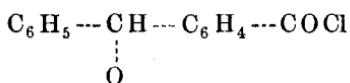


bildet, aus dem durch Austritt von 2 HCl das Anthrachinon entsteht, müssen wir dahin gestellt sein lassen; möglicherweise bildet sich auch der Körper:



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  $\beta$ -Benzyltoluol.

Durch längere Einwirkung von Natriumamalgam geht die  $\beta$ -Benzylbenzoësäure, wie bereits oben erwähnt wurde, in  $\beta$ -Benzylbenzoësäure über, welche durch Lösen in kohlensauren Natron, Ausfällen mit Salzsäure und Umkristallisiren rein erhalten werden kann.

Die  $\beta$ -Benzylbenzoësäure  $\text{C}_6\text{H}_5\text{---CH}_2\text{---H}_6\text{H}_4\text{---COOH}$  kristallisiert aus heissem, verdünnten Weingeist in feinen, glänzenden Nadeln, welche bei  $114^0$  schmelzen und in höherer Temperatur unzerstetzt 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  $\text{Ba}(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2)_2 + 5\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  kristallisiert 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 kristallisiert es in prachtvollen, langen, glänzenden Nadeln, welche  $3\frac{1}{2}$  Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  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 Nitiren von *p*Chloranilin ein bei  $115^0$  schmelzendes *o*-Nitro-*p*Chloranilin entsteht, das man auch durch Erhitzen von nitritirtem *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, krystallisiert 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 füllten die saure Lösung durch Schnee und zerlegten den Niederschlag durch Kochen mit Natron. Das im Destillate befindliche Chlornitroanilin wurde wiederholt aus Ligroin krystallisiert.

*m*Nitro-*o*Chloranilin bildet gelbe, in Alkohol oder Aether sehr leicht lösliche Nadeln, Schmelzpunkt 117—118°. Das Acetyl-derivat, 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  $C_6 H_3 (NH_2) Cl (NO_2)$ .

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  $C_6 H_3 (NH_2) Cl (NO_2)$ .

Die Acetylverbindung des *m*Chloranilins kann aus  $CS_2$  oder  $C_6 H_6$  in grossen Krystallen erhalten werden, die bei 72.5° schmelzen. Sie ist leicht löslich in Alkohol,  $CS_2$  oder  $C_6 H_6$ , 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 krystallisiert aus Schwefelkohlenstoff, worin es sehr schwer löslich ist, in goldglänzenden, gelben Nadeln, Schmelzp. 124—125°. Das Acetyl-derivat schmilzt bei 115°. Genau derselbe Körper entsteht aus nitritrem *m*Dichlorbenzol  $C_6 H_3 Cl_2 (NO_2)$  (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  $C_6 H_3 (NH_2) Cl (NO_2)$  und für das zugehörige Dichlornitrobenzol  $C_6 H_3 Cl_2 Cl NO_2$ .

Das *o*Nitro-*m*Dichlorbenzol (Schmelzpunkt 33°) giebt reducirt ein bei 72° schmelzendes Chlorphenylen-diamin, 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  $C_6 H_3 Cl (NO_2) OC_2 H_5$ .

Das nicht flüchtige *p* Nitro-*m* Chloranilin krystallisiert aus Benzol in gelben Blättchen, Schmelzpunkt 156—157°; das Acetyl-derivat schmilzt bei 141—142°. Durch Behandeln mit Salpетrigäther 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 Nitrieren von Chlorbenzol ein völlig reines Nitro-derivat zu isolieren. Um keinen Zweifel übrig zu lassen, haben wir dies  $C_6 H_4 Cl NO_2$  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  $C_6 H_3 (NH_2) Cl (NO_2)$  zu.

Nitrites *o* Dichlorbenzol  $C_6 H_3 Cl_2 (NO_2)$ , (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 Acetyl-derivat bildet farblose, bei 139° schmelzende Nadeln. Durch Salpetrigäther geht es in *m* Chlornitrobenzol über. Demnach käme dem Nitro-*o* Dichlorbenzol die Formel  $C_6 H_3 Cl_2 Cl (NO_2)$ , dem Chlornitranilin die Formel  $C_6 H_3 (NH_2) Cl_2 Cl (NO_2)$  zu. Doch lassen sich die Versuche auch aus den Formeln  $C_6 H_3 Cl_2 Cl (NO_2)$  und  $C_6 H_3 (NH_2) Cl_2 Cl (NO_2)$  ableiten.

Zur endgültigen Entscheidung wird es genügen, das Nitro-*o* Dichlorbenzol in Trichlorbenzol überzuführen. Nach der ersten Formel wird unsymmetrisches  $C_6 H_3 Cl_3$  (Schmelzpunkt 16°) entstehen müssen, nach der zweiten das benachbarte, bei 53—54° schmelzende.

St. Petersburg, April 1876.