

Behandlung des Drahts mittelst Salpetersäure die Silberhülle zu entfernen und den erwünschten feinen Platindraht zu bekommen. Herr Romna beobachtete, dass durch diese Behandlung nicht allein das Silber, sondern das ganze Metall in Lösung ging. Es ist selbstverständlich, dass der bei dem Ausziehen des Drahts entstandene Druck das Platin und das Silber zu einer Legirung vereinigt hat.

115. Aug. Laubenheimer: Ueber Orthodinitroverbindungen.

(Vierte Mittheilung.)

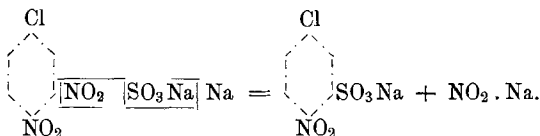
(Eingegangen am 9. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wie ich früher gezeigt habe¹⁾, reagiren die Orthodinitroverbindungen mit Alkalien, Ammoniak und primären Aminen in der Weise, dass eine der beiden Nitrogruppen gegen eine andere Atomgruppe ausgetauscht wird. So habe ich beispielsweise aus *o*-Dinitrobenzol $C_6H_4(NO_2)(NO_2)$ durch Kochen mit Natronlauge *o*-Nitrophenol $C_6H_4(NO_2)(OH)$ und durch Behandlung von *o*-Dinitrobenzol mit Ammoniak neben Ammoniumnitrit $NH_4---O---N::=O^2)$ das *o*-Nitraulin $C_6H_4(NO_2)(NH_2)$ erhalten.

Ich habe nun gefunden, dass die Orthodinitroverbindungen auch mit schwefligsaurem Natrium reagiren. Zu diesen Versuchen verwandte ich zunächst das früher von mir³⁾ beschriebene, bei 36.3^o, 37.1^o und 38.8^o

schmelzende Dinitrochlorbenzol C_6H_3 $\left\{ \begin{array}{l} (1) Cl \\ (3) NO_2 \\ (4) NO_2 \end{array} \right. = C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} (1) NO_2 \\ (2) NO_2 \\ (4) Cl \end{array} \right.$,

von den Orthodinitroverbindungen dieses am leichtesten in grösserer Menge erhalten werden kann. Wie aus dem Nachfolgenden hervorgeht, reagirt dieses Dinitrochlorbenzol mit schwefligsaurem Natrium in der Weise, dass neben Natriumnitrit das Natriumsalz einer Nitrochlorbenzolsulfosäure entsteht:



Kocht man das Dinitrochlorbenzol mit einer wässrigen Lösung von überschüssigem schwefligsaurem Natrium am Rückflusskühler

¹⁾ Diese Berichte IX, 768 u. 1826; XI, 1155.

²⁾ Diese Berichte XI, 303.

³⁾ Diese Berichte IX, 760.

mehrere Tage lang, so geht die Nitroverbindung allmählich in Lösung, und man erhält eine roth gefärbte Flüssigkeit, aus der, wenn sie concentrirt genug war, beim Erkalten ein Theil des gebildeten nitrochlorbenzolsulfosauren Natriums auskrystallisirt. Die Mutterlauge, aus welcher man durch Einengen noch mehr von dem Natriumsalz gewinnt, enthält neben einer roth gefärbten Verbindung salpetersaures Natrium; beim Erwärmen der Mutterlauge mit verdünnter Schwefelsäure entwickeln sich rothe Dämpfe und auf Zusatz von Salzsäure und Jodkalium wird Jod ausgeschieden.

Das Natriumsalz der Nitrochlorbenzolsulfosäure wurde zuerst aus Alkohol und schliesslich aus Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle umkrystallisirt. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_6H_3Cl(NO_2)(SO_3Na) + 2H_2O$. Die Analyse ergab:

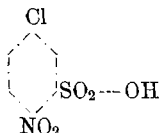
	Berechnet	Gefunden
Stickstoff . .	4.74	4.84 pCt.
Schwefel . .	10.83	10.98 »
Chlor . . .	12.02	12.17 »
Natrium . .	7.78	7.74 »
Wasser . . .	12.18	12.25 »

Dieses Natriumsalz krystallisirt aus Alkohol in glänzenden flachen Nadeln, aus Wasser in glasglänzenden dünnen Prismen oder Nadeln und besitzt eine schwach röthlichgelbe Farbe. Es ist luftbeständig und verliert beim Trocknen über Schwefelsäure 1 Mol. H_2O (Gef. 6.15 pCt., Ber. 6.09 pCt.); das zweite Krystallwassermolekül entweicht beim Erhitzen auf $120-130^{\circ}$. Das Salz löst sich bei 5.3° in 15.8 Th. Wasser. In Alkohol ist es schwerer löslich. Seine concentrirte wässrige Lösung wird nicht gefällt durch Chlorcalcium, Bleizucker, Bleiessig, salpetersaures Silber, Kupfervitriol, Quecksilberchlorid und salpeters. Quecksilberoxydul; auch bei Zusatz von Chlorbaryum blieb die Flüssigkeit klar, und erst bei längerem Stehen der Mischung schieden sich einige prismatische Krystalle ab. Durch mässig concentrirte Schwefelsäure wird die Sulfosäure nicht (oder nur theilweise) aus ihrem Natriumsalz abgeschieden. Löst man von dem letzteren etwas in wenig warmem Wasser, versetzt mit überschüssiger Schwefelsäure, lässt erkalten und krystallisirt das abgeschiedene Salz aus Alkohol einmal um, so erhält man ein Product, welches vorwiegend aus lederfarbenen compacten Prismen besteht. Wie die Analyse zeigte, lag ein Gemenge eines wasserärmeren Natriumsalzes mit dem 2 Mol. H_2O enthaltenden Salz vor. Beim Erhitzen auf $120-130^{\circ}$ verlor das Salzgemenge 7.27 pCt. Wasser, und der Rückstand enthielt dann 8.84 pCt. Natrium, während für das wasserfreie Salz sich 8.86 pCt. Natrium berechnen.

Das Amid der Nitrochlorbenzolsulfosäure $C_6H_3Cl(NO_2)(SO_2.NH_2)$ habe ich in bekannter Weise aus dem (entwässerten) Natriumsalz durch gelindes Erwärmen mit Phosphorsuperchlorid und Zersetzung des mit Wasser behandelten Productes mit Ammoniak dargestellt. Es wurde zuerst aus Alkohol, dann aus Wasser umkrystallisirt und auf diese Weise von einem anderen Körper, der in Wasser und namentlich auch in heissem Alkohol schwerlöslich ist, getrennt. Es krystallisirt aus Alkohol in vierseitigen Blättchen, aus Wasser in Nadeln, welche federförmig gruppirt sind, wenn die Ausscheidung langsam erfolgte. Es schmilzt bei $158-159^0$ (nicht corr.) und löst sich ziemlich leicht in Alkohol, wenig in kaltem Wasser. Die Analyse des bei 100^0 getrockneten Amides ergab:

	Berechnet	Gefunden
Schwefel . . .	13.5	13.2
Stickstoff . . .	11.8	12.1

Wie ich früher mittheilte¹⁾, wird bei Einwirkung von Ammoniak und von Natronlauge auf das Dinitrochlorbenzol $C_6H_3.Cl(1)NO_2(3)NO_2(4)$ die dem Chloratom gegenüber in der Metastellung befindliche Nitrogruppe gegen NH_2 , resp. OH ausgetauscht. Hiernach ist es sehr wahrscheinlich, dass der Nitrochlorbenzolsulfosäure, deren Natriumsalz bei Einwirkung von schwefligsaurem Natrium auf das Dinitrochlorbenzol gebildet wird, die Formel



zukommt.

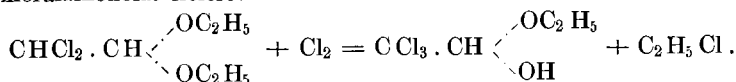
Giessen, Universitäts-Laboratorium, im März 1882.

116. Oscar Jacobsen und R. Neumeister: Ueber Bromchloral, Chlorobromal, Bromochloroform und Chlorobromoform.

[Mittheilung aus dem Chem. Univ.-Laborat. zu Rostock.]

(Eingegangen am 10. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bekanntlich wird bei der Bereitung des Chloralalkoholats aus Alkohol und Chlor als letztes Zwischenprodukt Dichloracetal gebildet, welches dann bei weiterer Einwirkung von Chloräthylchlorid und Chloralalkohol liefert:



¹⁾ Diese Berichte IX, 1827; vgl. ferner XI, 1162.