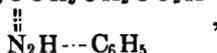


## Die Phenylhydrazinbenzoylpropionsäure,



wurde nach dem bei der Benzoylisobernsteinsäure angegebenen Verfahren gewonnen. Sie stellt weisse, seideglänzende, zu Büscheln vereinigte Nadeln dar, die sich schon in kurzer Zeit gelb färben und sich allmählich in ein gelbes Harz verwandeln. Die Substanz ist leicht löslich in kohlen-sauren Alkalien, Mineralsäuren, Alkohol, Benzol, ziemlich schwer löslich in Aether. Beim Auflösen tritt jedoch stets unter Wasserabspaltung und Bildung des eben erwähnten Harzes Zersetzung ein. Der Schmelzpunkt liegt bei 63—65°.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$
N	10.53	10.44 pCt.

#### 648. F. Raschig: Reduction des Chlorpikrins und des Dinitrodichlormethans.

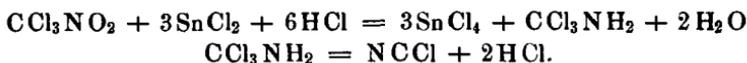
(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Die Reduction des Chlorpikrins,  $\text{CCl}_3\text{NO}_2$ , ist schon vor vielen Jahren von Geisse<sup>1)</sup> ausgeführt worden in der ausgesprochenen Hoffnung, dabei ein Trichlormethylamin zu erhalten. Allein da Geisse ein Reduktionsmittel anwandte, welches Wasserstoff entwickelt, nämlich Eisenfeile und Essigsäure, so kann es nicht Wunder nehmen, dass er Methylamin erhielt. Es schien nun möglich, zu einem Trichlormethylamin zu gelangen, wenn man zur Reduction ein Reagens gebrauchte, von dem man weiss, dass es Nitrogruppen energisch reducirt, ohne jedoch Halogen durch Wasserstoff zu ersetzen, also etwa Zinnchlorür und Salzsäure.

In der That wirkt Zinnchlorür auf Chlorpikrin lebhaft ein. Bringt man die berechneten Mengen beider mit Salzsäure in einen Kolben, den man kräftig schüttelt, so tritt unter starker Erwärmung, die man durch Abkühlen mässigen muss, eine Reaction ein, bei der das Zinnchlorür vollständig in Chlorid übergeht. Eine Abspaltung des Stickstoffs, etwa als Ammoniak oder Hydroxylamin findet dabei nicht statt; denn die durch Schwefelwasserstoff entzinnete Lösung hinterlässt beim

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 109, 282.

Eindampfen keinerlei Rückstand. Es ist also eine Ersetzung der Nitro- durch die Amidogruppe erfolgt; trotzdem enthält die Lösung kein Trichlormethylamin, sondern dessen Zersetzungsproducte, Chlorcyan und Chlorwasserstoff:



Das Chlorcyan verräth sich in der Reactionsflüssigkeit, die kein Chlorpikrin mehr enthält, schon durch seinen überaus stechenden, zu Thränen reizenden Geruch; beim Erwärmen entwickelt es sich als Gas, welches sich in vorgelegtem Wasser oder Alkohol mit Leichtigkeit wieder auflöst; die Lösung zeigt auf das Deutlichste die für die Verbindungen des Cyans mit den Halogenen charakteristische, zuerst von Gay-Lussac angegebene Reaction. Mit Eisenvitriol, dann mit Kali und schliesslich mit Salzsäure versetzt, entsteht eine intensive Grünfärbung, welche nicht eintritt, wenn man zuerst Kali, dann Eisenvitriol hinzugefügt hat. Einige Male lieferte die durch Behandeln des Chlorpikrins mit Zinnchlorür entstandene Lösung mit concentrirter Salzsäure geringe Mengen eines krystallinischen Niederschlages, der durch die Analyse als Zinnchloridchlorammonium erkannt wurde. Diese Bildung von Ammoniak erklärt sich leicht durch die Einwirkung der Salzsäure auf das Chlorcyan.

War solchergestalt nachgewiesen, dass Trichlormethylamin nicht beständig ist, sondern im Augenblick des Entstehens in Chlorcyan und Salzsäure zerfällt, so liess sich erwarten, dass bei der Reduction des Dinitrodichlormethans,  $\text{CCl}_2(\text{NO}_2)_2$ , mit Zinnchlorür und Salzsäure Cyanamid, bei Anwendung der halben Menge von Zinnchlorür aber ein Nitrocyan entstehen würde. Diese Erwartung hat sich nicht bestätigt; das Dinitrodichlormethan zeigt vielmehr bei seiner Reduction ganz dasselbe Verhalten, wie alle von V. Meyer <sup>1)</sup> untersuchten Dinitroverbindungen der Fettreihe, welche beide Nitrogruppen am selben Kohlenstoffatom gebunden halten; es spaltet den Stickstoff ab. Gleichgültig, ob in alkoholischer oder wässriger Lösung reducirt wurde, ob man die berechnete Menge Zinnchlorür nahm oder weniger, immer gab die vom Zinn befreite Lösung beim Eindampfen einen Rückstand von salzsaurem Hydroxylamin; Salmiak war nur in Spuren vorhanden. Liess man dagegen das Dinitrodichlormethan mit Zinn und Salzsäure einige Tage stehen, bis es vollständig gelöst war, so blieb Salmiak, mit nur wenig salzsaurem Hydroxylamin gemischt, zurück.

Da Marignac, der Entdecker des Dinitrodichlormethans, eine Vorschrift zu seiner Darstellung nicht gegeben hat, so möge hier beschrieben werden, wie das zu den angeführten Versuchen benutzte

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 180.

Präparat dargestellt wurde. Je 200 g rohes Naphtalintetrachlorid, wie es zur Darstellung der Phtalsäure benutzt wird, wurden in einer geräumigen, tubulirten Retorte, die mit einer gut gekühlten Vorlage in Verbindung stand, mit 400 ccm rauchender Salpetersäure übergossen. Zuerst tritt eine sehr heftige Reaction ein; sobald diese vorüber ist, erwärmt man und destillirt so lange, bis der Rückstand in der Retorte anfängt stark zu schäumen. Das Destillat wird mit etwa seinem doppelten Volumen Wasser verdünnt und mit Wasserdampf destillirt; das Dinitrodichlormethan geht sehr leicht über und wird mit Chlorcalcium entwässert. Eine Chlorbestimmung bewies die Reinheit der Substanz (gefunden 40.96 pCt., berechnet 40.57 pCt.). Die Ausbeute ist sehr gering; man erhält wenig mehr als 4 pCt. vom Gewichte des Naphtalintetrachlorids. Vom Chlorpikrin, dem es im Geruch und Aussehen sehr ähnelt, unterscheidet sich das Dinitrodichlormethan dadurch, dass es beim Erwärmen mit alkoholischer Kalilösung sofort das schon von Losanitsch<sup>1)</sup> beschriebene gelbe Kaliumsalz  $C(NO_2)_2KCl$  abscheidet; Chlorpikrin liefert ein solches Salz nicht.

Berlin, Zweites chemisches Universitätslaboratorium.

---

**649. N. Menschutkin und D. Konowalow: Ueber die  
Dampfdichte einiger Ester.**

(Eingegangen am 19. December.)

In Heft 15 dieser Berichte S. 2828 bespricht Hr. W. Alexeew unsere Versuche betreffend die Dampfdichte der tertiären Amylester. Die von uns gefundenen anormalen Dampfdichten des tertiären Amylacetats und des Chloramyls will Hr. W. Alexeew durch die chemische Wirkung des Glases auf die angeführten Substanzen erklären, indessen hat er, sonderbar genug, die Versuche, die dies beweisen sollen, nicht mit den tertiären Amylverbindungen, sondern mit Propylbromid ausgeführt, mit welchem der Eine von uns nur einige vorläufige Versuche veröffentlicht hat. Die von Hrn. W. Alexeew beschriebenen Versuche widersprechen aber den Schlüssen, die er aus denselben gezogen hat.

---

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 849.