriebenen Mononitroverbindung mit starker, rauchender Salpetersäure in der Wärme. Farblose, seidenglänzende Krystalle, welche in Alkohol schwer, in Eisessig und Chloroform leicht löslich sind. Schmelzp. 228°.

	Berechnet	Gefunden
C	50.07 pCt.	50.28 pCt. — pCt.
H	2.99 -	3.34 - — -
Cl	10.58 -	10.69 - 10.51 - .

Aus der Darstellung dieser Verbindung geht hervor, dass sich eine Nitrogruppe im Toluidinkern in der Metastellung zur Methylgruppe befindet. Da mir eine Spaltung vermittelt Kaliumhydroxyd noch nicht gelungen ist, vermag ich nicht anzugeben, welche Stellung die andere Nitrogruppe einnimmt.

¹⁾ Kelbe. Diese Berichte VIII., 875 und Dissert. Göttingen 1875.

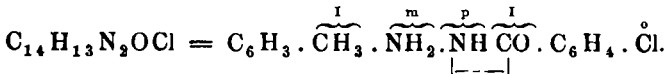
3. Trinitroorthochlorbenzparatoluid, $C_{14}H_9N_4O_7Cl$.

Diese Verbindung erhielt ich durch Eintragen des Orthochlorbenzparatoluids in starke, rauchende Salpetersäure, und nachheriges Erwärmen der entstandenen Lösung. Farblose, seidenglänzende Krystalle. Die Verbindung ist der vorigen sehr ähnlich und verhält sich gegen Lösungsmittel ebenso. Schmelzpt. 239°.

	Berechnet	Gefunden	
C	44.15 pCt.	44.83 pCt.	44.45 pCt.
H	2.37 -	3.14 -	2.88 -
N	14.71 -	14.77 -	14.85 -

Auch bei diesem Körper ist mir eine Spaltung zum Nachweis der Stellung der Nitrogruppen nicht gelungen.

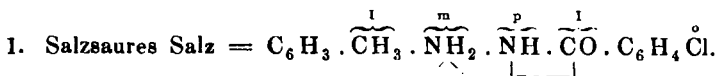
Orthochlorbenzamidoparatoluid.



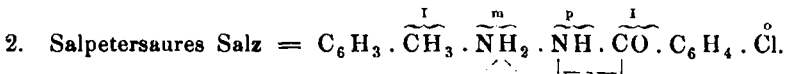
Wurde erhalten durch Reduction des oben beschriebenen Mononitrokörpers mit Zinn und Eisessig, welcher mit trockenem Salzsäuregas gesättigt war. Bei Anwendung von wässriger Salzsäure hat Spaltung in Chlorbenzoesäure und Diamidotoluol ein. Farblose Krystalle, leicht löslich in Alkohol. Schmelzpt. 153°.

	Berechnet	Gefunden	
C	64.49 pCt.	64.09 pCt.	— pCt.
H	4.99 -	5.59 -	— -
N	10.74 -	11.19 -	10.78 -
Cl	13.63 -	14.16 -	— . .

Salze des Orthochlorbenzmetamidoparatoluids.

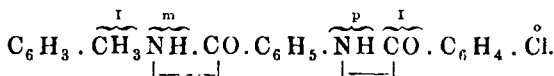


	Berechnet	Gefunden
Cl	11.95 pCt.	11.58 pCt.



	Berechnet	Gefunden
N	12.98 pCt.	12.85 pCt.

Benzoylirtes Orthochlorbenzmetamidoparatoluid.

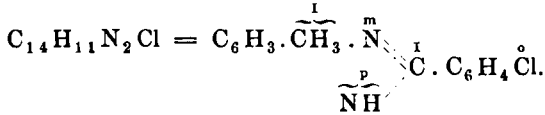


Wird erhalten durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Orthochlorbenzmetamidoparatoluid. Farblose Nadeln, welche in Alkohol ziemlich schwer löslich sind. Schmelzp. 178°.

	Berechnet	Gefunden	
N	7.68 pCt.	7.88 pCt.	7.74 pCt.

Anhydroorthochlorbenzmetamidoparatoluid.

Diese Verbindung entsteht durch Destillation der oben beschriebenen Basis. Bis jetzt habe ich in reinem Zustande nur das salzsaure Salz erhalten: $C_{14}H_{11}N_2Cl \cdot HCl$.



	Berechnet	Gefunden
Cl durch $AgNO_3$ fällbar	12.72 pCt.	12.52 pCt.
sämmtl. Cl d. Erhitzen mit Kalk	25.44 -	25.02 - .

Hannover, Februar 1880.

127. Alex. Naumann: Ueber das Verhältniss von Molekulargewicht und Dichte in Gasform.

(Eingegangen am 8. März 1880; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer Notiz über die relative Raumerfüllung der Gase drückt Hr. Gustav Schmidt¹⁾ in Prag für Gase die Beziehung des Molekulargewichts m mit der relativen Dichte d durch die Gleichung $m = 28.8384 d$ aus, berechnet dieser gemäss für eine grosse Anzahl chemischer Verbindungen die theoretischen Gasdichten und schliesst aus der Vergleichung derselben mit den beobachteten auf die Grösse der Beobachtungsfehler. Indem Derselbe glaubt die von H. Kopp²⁾ gegebene ursprüngliche Zahl $v = 28.88$ um demnach 0.14 pCt. ändern zu sollen, benutzt Er aber für die Berechnung der vermeintlich genauen Constanten einen um 0.31 pCt. unrichtigen Werth. Er verfährt nämlich folgendermaassen, nach Vorausschickung der Bemerkung, dass Er die früher schon anderwärts gegebene Begründung wiederhole, „da diese Angabe in weiteren Kreisen nicht bekannt geworden zu sein scheint“:

„Bestehen 100 Volumina Luft aus x Volumina Sauerstoff und $(100 - x)$ Volumina Stickstoff, ist das Gewicht eines Volumens oder

¹⁾ Ann. Phys. 1879, (2), VI, 612.

²⁾ Jahresber. für Chemie f. 1857, 15; H. Kopp, theoretische Chemie 1863, 161 bis 164.