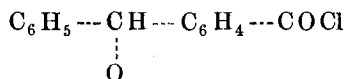


bildet, aus dem durch Austritt von 2HCl das Anthrachinon entsteht, müssen wir dahin gestellt sein lassen; möglicherweise bildet sich auch der Körper:



der aber im Moment seiner Entstehung durch ein zweites Cl Wasserstoff verliert und sofort unter Austritt von HCl Anthrachinon giebt. Jedenfalls ist die obige Bildungsweise des Anthrachinons ein weiterer Beweis für den schon mehrfach beobachteten nahen Zusammenhang des Anthracens mit dem β -Benzyltoluol.

Durch längere Einwirkung von Natriumamalgam geht die β -Benzoylbenzoëssäure, wie bereits oben erwähnt wurde, in β -Benzylbenzoëssäure über, welche durch Lösen in kohlensauern Natron, Ausfällen mit Salzsäure und Umkrystallisiren rein erhalten werden kann.

Die β -Benzylbenzoëssäure $\text{C}_6\text{H}_5 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{H}_6\text{H}_4 \text{---} \text{COOH}$ krystallisirt aus heissem, verdünnten Weingeist in feinen, glänzenden Nadeln, welche bei 114° schmelzen und in höherer Temperatur unzer setzt sublimiren. In Alkohol, in Aether und Benzol ist die Säure leicht löslich, in kaltem Wasser löst sie sich schwer, etwas leichter in heissem.

Das Bariumsalz $\text{Ba}(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2)_2 + 5\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ krystallisirt in kleinen, concentrisch gruppirten, ziemlich leicht löslichen Nadelchen.

Das Calciumsalz $\text{Ca}(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2)_2$ scheidet sich mit $2\text{H}_2\text{O}$ als flockiges Pulver beim Eindampfen seiner wässerigen Lösung ab; aus heissem verdünnten Alkohol krystallisirt es in prachtvollen, langen, glänzenden Nadeln, welche $3\frac{1}{2}$ Mol. H_2O enthalten.

Das Silbersalz bildet einen amorphen, weissen Niederschlag.

Der Methyläther $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{CH}_3$ konnte nur in Gestalt einer farblosen, dicken, in Alkohol und Aether leicht löslichen Flüssigkeit gewonnen werden.

Marburg, Chem. Inst., März 1876.

175. F. Beilstein und A. Kurbatow: Ueber Chlornitraniline.

(Eingegangen am 29. April.)

Im Jahrgang 1874, S. 1760 dieser Berichte haben wir mitgetheilt, dass beim Nitriren von *p*-Chloranilin ein bei 115° schmelzendes *o*-Nitro-*p*-Chloranilin entsteht, das man auch durch Erhitzen von nitrirtem *p*-Dichlorbenzol mit Ammoniak erhalten kann. Es giebt mit

Salpetrigäther *m*Chlornitrobenzol. In gleicher Weise haben wir *o*- und *m*Chloranilin behandelt.

Die Acetylverbindung des *o*Chloranilins, durch Kochen des Letzteren mit Eisessig bereitet, krystallisirt aus verdünnter Essigsäure in langen, breiten Nadeln, Schmelzpunkt 87—88°. Beim Eintragen desselben in ein Gemenge von Salpetersäure und Schwefelsäure entstehen zwei Nitroderivate, die wir nicht rein isolirt haben. Wir fällten die saure Lösung durch Schnee und zerlegten den Niederschlag durch Kochen mit Natron. Das im Destillate befindliche Chlornitranilin wurde wiederholt aus Ligroin krystallisirt.

*m*Nitro-*o*Chloranilin bildet gelbe, in Alkohol oder Aether sehr leicht lösliche Nadeln, Schmelzpunkt 117—118°. Das Acetylderivat, durch Erhitzen der Base mit Chloracetyl bereitet, bildet farblose Nadeln, die bei 153—154° schmelzen. Mit Alkohol und salpetriger Säure giebt die Base *p*Chlornitrobenzol und derselben kommt daher die Constitution zu $C_6H_3(NH_2)Cl(NO_2)$.

In der Mutterlauge von *m*Nitro-*o*Chloranilin war eine isomere Base enthalten, die wir nicht rein abscheiden konnten. Mit Salpetrigäther gab sie aber *m*Chlornitrobenzol und ist sie daher *p*Nitro-*o*Chloranilin $C_6H_3(NH_2)Cl(NO_2)$.

Die Acetylverbindung des *m*Chloranilins kann aus CS_2 oder C_6H_6 in grossen Krystallen erhalten werden, die bei 72.5° schmelzen. Sie ist leicht löslich in Alkohol, CS_2 oder C_6H_6 , sehr schwer in Ligroin. Auch hier entstehen durch Salpeterschwefelsäure zwei Nitroderivate, von denen aber nur eines sich mit den Wasserdämpfen verflüchtigen lässt, dies ist das

*o*Nitro-*m*Chloranilin. Es krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff, worin es sehr schwer löslich ist, in goldglänzenden, gelben Nadeln, Schmelzp. 124—125°. Das Acetylderivat schmilzt bei 115°. Genau derselbe Körper entsteht aus nitrirtem *m*Dichlorbenzol $C_6H_3Cl_2(NO_2)$ (Schmelzpunkt 33°) durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 210°. Beim Behandeln mit Salpetrigäther erhält man daraus *p*Chlornitrobenzol. Hieraus ergiebt sich für das *o*Nitro-*m*Chloranilin die Constitution $C_6H_3(NH_2)Cl(NO_2)$ und für das zugehörige Dichlornitrobenzol $C_6H_3Cl_2(NO_2)$.

Das *o*Nitro-*m*Dichlorbenzol (Schmelzpunkt 33°) giebt reducirt ein bei 72° schmelzendes Chlorphenylendiamin, aus welchem wir durch Natriumamalgam das Chlor nicht zu eliminiren vermochten. Beim Erhitzen mit Soda und schwachem Alkohol auf 290° bleibt das *o*Nitro-*m*Dichlorbenzol unverändert. Alkoholisches Kali wirkt lebhaft ein und giebt eine indifferente, in Nadeln krystallisirende und bei

62—63° schmelzende Substanz, deren Chlorgehalt zur Formel eines Chlornitrophenoläthyläthers passt $C_6H_3Cl(NO_2)OC_2H_5$.

Das nicht flüchtige *p*-Nitro-*m*-Chloranilin krystallisirt aus Benzol in gelben Blättchen, Schmelzpunkt 156—157°; das Acetylderivat schmilzt bei 141—142°. Durch Behandeln mit Salpetrigäther erhält man *o*-Chlornitrobenzol, das bei 32.5° schmilzt und bei 243° siedet.

Diese Zahl weicht erheblich von der Schmelztemperatur 15° ab, die Jungfleisch für *o*-Chlornitrobenzol angegeben hat. Offenbar ist es nicht möglich, durch Nitriren von Chlorbenzol ein völlig reines Nitroderivat zu isoliren. Um keinen Zweifel übrig zu lassen, haben wir dies $C_6H_4ClNO_2$ in *o*-Chloranilin, *o*-Chloracetanilid und Dichloranilin übergeführt. Ueberall beobachteten wir eine genaue Uebereinstimmung mit den bereits bekannten Eigenschaften der erwähnten Körper. Wir bemerken noch, dass wir die ganze Versuchsreihe zweimal wiederholt haben und durchaus dieselben Resultate erhalten haben.

Das bisher sogenannte, „flüssige“ *o*-Chlornitrobenzol ist also ein in schönen Nadeln krystallisirender, bei 32.5° schmelzender, fester Körper. Dem *p*-Nitro-*m*-Chloranilin kommt nach Obigem die Constitution $C_6H_3(NH_2)Cl(NO_2)$ zu.

Nitriertes *o*-Dichlorbenzol $C_6H_3Cl_2(NO_2)$, (Schmelzp. 43°) giebt beim Erhitzen mit Ammoniak auf 210°, ein Chlornitranilin, das bei 104—105° schmilzt, und hellgelbe, in Alkohol und CS_2 leichtlösliche Nadeln bildet. Sein Acetylderivat bildet farblose, bei 139° schmelzende Nadeln. Durch Salpetrigäther geht es in *m*-Chlornitrobenzol über. Demnach käme dem Nitro-*o*-Dichlorbenzol die Formel $C_6H_3Cl_2Cl(NO_2)$, dem Chlornitranilin die Formel $C_6H_3(NH_2)Cl(NO_2)$ zu. Doch lassen sich die Versuche auch aus den Formeln $C_6H_3Cl_2Cl(NO_2)$ und $C_6H_3(NH_2)Cl(NO_2)$ ableiten.

Zur endgültigen Entscheidung wird es genügen, das Nitro-*o*-Dichlorbenzol in Trichlorbenzol überzuführen. Nach der ersten Formel wird unsymmetrisches $C_6H_3Cl_3$ (Schmelzpunkt 16°) entstehen müssen, nach der zweiten das benachbarte, bei 53—54° schmelzende.

St. Petersburg, April 1876.