

Ber. für $C_{24}H_{21}N_3S_2O_4$		Gefunden
C	60.12	60.03 pCt.
H	4.38	4.45 »
N	8.77	8.82 »
S	13.36	13.48 »

In Alkohol ist der Körper leicht löslich, schwerer in Eisessig, wenig in Glycerin, unlöslich in Wasser. —

Die angeführten Versuchsergebnisse berechtigen demnach zu der Aufstellung des allgemeinen Satzes, dass in Halogenbenzolen, welche in *o*- und *p*-Stellung zugleich negative Substituenten besitzen, das Halogen bei der Einwirkung von Ammoniak oder primären Aminen durch den Ammoniakrest resp. den substituirten Ammoniakrest ersetzt wird.

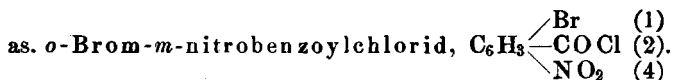
606. Alexander Grohmann: Ueber die Einwirkung von Ammoniak und Anilin auf einige Halogennitrobenzoësäuren.

[Mittheilung aus dem technologischen Institut der Universität Berlin.]
(Eingegangen am 25. November.)

In meiner ersten Abhandlung ¹⁾ habe ich nachgewiesen, dass bei dem Aether, dem Amid und dem Anilid der *p*-Brom-*m*-nitrobenzoësäure das Halogen durch die Amido- und Anilido-Gruppe ersetzt werden kann, und bereits angekündigt, dass ich diese Reactionen bei der *as. o*-Brom-*m*-nitrobenzoësäure ($Br : COOH : NO_2 = 1 : 2 : 4$) ausführen würde.

Im Nachstehenden lasse ich die Resultate meiner Untersuchung folgen.

Das Amid und Anilid der *as. o*-Brom-*m*-nitrobenzoësäure sind noch nicht dargestellt worden; ich erhielt sie in der üblichen Weise aus dem Chlorid.



Die Darstellung geschah analog derjenigen des *p*-Brom-*m*-nitrobenzoylchlorids ²⁾.

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 3450.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 3446.

Wenn das Phosphoroxychlorid abdestillirt ist, erstarrt das Chlorid beim Abkühlen zu weissgrauen Krystallen, welche, aus Benzol umkrystallisirt, den Schmelzpunkt 63° haben. Es ist löslich in Benzol, Aceton und Chloroform; unlöslich in Petroläther.

Bei der Elementaranalyse wurde erhalten:

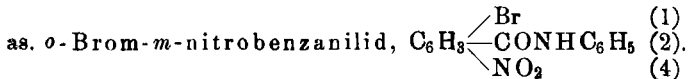
Ber. für $C_7H_5NO_2ClBr$		Gefunden		
C	31.76	31.98	—	— pCt.
H	1.14	1.25	—	— „
N	5.29	—	5.43	5.40 „



as. *o*-Brom-*m*-nitrobenzoylchlorid wurde mit einem Ueberschuss von kohlsaurem Ammonium in einer Schaal auf dem Wasserbade unter beständigem Umrühren solange erwärmt, bis der Chlorid-Geruch verschwunden war. Das Reactionsproduct wurde mit Wasser behandelt, und das dann ungelöst zurückbleibende Amid aus Alkohol umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt der weisglänzenden nadelförmigen Krystalle liegt bei $197 - 198^{\circ}$, sie sind löslich in Alkohol, Glycerin und Aceton; unlöslich in Wasser, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff.

Die Elementaranalyse ergab auf das *o*-Brom-*m*-nitrobenzamid stimmende Resultate:

Ber. für $C_7H_5N_2O_3Br$		Gefunden		
C	34.29	34.57	—	pCt.
H	2.04	2.23	—	„
N	11.43	—	11.62	„



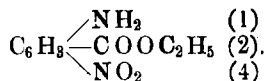
Ein Molekül *o*-Brom-*m*-nitrobenzoylchlorid und zwei Mol. Anilin liess ich in einem Kolben aufeinander einwirken. Die Reaction war unter starker Wärmeentwicklung eine sehr heftige und schritt so schnell vor, dass diejenigen Theile, die nicht vollkommen vermischt waren, keinen Antheil an der Reaction nehmen konnten, weil sich sofort ein fester Körper bildete, der dem Anilin den Zugang zum Chlorid versperrte. Auf dem Wasserbade gelinde erwärmt ging der Körper in Lösung, wodurch die Reaction eine vollständige wurde. Beim Erkalten erstarrte die Flüssigkeit. Mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen und aus Alkohol wiederholt umkrystallisirt, erhielt ich gelblich-weisse, nadelförmige Krystalle mit dem Schmelzpunkt 166° .

Das Anilid zeigt die gleichen Löslichkeitsverhältnisse wie das Amid.

Die Analyse ergab:

Ber. für $C_{13}H_9N_2O_3Br$		Gefunden		
C	48.60	48.51	—	— pCt.
H	2.80	3.07	—	— »
N	8.72	—	8.79	8.77 »

as. *m*-Nitro-*o*-amidobenzoësäureäthyläther,



o-Brom-*m*-nitrobenzoësäureäthyläther geht mit alkoholischem Ammoniak in der üblichen Weise im Einschlussrohr behandelt, unter Ersatz des Halogenatoms in den *m*-Nitro-*o*-amidobenzoësäureäthyläther über. Nach dem Erkalten und Oeffnen der Röhre fielen aus der klaren Lösung nach längerem Stehen gelbbraune Krystalle aus, die nochmals aus Alkohol umkrystallisirt, hellgelbe Nadeln von dem Schmelzpunkt 148° bildeten.

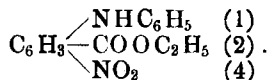
Die Elementaranalyse bestätigte die obige Zusammensetzung:

Ber. für $C_9H_{10}N_2O_4$		Gefunden		
C	51.43	51.78	51.49	— pCt.
H	4.76	5.02	5.00	— »
N	13.33	—	—	13.40 »

Dieser, wie auch die im Folgenden beschriebenen Körper sind in den gebräuchlichen Lösungsmitteln Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Aceton gewöhnlich leicht löslich, weniger in Petroleumäther. —

In analoger Weise tritt auch die Anilido-Gruppe für das Halogen ein:

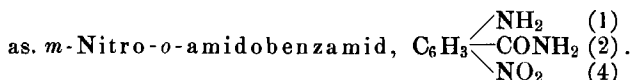
as. *m*-Nitro-*o*-anilidobenzoësäureäthyläther,



o-Brom-*m*-nitrobenzoësäureäthyläther wurde mit Anilin in molecularen Mengen bis zum Kochen auf freier Flamme erwärmt. Der Aether löst sich anfangs in dem Anilin mit rothbrauner Farbe; beim Entfernen der Flamme scheiden sich Krystalle aus der noch warmen Lösung aus. Der mit verdünnter Salzsäure ausgewaschene, aus Alkohol umkrystallisirte und in kleinen gelben Blättchen erhaltene Körper hat den Schmelzpunkt 118° .

Die Analyse ergab:

Ber. für $C_{15}H_{14}N_2O_4$		Gefunden		
C	62.93	62.85	—	pCt.
H	4.90	4.95	—	»
N	9.79	—	10.15	»



o-Brom-*m*-nitrobenzamid und alkoholisches Ammoniak wurden im Einschlussrohr drei Stunden auf 150° erwärmt. Die beim Erkalten der Röhre ausgeschiedene orangegelbe Masse zeigte, aus heissem Wasser umkrystallisirt, nadelförmige, orangegelbe Krystalle, die bei 230° schmolzen.

Durch die Kupferprobe wurde die Abwesenheit von Halogen festgestellt.

Die Analyse hatte folgendes Ergebniss:

Ber. für $C_7H_7N_3O_3$		Gefunden		
C	46.40	46.72	—	pCt.
H	3.87	4.03	—	»
N	23.20	—	23.53	»



Wenn man *o*-Brom-*m*-nitrobenzoylchlorid mit einem Ueberschuss von Anilin in einem Kolben vereinigt, so tritt unter starker Erwärmung eine Reaction ein, indem sich die Flüssigkeit gelbroth färbt. Bei weiterem Erwärmen auf freier Flamme färbt sich die Flüssigkeit tief dunkelroth und erstarrt beim Erkalten zu einer festen Masse, welche, nach Entfernung des überschüssigen Anilins mit verdünnter Salzsäure, aus Alkohol umkrystallisirt, den Schmelzpunkt 159° hat. Die gelben Krystalle haben das Aussehen von feinen zusammengeballten Seidenfäden.

Durch die Kupferprobe versicherte ich mich, dass der erhaltene Körper halogenfrei war.

Die Analyse ergab auf das Nitroanilidobenzanilid stimmende Werthe:

Ber. für $C_{19}H_{15}N_3O_3$		Gefunden			
C	68.47	68.77	—	—	— pCt.
H	4.50	4.75	—	—	»
N	12.61	—	12.81	12.75	12.69 »

Um zu untersuchen, ob der Austausch des Halogens gegen basische Gruppen auch dann möglich ist, wenn die den Austausch des Halogens befördernden Gruppen, die Nitro- und Carboxyl-Gruppe, eine andere Stellung dem Halogen gegenüber einnehmen als die *o*- und *p*-Stellung, oder ob bei der veränderten Stellung der Substituenten vielleicht gerade die den Austausch des Halogens sonst begünstigenden Gruppen herausgenommen werden, habe ich das Verhalten der *o*-Chlor-*p*-nitrobenzoesäure bez. *p*-Chlor-*o*-nitrobenzoesäure, die gleichfalls die Substituenten in asymmetrischer Stellung enthalten, und einiger ihrer Derivate zu Ammoniak und Anilin untersucht.

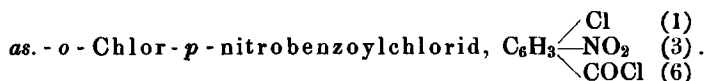
Bezüglich der *o*-Chlor-*p*-nitrobenzoesäure ist schon von Tiemann¹⁾ nachgewiesen, dass sie beim Kochen mit einer methylalkoholischen Lösung von Natriummethylat völlig beständig ist und weder das Chloratom noch die Nitrogruppe gegen Methoxyl austauscht.

Auch durch Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 180—200° im Einschussrohr gelang es mir nicht, eine Reaction herbeizuführen, ebenso wenig mit alkoholischem Ammoniak. Der dabei erhaltene Körper erwies sich bei der Analyse als unveränderte Chlornitrobenzoesäure:

	Ber. für C ₇ H ₄ NO ₄ Cl	Gefunden		
C	41.69	42.02	—	— pCt.
H	1.98	2.11	—	— „
N	6.94	—	7.14	— „
Cl	17.62	—	—	17.34 „

Dies negative Verhalten ist insofern auffällig, als der dieser Säure entsprechende Aldehyd²⁾ beim Erwärmen mit Natriummethylat sich leicht verändert, indem zwar nicht das Halogen, sondern die Nitrogruppe durch Methoxyl ersetzt wird.

Ebenso wenig wie die Säure zeigten sich auch deren Derivate, das Amid und das Anilid, die ich aus dem entsprechenden Chlorid darstellte, zu einer Reaction mit den erwähnten Agentien geneigt.



8 g *o*-Chlor-*p*-nitrobenzoesäure und 8.5 g Phosphorpentachlorid wurden in einem Kolben zusammengebracht und aus dem flüssigen Reactionsproduct unter vermindertem Druck auf dem Wasserbade das Phosphoroxychlorid abdestillirt. Das Chlorid war flüssig, erstarrte aber nach längerem Stehen zu einem festen, gelbbraunen Körper, dessen Schmelzpunkt 115° war.

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 708.

²⁾ Diese Berichte XXIV, 709.

Die Analyse gab auf das Chlornitrobenzoylchlorid stimmende Werthe:

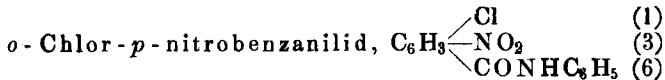
Ber. für $C_7H_5NO_3Cl_2$		Gefunden	
C	38.19	38.32	— pCt.
H	1.36	1.79	— „
N	6.36	—	6.26 „



Das mit Ammoniumcarbonat erhaltene Amid bildet beim Umkrystallisiren aus Alkohol kleine graue Schuppen und schmilzt bei 172° .

Elementaranalyse:

Ber. für $C_7H_5N_2O_3Cl$		Gefunden	
C	41.90	42.28	— — pCt.
H	2.49	2.76	— — „
N	13.96	—	13.97 13.93 „



Das durch Einwirkung von Anilin erhaltene *o*-Chlor-*p*-nitrobenzanilid bildet nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol einen weissen amorphen Körper mit dem Schmelzpunkt 168° .

Elementaranalyse:

Ber. für $C_{13}H_9N_2O_3Cl$		Gefunden	
C	56.41	56.70	— — pCt.
H	3.26	3.61	— — „
N	10.13	—	10.33 10.29 „

Der Vollständigkeit halber wurden die gleichen Versuche mit der *p*-Chlor-*o*-nitrobenzoesäure gemacht, in welchen die Chlor- und die Nitro-Gruppe die umgekehrte Stellung einnehmen wie in der vorigen Säure, obwohl sich vermuthen liess, dass das Resultat auch hier ein negatives sein würde.

Die *p*-Chlor-*o*-nitrobenzoesäure wurde nach der Methode von Varenholt¹⁾ durch Oxydation des *p*-Chlor-*o*-nitrotoluols hergestellt.

Das hierzu erforderliche *p*-Chlor-*o*-nitrotoluol wurde von mir auf folgende Weise erhalten: *p*-Toluidin geht beim Nitriren nach der

¹⁾ Journ. f. prakt. Chemie 36, 30.

Methode von Nölting und Collin ¹⁾ in Gegenwart eines grossen Ueberschusses von Schwefelsäure in das *p*-Amido-*o*-nitrotoluol $C_6H_3 \begin{cases} NH_2 & (1) \\ NO_2 & (3) \\ CH_3 & (4) \end{cases}$ über. In diesem wurde durch Diazotirung die Amido-Gruppe durch Chlor ersetzt.

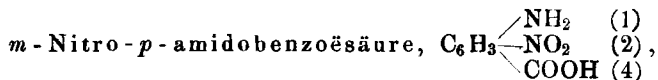
Das so erhaltene Chlornitrotoluol wurde nun nach Varenholt ²⁾ zur entsprechenden Benzoësäure oxydirt. Da sich bei dem Genannten keine näheren Details hierüber angegeben finden, so seien die für die Oxydation günstigsten Verhältnisse hier erwähnt. Etwa 1.5 g Chlornitrotoluol und 30 ccm Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.19 wurden im Einschlussrohr zehn Stunden auf 200° erhitzt. Alles Chlornitrotoluol war in Säure übergeführt worden und beim Erkalten der Röhre auskrystallisirt.

Die so erhaltene Säure wurde mit alkoholischem Ammoniak im Einschlussrohr fünf Stunden auf 120° erwärmt. Der schwach gelb gefärbte Inhalt der Röhre gab nach dem Ansäuern mit Salpetersäure und Hinzufügen von Silbernitrat zum Filtrat keinen Niederschlag. Der Versuch wurde wiederholt und stufenweise mit dem Erhitzen bis 200° hinaufgegangen. Aber auch bei dieser Temperatur war keine Herausnahme des Chlors zu constatiren.

Dieselben Versuche wurden auch mit alkoholischem Kali angestellt, jedoch ohne dass eine Reaction eintrat.

Aus diesen Thatsachen geht hervor, dass, während gleichzeitig in Ortho- und Para-Stellung zum Halogen im Benzolkern vorhandene Nitro- und Carboxyl-Gruppen die Herausnahme des Halogens befördern, die Herausnahme nicht mehr möglich ist, sobald die eine dieser Gruppen die Meta-Stellung einnimmt.

Um meine vorige Mittheilung ³⁾ über einige Derivate der *p*-Brom-*m*-nitrobenzoësäure zu vervollständigen sei noch erwähnt, dass die



welche von Griess ⁴⁾ beim Kochen von Dinitro-*p*-uramidobenzoësäure mit Wasser und von Salkowski ⁵⁾ beim Erhitzen von Nitroanis-

¹⁾ Diese Berichte XVII, 261.

²⁾ loc. cit.

³⁾ Diese Berichte XXIII, 3450.

⁴⁾ Diese Berichte V, 855.

⁵⁾ Ann. Chem. Pharm. 173, 53.

säure mit Ammoniak erhalten worden ist, auch aus der *p*-Brom-*m*-nitrobenzoësäure durch Einwirken von alkoholischem Ammoniak zu erhalten ist.

Schon beim Zusammenbringen im Einschlussrohr begann die Reaction unter Erwärmung. Nachdem die Röhre drei Stunden auf 170° erhitzt war, zeigte der Inhalt gelbrothe Krystalle, welche im Wasser leicht löslich waren und das Ammoniaksalz der Amidosäure vorstellten. Durch Versetzen der Lösung mit Salzsäure wurde ein tiefgelber Niederschlag der freien Säure ausgeschieden, welche nach wiederholtem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol den Schmelzpunkt 283—284° hatte. Den gleichen Schmelzpunkt geben Griess und Salkowski an.

Verschiedene Versuche zeigten, dass es nicht gelingt bei einer niedrigeren Temperatur als 170° eine vollkommene Umsetzung zu erzielen.

Die Analyse ergab:

	Ber. für $C_7H_6N_2O_4$		Gefunden		
C	46.15	46.35	46.02	—	— pCt.
H	3.30	3.76	3.51	—	— »
N	15.38	—	—	14.94	15.43 »

607. B. Kühn und J. Riesenfeld: Einwirkung von Phosgen auf Benzylamin.

(Eingegangen am 26. November.)

Das Benzylisocyanat ist bisher noch nicht in reinem Zustande dargestellt worden. Die ersten Versuche zur Gewinnung desselben unternahm schon vor geraumer Zeit Letts¹⁾, welcher auf dem gewöhnlichen Wege durch Einwirkung von Silbercyanat auf Benzylchlorid fraglichen Körper zu gewinnen hoffte.

Das einzige fassbare Product war bei dieser Reaction aber nur festes Benzylcyanurat; die nebenbei erhaltene Flüssigkeit, in welcher Letts das gesuchte Benzylcyanat vermuthete, erwies sich immer chlorhaltig, weswegen wohl auch Letts bestätigende Analysen nicht anführt.

¹⁾ Letts, diese Berichte V, 90.