

des Baryumsulfonates erhielt ich 16 g eines in schönen Blättern krystallisirenden Salzes, welches bei der Wasserbestimmung genau 3 Moleküle Wasser aufwies. Das in der Mutterlauge vorhandene Salz zeigte einen niedrigeren Wassergehalt. Die durch Eindampfen zuerst ausgeschiedene Menge enthielt 7.31 pCt. die dann folgende 6.83 pCt. Wasser, während 3 Moleküle 8.75 pCt. entsprechen.

Das aus dem reinen Baryumsulfonat des *p*-Isopropyltoluols dargestellte Sulfamid schmolz, wie Widman angiebt, bei 115—116° und bildete aus Benzol krystallisirt grosse rechteckige Tafeln.

263. Richard Bader: Ueber symmetrische Benzoltridervate.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 20. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Vor Kurzem erschien in dieser Zeitschrift eine Notiz ¹⁾, nach welcher es Lobry de Bruyn gelang, aus dem symmetrischen Trinitrobenzol durch Behandlung mit Natriummethylat das entsprechende Dinitroanisol und aus diesem das symmetrische, noch unbekanntes Dinitrophenol darzustellen. Seit längerer Zeit schon beschäftige ich mich gleichfalls mit dem Studium symmetrischer Benzoltridervate und suchte besonders auch das 1.3.5-Dinitrophenol zu erhalten. Ich schlug zu diesem Zwecke einen anderen Weg ein, als der niederländische Forscher, und möchte in Folgendem kurz die bis jetzt erhaltenen Resultate mittheilen.

Vor Allem erschien es mir wünschenswerth, eine Methode zu finden, nach welcher man leicht grössere Mengen des symmetrischen Dinitranilins darstellen könnte, da ich hoffen durfte, aus diesem sowohl das 1.3.5-Dinitrophenol, als auch noch eine Reihe anderer neuer Körper zu erhalten. Durch Behandlung seines Trinitrobenzols mit Schwefelammon in den verschiedensten Verhältnissen wollte es P. Hepp nicht gelingen, irgend erhebliche Mengen des gesuchten Dinitranilins zu gewinnen ²⁾.

Und doch eignet sich, wie ich gefunden habe, dieses bewährte Reductionsmittel vorzüglich auch in dem vorliegenden Falle. Man kann symmetrisches Dinitranilin leicht mit fast quantitativer Ausbeute darstellen, wenn man nach folgender Vorschrift verfährt.

¹⁾ Diese Berichte XXIV, Ref. 80.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 215, 348.

15 g reines Trinitrobenzol werden mit 450 ccm absolutem Alkohol in einem geräumigen Kolben übergossen und am Rückflusskühler auf dem Wasserbade gekocht, bis sich alles gelöst hat. Alsdann lässt man aus einem Scheidetrichter durch die Kühlröhre tropfenweise ca. 90 ccm Schwefelammonlösung einfließen, wobei jedoch der Kolbeninhalt fortwährend in starkem Sieden erhalten werden muss. Schon durch die ersten Tropfen des Schwefelammons wird die Lösung des Trinitrobenzols braunroth gefärbt; nachdem alles eingetragen ist, resultirt eine tiefkastanienbraune Flüssigkeit. Man lässt dann noch 1 bis 1½ Stunde ruhig sieden, wobei sich kleine Mengen von Schwefel an die Gefässwandung absetzen, und giesst dann unter kräftigem Umrühren in 2—3 Liter eiskalten Wassers. Das Dinitranilin scheidet sich so in Form von voluminösen gelben Flocken aus. Man saugt dieselben ab und krystallisirt aus viel kochendem Wasser um; beim Erkalten schiessen gelbe, dem Metanitrilanilin ähnliche Nadeln vom Schmelzpunkt 159° C. an. Die Analyse derselben (nach Kopfer) ergab folgende, für die Formel $C_6H_3(NO_2)_2NH_2$ gut stimmende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
C	39.2	39.3 pCt.
H	2.62	2.7 »

Symmetrisches Dinitranilin ist in den meisten der gebräuchlichen Lösungsmittel leicht löslich, so in Alkohol, Aether, schwerer in Benzol. Auch kaltes Wasser nimmt davon geringe Mengen auf. Starke Salzsäure löst es zu einer braungelben Flüssigkeit, aus der es durch viel Wasser in gelben Flocken wieder abgeschieden wird. Ein Fichtenholzspahn, mit salzsaurer Dinitranilinlösung befeuchtet, färbt sich tief orangeroth.

Vom Dinitranilin hoffte ich nun durch Darstellung der Diazoverbindung und Kochen mit Wasser leicht zum 1. 3. 5-Dinitrophenol zu gelangen. Leider glückte es mir bis jetzt nicht, hiermit günstige Resultate zu erzielen. Trotzdem ich die Versuchsbedingungen in der mannigfachsten Weise abänderte, schied sich beim Zerstören der Diazoverbindungen mit Wasser stets eine Menge braunrother Flocken ab, deren Natur ich noch nicht feststellen konnte.

Aus der davon abfiltrirten Lösung extrahirte Aether nur wenig dunkel gefärbtes Oel, welches vielleicht das Dinitrophenol enthält. Ich werde in einer späteren Mittheilung auf diesen Gegenstand zurückkommen.

Bessere Resultate, als bei der Darstellung des Dinitrophenols, bekam ich bei der Umwandlung des Dinitranilins in Dinitrochlorbenzol mittelst der sog. Sandmeyer'schen Reaction. Man verfährt am besten folgendermaassen:

4 g Dinitranilin werden in einem Erlenmeyer'schen Kolben in verdünnter Salzsäure (1 : 1) gelöst, bis nahe zum Sieden erhitzt und nach und nach mit 25 g einer 10procentigen Kupferchlorürlösung¹⁾ versetzt. Man steigert dann die Temperatur bis zur Siedehitze und giebt eine nicht zu concentrirte, wässrige Lösung von 2 g Natriumnitrit tropfenweise unter Umschütteln zu. Alsbald scheidet sich das Dinitrochlorbenzol als braunrothes Oel ab, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrt, während die überstehende Flüssigkeit noch eine weitere Menge desselben in Form feiner Nadelchen absetzt. Man kann nun entweder filtriren, mit Wasser waschen, in Alkohol lösen und durch Wasser ausfällen, oder direct mit Wasserdampf destilliren, da das Dinitrochlorbenzol damit ziemlich leicht flüchtig ist. Das auf letztere Weise gereinigte Präparat zeigte den Schmelzpunkt²⁾ 53° C. und ergab bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_6H_3(NO_2)_2Cl$.
C	35.6	35.55 pCt.
H	1.95	1.5 »
Cl	17.9	17.5 »

Dinitrochlorbenzol ist leicht löslich in Alkohol und Aether und krystallisirt daraus in weissen Nadeln. Aus alkoholischer Lösung fällt es durch Zusatz von Wasser erst ölig nieder, erstarrt aber beim Rühren mit einem Glasstabe zu weissen verfilzten Nadelchen. Mit alkalihaltigem Wasser giebt es beim Erwärmen eine blutrothe Färbung.

Mittelst der Sandmeyer'schen Reaction lassen sich jedenfalls in gleicher Weise noch darstellen das symmetrische Dinitrobrombenzol, Dinitroiodbenzol und Dinitrobenzonitril; letzteres müsste dann beim Verseifen die schon bekannte symmetrische Dinitrobenzoësäure (Schmelzpunkt 202°) ergeben. Ich hoffe, hierüber, sowie über einige weitere Derivate des symmetrischen Dinitranilins binnen Kurzem ausführlicher berichten zu können, und bitte, mir dies Gebiet einstweilen zur ungestörten Untersuchung zu überlassen.

Hannov. Münden, im Mai 1891.

¹⁾ Sandmeyer, diese Berichte XVII, 1633, 2650.