

237. J. Guareschi und G. Dacomo: Ueber die Chlornitro- und Bromnitrochinone.

(Eingegangen am 24. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die einzigen bekannten Nitroderivate der Chinone $C_nH_{2n-8}O_2$ sind das bei 232° schmelzende Nitrobenzochinon und das Nitrotoluchinon von Étard, welche durch Behandlung von Nitrobenzol und Orthonitrotoluol mit Chromoxychlorür gewonnen werden.

Die Chlornitro- und Bromnitroderivate der Chinone $C_nH_{2n-8}O_2$ sind unbekannt und scheinen nicht direkt aus den entsprechenden Chinonen erhalten werden zu können.

Wir haben ein Bichlornitrobenzochinon und ein Bibromnitrobenzochinon erhalten, indem wir von den Chlor- und Bromderivaten des Phenols von bekannter Constitution ausgingen und so zu Nitroderivaten gelangten, in welchen die Stellung der Nitrogruppe (NO_2) unzweifelhaft bestimmt ist.

Das Bibromnitrochinon erhielten wir durch Behandlung von Propionyl- und Butyryltribromphenol mit einem Gemisch von Salpeter- und Schwefelsäure, und das Bichlornitrochinon durch Nitriren von Acetyl-, Propionyl-, Butyryl- und Valeryltrichlorphenol.

Durch die Einwirkung der Salpetersäure auf Trichlor- und Tribromphenol entstehen bekanntlich das Bichlor- und das Bibromchinon und nicht die Nitroderivate dieser Stoffe. Werden hingegen die Derivate mit fettsaurem Radikal nitriert, so erhält man zuerst Nitroderivate derselben und hernach Bichlor- und Bibromnitrochinon, durch Oxydation des entsprechenden Trichlornitro- und Tribromnitrophenols.

Bei diesen Versuchen haben wir stets ein Gemisch von 2 Theilen Salpetersäure von 1.480 specifischem Gewicht mit 1 Theil concentrirter Schwefelsäure angewandt.

Wir haben prüfen wollen, ob sich unter diesen Bedingungen, durch direktes Nitriren von Trichlorphenol, sei es Dichlorchinon (welches bereits von Faust durch Behandlung von Trichlorphenol mit blosser rauchender Salpetersäure gewonnen wurde) oder ein Dichlornitrochinon erhalten liesse.

Wir operirten mit Trichlorphenol unter gleichen Bedingungen, wie wir sie weiter unten für Propionyltrichlorphenol angeben werden, und erhielten durch Fällung des Produktes mit Wasser einen Stoff, der nach der Reinigung alle Kennzeichen des Faust'schen Dichlorchinons darbot. Es war krystallisirt in grossen gelben Prismen, schmelzbar bei $119^{\circ} C.$, und die Bestimmung seines Chlorgehalts entsprach annähernd der Formel $C_6H_2Cl_2O_2$.

I. Bichlornitrochinon und Propionyltrichlornitrophenol.

Zu 200 g rauchender Salpetersäure von 1.480 specifischem Gewicht setzten wir nach und nach 100 g concentrirter Schwefelsäure hinzu, wobei wir den Kolben in Eis getaucht hielten, um eine übermässige Temperaturerhöhung zu vermeiden.

Nachdem die saure Mischung völlig abgekühlt war, schütteten wir in mehreren Portionen, und jedes Mal unter Umrühren, 8 g Propionyltrichlorphenol hinein. Das Gemisch färbte sich sofort intensiv blutroth unter Entwicklung von rothen Dämpfen und leichter Temperaturerhöhung. Nach mehrere Sekunden langem Umrühren war die Flüssigkeit vollkommen klar geworden; dann wurde überschüssiges destillirtes Wasser (etwa 1½ L) zugegossen: fast sofort schieden sich gelbliche, aus einer teigigen, klebrigen Substanz bestehende Flocken aus. Das auf dem Filter gesammelte, mit Wasser gewaschene und mit Papier abgetrocknete Produkt erstarrte rasch zu einer porösen krystallinischen Masse von intensiv orangerother Farbe. Die Gewichtsmenge derselben betrug nur wenig mehr als ein Gramm.

Wir wiederholten mehrere Male diese Procedur, bis wir im Ganzen 25 g rohen Produktes gewonnen hatten. Dasselbe wurde zuerst mit Aether gestampft, um den grössten Theil der harzartigen Masse auszuziehen, dann das Ganze auf ein Filter geschüttet und weiter mit Aether gewaschen, bis dieser beim Verdampfen keinen harzartigen Rückstand mehr zurückliess.

Der in Aether unlösliche Theil stellte ein gelbliches Pulver dar. Dieses wurde mit Chloroform aufgenommen und daraus umkrystallisirt, wobei die Lösung durch etwas Thierkohle entfärbt wurde. Nach wiederholtem fraktionirtem Umkrystallisiren gelang es eine Portion zu erhalten, welche bei 219° C. unter Entwicklung von Gasbläschen zu einer leicht strohgelben Flüssigkeit schmolz.

Das Bichlornitrochinon $C_6HCl_2NO_2O_2$ ist eine wohlkrystallisirte Substanz in Gestalt mikroskopisch kleiner gelber Nadeln, welche bei 219—220° unter Zersetzung schmelzen. Es ist so gut wie unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in kochendem; seine wässrige Lösung ist gelb gefärbt und hat keine saure Reaction. Es löst sich auch in kaltem Weingeist und färbt diesen gelb; aber die weingeistige Lösung wird in der Wärme braun und nimmt eine saure Reaction an. In Aether und in Schwefelkohlenstoff ist es wenig löslich, ziemlich leicht dagegen in Chloroform, woraus es beim Erkalten krystallisirt; löslich ist es ferner in Ammoniumbisulfit. Es reducirt in der Siedehitze Kaliumhypermanganat; bei Behandlung mit Aetznatronlösung zersetzt es sich schon in der Kälte unter Bildung von Chlorür; in wässrigem Ammoniak löst es sich unter orangerother Färbung der Flüssigkeit.

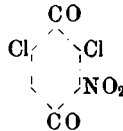
Die alkoholische Lösung reagirt schon in der Kälte mit chlorwasserstoffsauerm Hydroxylamin unter rother Färbung. Dasselbe geschieht mit Anilin und Paratoluidin, welche eine schöne, intensiv blutrothe Färbung hervorbringen.

Monochlornitrochinonanilid, $C_6HClNO_2(NHC_6H_5)O_2$.

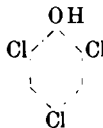
Wir haben das Produkt der Reaktion zwischen Bichlornitrochinon und Anilin nach folgendem Verfahren prüfen wollen:

1.00 g Bichlornitrochinon, in 100 ccm 85 procentigem Weingeist suspendirt, wurde mit 2 g in 10 ccm 85 procentigem Weingeist gelösten Anilins behandelt. Es trat sofort eine intensiv blutrothe Färbung ein.

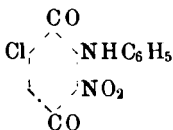
Als das Gemisch ungefähr eine halbe Stunde lang im Wasserbade erwärmt wurde, löste sich das sämmtliche Chinon und färbte sich die Lösung dunkelroth. Sich selbst überlassen, setzte sie beim Erkalten krystallinische Flocken von glänzender Broncefarbe ab, welche, auf dem Filter gesammelt, sorgfältig mit verdünntem Weingeist gewaschen und abgetrocknet, bei $206-208^{\circ}C$. unter Entwicklung von Gasbläschen zu einer rothen Flüssigkeit schmolzen. Nach Wiederauflösen in Weingeist und Umkrystallisiren änderte sich der Schmelzpunkt dieser Substanz nicht merklich, und unter dem Mikroskope erschien dieselbe wohlkrystallisirt in Gestalt rhombischer Tafeln, sehr ähnlich den Häminkrystallen. Da dem von uns erhaltenen Bichlornitrochinon folgende Constitutionsformel zukommt:



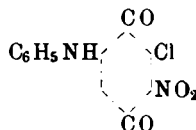
indem wir bei seiner Darstellung von dem Trichlorphenol



ausgegangen sind, so muss dem erhaltenen Anilid folgende Constitutionsformel zukommen:



oder



Propionyltrichlornitrophenol, $C_6HCl_3NO_2OC_3H_5O$.

Es blieb uns übrig, jenen Theil der rohen Produkte zu untersuchen, welcher vom Aether gelöst wurde, und zu diesem Behufe liessen wir den Aether in einem breiten Gefässe spontan an der Luft verdampfen. Der nach dem Verdampfen erhaltene Rückstand stellte eine krystallinische Masse von intensiv orangerother Farbe dar, gemischt mit einer fast flüssigen, harzartigen Substanz. Nachdem wir dieses Produkt, behufs Entfernung des ölartigen Bestandtheils, in Filtrirpapier gelegt und wiederholt unter der Presse ausgedrückt, liessen wir es aus kochendem 70procentigem Weingeist auskrystallisiren, wobei wir die Lösung mittelst etwas Knochenkohle entfärbten. Aus der Lösung setzten sich beim Erkalten prachttvolle, vollkommen farblose Krystallnadeln ab, die bei $65^{\circ} C.$ zu einer farblosen Flüssigkeit schmolzen.

Um ferner die Natur dieses Nitroderivats besser festzustellen, haben wir es der Wirkung von Aetzkali unterworfen und die Reaktion durch die Wärme unterstützt. So erhielten wir einen aus kleinen Nadeln bestehenden, orange-gelben, dicken Brei.

Nach Auflösung der Masse in Wasser und Ansäuern mit verdünnter Salzsäure gab die Lösung eine weissliche Trübung und setzte langsam ein leicht röthlich gefärbtes, krystallinisches Pulver ab, welches nach Auswaschen und Abtrocknen bei $66^{\circ} C.$ zu einer braunen Flüssigkeit schmolz. Um dieses Produkt rein zu gewinnen, lösten wir es in der Hitze in sehr verdünntem Ammoniak, liessen das so entstandene Ammoniaksalz auskrystallisiren und zersetzten dessen Lösung mittelst verdünnter Salzsäure. Auf diese Weise gelang es uns, ein fast farbloses Produkt zu erhalten, das bei $69^{\circ} C.$ schmolz und sich bei der Analyse als Trichlornitrophenol erwies, identisch mit dem aus Benzoyltrichlornitrophenol erhaltenen, das von Einem von uns in einer der vorstehenden Abhandlungen beschrieben worden ist.

Wie man sieht, tritt bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Propionyltrichlorphenol das Radikal NO_2 an die Stelle eines Wasserstoffatoms des Trichlorphenols und bildet auf solche Weise Propionyltrichlornitrophenol, welches alsdann seinerseits, unter fortgesetzter Einwirkung der Salpetersäure, durch Ausscheidung eines Chloratoms in paariger Stellung, Dichlornitrochinon liefert.

Um diese wichtige Thatsache deutlicher in's Licht zu stellen, liessen wir Propionyltrichlornitrophenol mit dem üblichen Gemisch von Salpeter- und Schwefelsäure reagiren.

Sobald das Nitroderivat mit der sauren Mischung in Berührung kam, schmolz es zu einer ölartigen Flüssigkeit, welche sich nach und nach in der Mischung löste und derselben eine schön kirschrothe Farbe ertheilte. Bei Behandlung mit Wasser setzten sich gelbliche

Flocken einer Substanz ab, welche nach Auswaschen mit Aether und Umkrystallisiren aus einer Lösung in Chloroform bei 219—220° C. schmolzen und alle Eigenschaften des oben beschriebenen Dichlornitrochinons zeigten.

Auch Acetyl-, Butyryl- und Valeryltrichlorphenol haben wir mit dem Gemisch von Salpeter- und Schwefelsäure behandelt, und indem wir unter denselben Bedingungen operirten, wie wir sie beim Propionyltrichlorphenol beschrieben, stets die Bildung von Dichlornitrochinon beobachtet, wiewohl in geringerer Menge.

II. Bibromnitrochinon und Propionyltribromnitrophenol.

Das Propionyltribromphenol $C_6H_2Br_3OC_3H_5O$, welches wir zu diesem Versuche verwendeten, war in der Weise bereitet worden, dass wir einige Stunden lang Tribromphenol mit Propionylchlorid unter Anwendung des ansteigenden Kühlapparates kochten. Es ist eine sehr gut krystallisirte Substanz in Gestalt vollkommen weisser, langer Nadeln, welche bei 65° C. zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen. Es ist fast ganz unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig in kochendem; löst sich nur wenig in Benzol, auch in der Hitze; löst sich schon in kaltem Weingeist und noch viel mehr in kochendem, aus welchem es beim Erkalten sehr gut krystallisirt; in Aether und in Chloroform ist es sehr leicht löslich.

Bibromnitrochinon, $C_6H_2Br_2NO_2O_2$.

Zu 300 g der sauren Mischung setzten wir nach und nach 10 g Propionyltribromphenol in sehr fein gepulvertem und recht trockenem Zustande hinzu. Sobald dieser Stoff mit der Säure in Berührung kam, schmolz es zu einer farblosen, ölartigen Flüssigkeit. Diese erstarrte beim Umrühren zu einer sehr harten, festen Masse, welche sich hernach sehr langsam unter Entwicklung rother Dämpfe und leichter Temperaturerhöhung wieder auflöste und der Lösung eine schön kirschrothe Farbe ertheilte.

Beim Eingiessen der Flüssigkeit in Wasser schieden sich fast augenblicklich gelbliche Flocken aus, an welchen das beim Propionyltrichlorphenol beschriebene Verfahren befolgt wurde. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Chloroform erhielten wir eine wohl krystallisirte Substanz in Gestalt schön gelber, rechtwinkliger Plättchen, welche bei 244—246° C. unter Zersetzung schmolzen.

Das Bibromnitrochinon ist eine wohl krystallisirte Substanz in Gestalt gelber, rechtwinkliger Plättchen, welche bei 244—246° C. unter Zersetzung schmelzen¹⁾. Es ist fast unlöslich in kaltem Wasser,

¹⁾ Es fängt schon bei 230° an sich zu verändern.

sehr wenig in heissem; es ist auch sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, etwas mehr in kochendem, mit welchem es eine gelbe Lösung giebt. Es löst sich schon in der Kälte und mit gelber Färbung in Aetzkali, und die Lösung giebt mit Silbernitrat die Reaktion der Bromüre.

Mit Anilin behandelt giebt die alkoholische Lösung des Bibromnitrochinons schon in der Kälte eine intensiv blutrothe Färbung; mit chlorwassersaurem Hydroxylamin giebt sie eine orangerothe Färbung und mit Paratoluidin eine blutrothe.

Propionyltribromnitrophenol, $C_6HNO_2Br_3 \cdot OC_3H_5O$.

Der Aether, womit das rohe Produkt gewaschen wurde, hinterliess bei spontanem Verdampfen an der Luft einen Rückstand, der aus einer röthlichen Flüssigkeit von harzigem Ansehen bestand, welche, für mehrere Tage sich selbst überlassen, zu einer krystallinischen Masse erstarrte. Dieselbe wurde behufs Entfernung des grössten Theils der beigemischten öllartigen Substanz unter der Presse zerdrückt und alsdann in kochendem, 56procentigem Weingeist aufgelöst. Die alkoholische Lösung setzte beim Erkalten eine kleine Menge glänzender, vollkommen farbloser Schüppchen ab, welche auf dem Filter gesammelt, mit verdünntem Alkohol gewaschen und dann abgetrocknet wurden, worauf sie bei $70-71^\circ C.$ zu einer farblosen Flüssigkeit schmolzen.

Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol blieb der Schmelzpunkt unverändert.

Das Propionyltribromnitrophenol ist eine wohl krystallisirte Substanz in Gestalt perlmutterähnlicher, glänzender Schüppchen; es schmilzt bei $70-71^\circ C.$; es ist fast unlöslich in Wasser, auch in der Siedehitze, wenig löslich in Benzol, löslich in Weingeist, besonders in der Hitze, und krystallisirt daraus beim Erkalten; es ist sehr löslich in Aether und in Chloroform.

III. Propionylphenol und Salpetersäure.

Wir haben prüfen wollen, ob, wenn man in der oben erwähnten Weise mit der Mischung von Salpeter- und Schwefelsäure an dem Propionderivate des Phenols operirt, ein Nitrochinon erhalten werde.

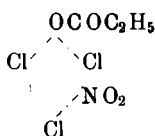
Das verwendete Propionylphenol war bereits im Jahre 1881 von Prof. Florio in dem hiesigen Laboratorium dargestellt worden. Es war eine fast farblose Flüssigkeit, welche bei $200^\circ C.$ (das Thermometer war in den Dampf getaucht) und 744 mm Luftdruck kochte.

Zu 150 g der Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure wurden tropfenweise 5 g Propionylphenol zugesetzt. Bei Berührung

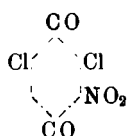
mit der Säure reagirte dieses heftig unter Entwicklung röthlicher Dämpfe und bedeutender Temperaturerhöhung. Als das Gemisch in Wasser gegossen wurde, schieden sich reichliche gelbliche Flocken aus, welche auf dem Filter gesammelt, mit wenig Wasser gewaschen und hierauf zuerst aus Weingeist, dann aus Wasser umkrystallisirt wurden. Wir erhielten auf diese Weise ein wohl krystallisirtes Produkt, in Gestalt rechtwinkliger Schüppchen, schmelzbar bei $112-114^{\circ}$ C., wenig löslich in kaltem Wasser, welchem es jedoch eine gelbe Färbung ertheilt, löslicher in kochendem; die wässrige Lösung färbte sich mit Eisenchlorid röthlich, mit Cyankalium blutroth — Reaktionen, welche das Produkt als Metadinitrophenol charakterisiren, womit auch das Resultat der Analyse übereinstimmte.

Die Menge des Produktes betrug 50 pCt. des verwendeten Propionylphenols; ein Chinoderivat wurde dabei nicht gewonnen.

Aus den vorhergehenden Versuchen ergibt sich, dass wenn man Propionyltrichlor- und Propionyltribromphenol mit Salpetersäure behandelt, die beiden entsprechenden Mononitroderivate entstehen, aus welchen sodann das Bichlor- und das Bibromnitrochinon hervorgehen. Es folgt daraus, dass die Nitrogruppe (NO_2) direkt an die Stelle 3 oder 5 getreten sein muss, wie es z. B. folgende Formeln zeigen:



Trichlornitropropionylphenol,



Bichlornitrochinon,

es sei denn, dass man eine molekulare Umsetzung annehmen wollte, d. h. den Ortsaustausch zwischen einem der Chloratome und der Nitrogruppe, was eine sehr unwahrscheinliche Annahme wäre, zumal da die Reaktion bei niedriger Temperatur stattfindet. Es bleibt also dargethan, dass bei dem direkten Nitriren eines Halogenderivates des Phenols eine Verbindung erhalten werden kann, welche die Nitrogruppe in den Stellungen 3 oder 5 enthält. Diese wichtige Thatsache war noch nicht erwiesen worden, und einige Autoren, worunter besonders Körner, halten eine solche Substitution für unmöglich. Um jeden Zweifel zu beheben, wird man das Trichlornitrophenol wieder in das entsprechende Trichlorphenol verwandeln. Und das wird zum Studium der Trichloramidophenole (und auch der Tribromamidophenole) führen, wo noch Alles zu thun bleibt, da wir von der Constitution der beiden bekannten Trichloramidophenole bisher noch gar nichts wissen.

Das Anilin anlangend sind einige Thatsachen bekannt, welche mit dieser Beobachtung eng zusammenhängen, leider aber mit einander

in Widerspruch stehen; so hat Remmers¹⁾, bei dem Nitriren des Tribromacetanilids, welches von dem symmetrischen Tribromanilin, $C_6H_2N^1H_2^3Br^4Br^5Br^6$ stammt, ein bei 214—215° C. schmelzbares Tribromnitroanilin erhalten, welches der Formel $C_6HN^1H_2^3Br^4NO_2^5Br^6$ entsprechen dürfte, während Körner diese Constitution dem bei 102⁰,5 C. schmelzbaren Tribromnitroanilin zuschreibt, welches durch Behandlung von Metanitroanilin mit Brom erhalten wird.

Turin, K. Universität, November 1884.

238. W. Hentschel: Zur Darstellung von Chlorameisensäureäther.

(Eingegangen am 20. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Pinner.)

Als Einwirkungsprodukt von Phosgenas auf Alkohol erhält man gewöhnlich Flüssigkeiten, welche innerhalb weiter Temperaturgrenzen sieden und schon deshalb als Gemenge von Chlorameisensäure und neutralem Kohlensäureäther anzusehen sind. Offenbar ist das Auftreten der Letzteren auf überschüssigen Alkohol zurückzuführen.

Zur Vermeidung überschüssigen Alkohols hat Kolbe vor Jahresfrist den Vorschlag gemacht, man möge abwechselnd Alkohol und Chlorkohlenoxyd in einen Vorrath von reinem Chlorameisensäureäther einleiten; man erhielte so ein wesentlich reineres Produkt.

Ich habe, wie ersichtlich, von demselben Gedanken ausgehend, ein noch schöneres Resultat durch Eintragen von Alkohol in flüssiges Phosgen erzielt. Das letztere befand sich an einem mit Kältemischung versehenen Rückflusskühler. Die Einwirkung ist eine sehr heftige; jeder Tropfen Alkohol löst sich unter zischendem Geräusch, während gleichzeitig Ströme von Chlormethyl entweichen. Sobald der zufließende Alkohol keine Einwirkung mehr zeigt, wird der Aether in Wasser gegossen, gut gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet; das so gewonnene Rohprodukt von Chlorameisensäuremethyläther (ich habe nur mit Methylalkohol gearbeitet) siedete zwischen 69—71° C.

Jena, den 17. April 1885.

¹⁾ Diese Berichte VII, 351, und Beilstein's Handbuch der organischen Chemie, S. 883.