

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

85. Naturen, 1882. No. 5. (Vom Herausgeber.)
 393. Salkowsky, E. und Wilh. Leube. Die Lehre vom Harn. Berlin 1882. (Von Hrn. Salkowski.)
 394. Jahn, Hans. Die Grundsätze der Thermochemie und ihre Bedeutung für die theoretische Chemie. Wien 1882. (Verf.)
 1310. Merkin, M. Ueber Nitroderivate des Orthokresol. Inaug.-Diss. Tübingen 1881. (Verf.)
 1311. Pott, Robert und W. Preyer. Ueber den Gaswechsel und die chemischen Veränderungen des Hühnereies während der Bebrütung. Bonn 1882. Sep.-Abdr. (Verf.)
 1312. Müller-Erzbach, W. Ueber die Bestimmung der chemischen Verwandtschaft der Metalle zum Sauerstoff nach den Verbindungswärmen im Vergleich mit der Bestimmung nach den Volumenverhältnissen. Sep.-Abdr. (Verf.)
 1313. Sprengel, H. Sprengel's Vacuum Pump (Commonly called »Bunsen's Pump«). London 1881. (Verf.)

Der Schriftführer:

A. Pinner.

Der Vorsitzende:

A. W. Hofmann.

Mittheilungen.

242. Herm. Leymann: Ueber einige Derivate des α -Dinitrochlorbenzols.

(Auszug aus der Dissertation vom 11. März 1881.)

[Aus dem Berliner Univ.-Laborat. CCCCLXXXVIII.]

Die durch Versuche von Clemm¹⁾ und Willgerodt²⁾ bekannt gewordene grosse Beweglichkeit des Chloratoms im α -Dinitrochlorbenzol veranlasste mich, die Einwirkung dieses Körpers auf Diamine und tertiäre Amine zu untersuchen.

Trimethylamin und α -Dinitrochlorbenzol. Die erforderliche Base wurde in der Weise dargestellt, dass man kaustisches, käufliches Trimethylamin in einem Kolben auf dem Wasserbade erhitzte und die sich entwickelnden Dämpfe, nachdem sie eine gekühlte Vorlage passirt hatten, in Alkohol leitete, der etwa 10 pCt. seines Ge-

¹⁾ Jahresber. f. 1870, 521; diese Berichte III, 126.

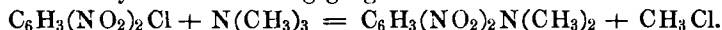
²⁾ Diese Berichte IX, 981 und 1717; X, 1689; XI, 601.

wichts von dem Gase absorbirte. Uebergiesst man α -Dinitrochlorbenzol mit dieser Lösung, so beginnt die Reaction unter freiwilliger Erwärmung; beim Erkalten scheiden sich dann grosse, gelbe Krystalle eines in Alkohol ziemlich schwer löslichen Körpers ab, welcher nach Umkrystallisiren aus Eisessig bei 78° schmilzt und durch die Analyse als Dinitrodimethylanilin erkannt wurde: $C_6H_3(NO_2)_2N(CH_3)_2$.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	45.50	45.79	— pCt.
H	4.27	4.85	— »
N	19.91	—	20.49 »

Die Verbindung ist leicht in Chloroform, weniger in Aether, etwas besser in Schwefelkohlenstoff löslich und krystallisirt in grossen, gelben Prismen. Sie ist identisch mit dem von Mertens ¹⁾ durch Nitriren von Dimethylanilin erhaltenen Dinitrodimethylanilin.

Die Umsetzung muss unter Abspaltung einer Methylgruppe aus dem Trimethylamin vor sich gegangen sein:



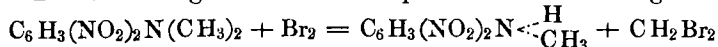
Das Chlormethyl vereinigt sich aber mit dem überschüssigen Trimethylamin, wenigstens ist das Auftreten der freien Verbindung nicht konstatirt worden.

Eine analoge Umsetzung tritt ein, wenn man Paranitrochlorbenzol mit alkoholischem Trimethylamin in Röhren eingeschlossen auf 180° erhitzt. Nach dem Erkalten findet man in den Röhren gelbe Krystalle, deren Schmelzpunkt (162°) und sonstiges Verhalten sie als Mononitrodimethylanilin kennzeichnen, wie es von Wurster ²⁾ aus Nitrosoparadimethylanilin erhalten wurde.

Digerirt man Dinitrodimethylanilin in Eisessig mit genau 2 Molekülen Brom bei 100° , so zeigen sich bei dem Erkalten gelbe Krystalle, die bei 178° schmelzen und durch die Analyse als Dinitromonomethylanilin erkannt wurden: $C_6H_3(NO_2)_2NH(CH_3)$.

	Berechnet	Gefunden
C	42.64	42.25 pCt.
H	3.55	3.82 »

Die Umsetzung ist vielleicht entsprechend der Gleichung:



vor sich gegangen, jedoch gelang es mir nicht, Methylenbromid nachzuweisen, vielmehr enthielten die Röhren bedeutende Mengen von Bromwasserstoff.

Bei weiterem Behandeln mit Brom tritt noch eine Methylgruppe aus und man erhält Dinitranilin, das durch überschüssiges Brom in

¹⁾ Diese Berichte X, 763 und 995.

²⁾ Diese Berichte XII, 529.

Bromdinitranilin, Schmelzpunkt 153—154°, verwandelt wird. Letzteres entsteht schon beim Versetzen der Lösung des Dinitranilins in Eisessig mit Brom.

	Berechnet	Gefunden
für $C_6H_2(NO_2)_2(NH_2)Br$		
Br	30.53	30.14 pCt.

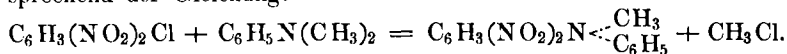
Um jeden Zweifel zu heben, dass das Reactionsproduct von Brom auf Dinitrodimethylanilin Dinitromonomethylanilin sei, wurde α -Dinitrochlorbenzol mit 2 Molekülen alkoholischen Monomethylamins in Röhren auf 100° erhitzt und die Identität mit dem früher dargestellten des erhaltenen Productes an dem Schmelzpunkt 178° sowie durch die Analyse erkannt:

	Berechnet	Gefunden
C	42.64	42.78 pCt.
H	3.55	3.98 »

Dimethylanilin und α -Dinitrochlorbenzol, 2 Moleküle der Base wurden mit einem Moleküle α -Dinitrochlorbenzol unter Zusatz von Chlorzink in einer Retorte erhitzt, wobei zuweilen eine so heftige Reaction entstand, dass die ganze Masse unter Entwicklung rothbrauner Dämpfe vollständig verkohlte. Das Reactionsproduct wird in Wasser gegossen, unter Zusatz von Salzsäure gekocht und zur Entfernung überschüssigen Chlordinitrobenzols mit Alkohol gewaschen, dann in Eisessig gelöst, mit Thierkohle behandelt, und das Filtrat mit Wasser bis zur Trübung versetzt. Es scheiden sich beim Erkalten rothbraune Nadeln oder goldglänzende Schuppen ab. Häufig ist es jedoch äusserst schwierig, die Substanz zum Krystallisiren zu bringen. Der reine Körper schmilzt bei 167° (uncorr.). Die Analyse characterisirte ihn als Dinitromethyldiphenylamin $C_6H_3(NO_2)_2N \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$.

	Berechnet	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	57.14	56.64	—	
H	4.03	4.52	—	»
N	15.38	—	15.20	»

Es ist also auch bei der Einwirkung des Dimethylanilins auf α -Dinitrochlorbenzol eine Methylgruppe abgespalten worden entsprechend der Gleichung:



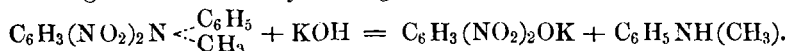
Im Hinblick auf das sonstige Verhalten des Dimethylanilins bei den Versuchen von C. Michler¹⁾, O. Fischer²⁾ und O. Doebner³⁾

¹⁾ Diese Berichte IX, 400, 716, 1899.

²⁾ Diese Berichte IX, 1753.

³⁾ Diese Berichte XI, 1236.

war die Möglichkeit des Eintritts der Dinitrophenylgruppe in den Phenylkern des Dimethylanilins nicht ausgeschlossen. Da indess die Analyse allein keine genügende Aufklärung gewähren konnte, kochte man den Körper, um Zersetzungsprodukte zu gewinnen, mit alkoholischem Kali und trieb aus der alkoholischen Masse die entstandene Base mit Wasserdämpfen über; sie konnte nach Geruch und Flüchtigkeit als ein Methylanilin gelten:



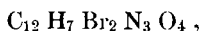
Monomethylanilin und α -Dinitrochlorbenzol wirken unter Zusatz von Chlorzink und gelindem Erhitzen auf einander ein. Die beim Erkalten krystallinisch erstarrende Masse wird mit Wasser und Salzsäure ausgelaugt und durch Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt. Durch Aussehen und Schmelzpunkt (167°) zeigte sich die Verbindung identisch mit der aus Dimethylanilin erhaltenen Substanz. Die Identität beider lässt sich erklären, wenn man eine Abspaltung von Salzsäure während der Reaction im vorliegenden, wie von Chlormethyl im vorangehenden Falle annimmt.

Orthotoluidin und α -Dinitrochlorbenzol geben einen bei $101-102^\circ$ schmelzenden, mit dem vorigen isomeren Körper:

$$\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_7\text{H}_7.$$

	Berechnet	Gefunden
N	15.38	15.55 pCt.

Da bei der Einwirkung von Brom auf Dinitrodimethylanilin eine Abspaltung von Methyl stattgefunden hatte, so wurde derselbe Versuch mit dem Dinitromethyldiphenylamin angestellt. Ein Vorversuch mit Dinitrodiphenylamin, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{NHC}_6\text{H}_5$, zeigte, dass zwei Bromatome eintreten, d. h., dass



Dinitrodibromdiphenylamin entsteht. Schmp. 196° .

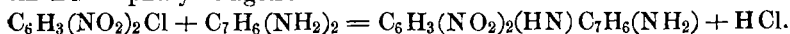
	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	38.37	38.65	38.32 pCt.

Ebenso verhielt sich nun Dinitromethyldiphenylamin; wird es nämlich mit überschüssigem Brom und Eisessig in ein Rohr eingeschlossen, 3—4 Stunden bei 100° erhitzt, so gewinnt man nach mehrfachen Umkrystallisiren des Rohrinhaltes hellgelbe, viereckige Täfelchen vom Schmelzpunkt 194° , deren Analyse zu der folgenden Formel führen: $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_4\text{Br}$.

	Berechnet	Gefunden
Br	37.12	37.16 pCt.

Es hat also in diesem Falle keine Abspaltung der Methylgruppe stattgefunden.

Tolylendiamin (Schmp. 99⁰) und α -Dinitrochlorbenzol wurden im Verhältniss von 1:2 Molekülen unter Zusatz von Chlorzink in alkoholischer Lösung gekocht. Aus der Lösung schieden sich rothe Täfelchen aus, die aus Eisessig umkrystallisirt bei 184⁰ schmolzen. Die Analyse zeigte, dass nur in die eine Amidogruppe ein Dinitrophenyl eingetreten sei:



Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_4$ Gefunden		
C	54.16	53.76 pCt.
H	4.17	4.66 »

Unterwirft man dieses Dinitrophenyltolylendiamin der Einwirkung von Ameisensäure, so entsteht eine Formylverbindung vom Schmelzp. 157⁰ und von der Zusammensetzung $\text{C}_7\text{H}_6 \left\langle \begin{array}{l} \text{NHCOH} \\ \text{NHC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2 \end{array} \right.$.

Berechnet Gefunden		
C	53.16	52.84 pC.
H	3.80	4.32 »

Analog bildet sich mit Essigsäureanhydrid eine Acetylverbindung $\text{C}_7\text{H}_6 \left\langle \begin{array}{l} \text{NHCOCH}_3 \\ \text{NHC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2 \end{array} \right.$ vom Schmelzpunkt 163—164⁰.

Berechnet Gefunden		
C	54.55	54.30 pCt.
H	4.24	4.54 »

Versuche, in das Tolylendiamin durch α -Dinitrochlorbenzol bei höherer Temperatur eine zweite Dinitrophenylgruppe einzuführen, blieben resultatlos; wenigstens konnten die erhaltenen Massen in keinem zur Untersuchung und Analyse geeigneten Zustand gebracht werden.

m-Phenylendiamin und α -Dinitrochlorbenzol. Erhitzt man eine alkoholische Lösung von Metaphenylendiamin mit α -Dinitrochlorbenzol, so erhält man einen, im gereinigten Zustande bei 172⁰ schmelzenden Körper, den die analytischen Belege als Dinitrophenyl-phenylendiamin feststellten:

$$\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{NHC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2 \end{array} \right.$$

Berechnet Gefunden		
C_{13}	52.55	52.78 pCt.
H_{10}	3.65	4.15 »

Mehrfache Versuche zwischen Diphenylamin resp. Methyl-diphenylamin und α -Dinitrochlorbenzol eine Umsetzung herbeizuführen, hatten trotz mannigfaltiger Abänderung der Bedingungen keinen Erfolg.