

Wärme einiger physikalisch isomerer Körper mittelst des von Schüller und Wartha¹⁾ modificirten Bunsen'schen Eis calorimeters zu bestimmen.

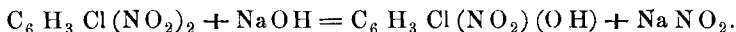
Giessen, Universitätslaboratorium, d. 16. Mai 1876.

207. Aug. Laubenheimer: Ueber einige Derivate des Nitro-*m*-Chlornitrobenzols.

(Eingegangen am 22. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

1) Verhalten des Nitro-*m*-Chlornitrobenzols gegen Natronlauge.

Beim Kochen des in vorstehender Abhandlung näher beschriebenen Nitro-*m*-Chlornitrobenzols mit Natronlauge entsteht neben salpetrigsaurem Natrium als Hauptprodukt der Reaction ein Chlornitrophenol²⁾:



Ob hierbei ein directer Austausch zwischen der einen Nitrogruppe und dem Hydroxyl stattfindet, oder ob hierbei eine ähnliche Atomverschiebung eintritt, wie sie v. Richter³⁾ bei Einwirkung von Cyankalium auf halogensubstituirte Nitroderivate beobachtete, müssen spätere Versuche lehren⁴⁾.

Kocht man je 10 Grm. Nitro-*m*-Chlornitrobenzol mit 400 CC. wässriger Natronlauge vom spec. Gew. 1.13⁵⁾ am Rückflusskühler etwa 2—3 Stunden lang, so erhält man eine dunkle Lösung, die in dünner Schicht die Farbe des sauren chromsauren Kaliums besitzt. Während des Kochens entwickelt sich etwas Ammoniak. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich Chlornitrophenolnatrium zusammen mit einem anderen, weiter unten beschriebenen gelben Körper aus, den man durch Schütteln der von der Mutterlauge getrennten Krystallmasse mit Aether entfernt. Trägt man darauf das Natriumsalz wieder in die Mutterlauge ein und säuert mit Schwefelsäure an, so entwickelt sich reichlich salpetrige Säure und bei nachheriger Destillation mit Wasserdämpfen geht das Phenol über, welches sofort krystallinisch

¹⁾ Diese Berichte VIII, 1011.

²⁾ Vgl. meine erste Notiz: Diese Berichte VIII, 1623.

³⁾ Diese Berichte VIII, 1418.

⁴⁾ Diese Frage wird sich leicht entscheiden lassen. Ein vorwiegend aus Orthodinitrobenzol bestehendes, aber auch noch Paradinitrobenzol enthaltendes Präparat löste sich beim Kochen mit Natronlauge theilweise unter Bildung eines Nitrophenols auf. Entsteht hierbei das dem betreffenden Dinitrobenzol entsprechende Nitrophenol, so ist der normale Verlauf der Reaction bewiesen. Ich behalte mir vor, hierüber später zu berichten.

⁵⁾ Die angewandte Natronlauge war frei von salpetriger Säure.

erstarrt. Das überstehende wässrige Destillat enthält Blausäure¹⁾; die Menge derselben beträgt etwa 1 pCt. des angewandten Nitro-*m*-Chlornitrobenzols. Im Rückstand hinterbleibt ein Harz, welches sich in Natronlauge mit rothbrauner Farbe löst und aus dieser Lösung durch Säuren wieder als amorpher, brauner Niederschlag gefällt wird. Die Ausbeute an Chlornitrophenol beträgt etwa 30 pCt. vom angewandten Nitro-*m*-Chlornitrobenzol. Man reinigt es durch Ueberführen in das Natriumsalz, 4maliges Umkrystallisiren desselben aus Wasser, Zersetzen mit Schwefelsäure und Destillation mit Wasserdämpfen.

Dieses Chlornitrophenol $C_6H_3Cl(NO_2)(OH)$ krystallisirt aus Wasser in feinen, citronengelben Prismen. In Wasser ist es schwer, in Alkohol, Eisessig und Aether leicht löslich. Es riecht dem mit Wasserdämpfen flüchtigen Nitrophenol ähnlich und sublimirt schon bei niederer Temperatur in feinen, langen, glänzenden Nadeln. Die Analyse ergab:

	Berechnet.	Gefunden.
Chlor	20.46	20.67
Stickstoff	8.07	8.13.

Es existirt in 2 physikalisch isomeren Modificationen. Vollkommen reines gepulvertes Chlornitrophenol, welches 5 Wochen lang über Chlorcalcium gelegen hatte, schmolz bei $38^{0.9\ 2)}$. Schmilzt man im Capillarrohr etwas von dieser bei $38^{0.9}$ schmelzenden Modification, kühlt das Röhrchen darauf mit Wasser ab und erhitzt wieder, so schmilzt die erstarrte Substanz schon bei $32^{0.7}$. Als ich dieselben bei diesem Versuche benutzten Röhrchen nach 4 Tagen wieder erhitze, schmolzen nur einige kleine Partikelchen bei $32^{0.7}$, die Hauptmenge zeigte dagegen den Schmelzp. $38^{0.9}$; es war also die labile Modification wieder in die stabile übergegangen.

Das Natriumsalz $C_6H_3Cl(NO_2)(ONa)$ krystallisirt in reinem Zustande aus Wasser in concentrisch gruppirten, bis zu 4^{mm} langen, scharlachrothen, glänzenden, flachen Prismen. Das zwischen Papier abgepresste Salz ist wasserfrei. In kaltem Wasser löst es sich ziemlich schwer, leichter in heissem. Es löst sich auch in Alkohol und krystallisirt daraus in Nadelchen. Die Analyse ergab:

	Berechnet.	Gefunden.		
Natrium	11.76	11.74	11.73	11.74

Das Kaliumsalz bildet scharlachrothe Nadeln, welche in Wasser ziemlich leicht löslich sind.

Das Bariumsalz $(C_6H_3Cl(NO_2)O)_2Ba + H_2O$ bildet feine, glänzende, scharlachrothe Nadelchen. Es ist in Wasser schwer löslich.

¹⁾ Diese Berichte V, 408.

²⁾ Es war aus dem viermal umkrystallisirten, reinen Natriumsalz abgeschieden. Das aus der Mutterlauge dieses Salzes abgeschiedene Chlornitrophenol besass genau denselben Schmelzpunkt.

Der Krystallwassergehalt konnte nicht durch Erhitzen im Luftbade (140°) bestimmt werden, da dabei auch Phenol entwich. Er wurde aus dem Ergebniss der Bariumbestimmung berechnet:

	Berechnet.	Gefunden.	
Barium	27.40	27.33	27.41.

Das Salz $(C_6 H_3 Cl (NO_2) O)_2 Ba + 2H_2 O$ würde dagegen 26.44 pCt. Ba enthalten.

Das Calciumsalz krystallisirt aus der heissen, wässrigen Lösung in canariengelben, concentrisch gruppirten Nadelchen. Es ist in Wasser schwer löslich.

Das Bleisalz ist ein in Wasser sehr schwer löslicher, aus kleinen Nadelchen bestehender, orange gelber Niederschlag.

Das Silbersalz $C_6 H_3 Cl (NO_2) (OAg)$ bildet sehr kleine, zinn-oberrothe Nadelchen. Es ist in Wasser sehr schwer löslich. Beim Reiben wird es stark elektrisch.

	Berechnet.	Gefunden.
Silber	38.50	38.68.

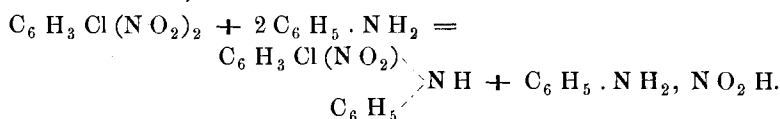
Es wurde schon oben ein Körper erwähnt, der sich beim Kochen von Nitro-*m*-Chlornitrobenzol mit Natronlauge neben Chlornitrophenol bildet. Er scheidet sich beim Erkalten mit dem Natriumsalz aus und lässt sich von diesem durch Aether trennen. Durch Umkrystallisiren des beim Abdestilliren des Aethers hinterbleibenden Rückstandes aus Wasser erhält man ihn in kleinen, concentrisch gruppirten, gelben, glänzenden zarten flachen Nadeln, die einen ins Grüne spielenden Reflex besitzen. Die zwischen Papier gepresste Masse sieht wie Goldblatt aus. Er schmilzt bei 120° , erstarrt beim Erkalten krystallinisch und lässt sich leicht sublimiren. Er schmilzt nicht unter kochendem Wasser und ist mit Wasserdämpfen etwas flüchtig. In kaltem Wasser löst er sich ziemlich schwer, leichter in heissem, leicht in Alkohol, sehr leicht in Aether. Die gelbe wässrige Lösung reagirt neutral verändert sich nicht beim Kochen und färbt die Haut nicht. In kalter Schwefelsäure löst sich der Körper mit mahagonibrauner Farbe; diese Lösung erstarrt bei mehrwöchentlichem Stehen nicht und giebt mit Wasser einen gelben Niederschlag von unveränderter Substanz. Leider erhielt ich von diesem Körper zu wenig, um eine vollständige Analyse damit ausführen zu können. Einer Chlorbestimmung nach, welche allerdings nur mit einer sehr geringen Menge ausgeführt wurde (0.0620 Grm. Substanz gaben genau so viel Chlorsilber), enthält er 24.7 pCt. Chlor. Er scheint danach Monochlorchinon $C_6 H_3 Cl O_2$ zu sein, für welches sich 24.8 pCt. Chlor berechnet. Allerdings stimmen die Eigenschaften desselben in wesentlichen Punkten nicht mit denen überein, welche Städeler¹⁾ dem Monochlorchinon zuschreibt;

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 66, 241.

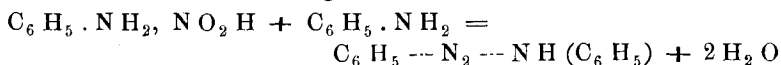
allein es ist darauf wenig Werth zu legen, da es sehr zweifelhaft ist, ob Städeler überhaupt Monochlorchinon unter Händen gehabt hat. Beim Kochen des oben erwähnten Chlornitrophenols mit überschüssiger Natronlauge bildet sich der Körper nicht. Da das bei diesen Versuchen angewandte Nitro-*m*-Chlornitrobenzol wohl noch kleine Mengen des in vorstehender Abhandlung erwähnten öligen Körpers enthielt, so ist es nicht unmöglich, dass das muthmaassliche Monochlorchinon aus diesem Oel entstand. Jedenfalls werde ich diesen Körper noch in grösserer Menge darstellen und weiter untersuchen.

2) Verhalten des Nitro-*m*-Chlornitrobenzols gegen Anilin.

Das Nitro-*m*-Chlornitrobenzol reagirt mit Anilin schon in der Kälte, wobei zunächst Chlornitrodiphenylamin und salpetrigsaures Anilin entsteht¹⁾:



Das gebildete salpetrigsaure Anilin wirkt dann auf ein weiteres Molekül Anilin unter Bildung von Diazoamidobenzol²⁾ ein:



und letzteres geht darauf unter molekularer Umlagerung bei nachheriger Behandlung des Produktes mit Salzsäure in Amidoazobenzol $\text{C}_6\text{H}_5\text{---N}_2\text{---C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)$ ³⁾ über.

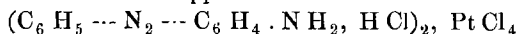
Uebergiesst man 57 Grm. Nitro-*m*-Chlornitrobenzol (1 Mol.) mit 80 Grm. Anilin (3 Mol.), so färbt sich das Anilin sofort roth; nach einigen Stunden ist alles gelöst, es scheiden sich Wassertropfen aus und nach etwa 4 Tagen erstarrt das Gemisch zu einem Krystallbrei, der nach 14 Tagen fast vollständig hart geworden ist. Das Produkt wird mit etwas Alkohol zerrieben (von Wasser wird es schwierig benetzt) und darauf einmal mit kalter verdünnter Salzsäure ausgezogen. Dieser erste Auszug entwickelt in der Kälte langsam, rascher beim Erhitzen unter Abscheidung dunkler Produkte Stickstoff. Er enthält neben salzsaurem Amidoazobenzol Anilin und nach einiger Zeit auch Phenol. Der bei einmaliger Behandlung mit verdünnter Salzsäure ungelöst gebliebene Rückstand ist ein Gemenge von Chlornitrodiphenylamin und salzsaurem Amidoazobenzol. Man kocht denselben mehrmals mit verdünnter Salzsäure aus, wobei das Chlornitrodiphenylamin ungelöst bleibt, während das salzsaure Amidoazobenzol in Lösung

¹⁾ Austen erwähnt im letzten Hefte dieser Berichte S. 622 ein ähnliches Verhalten des Dinitroparadibrombenzols gegen Ammoniak.

²⁾ Griess, Ann. Chem. Pharm. 121, 257; Jahresber. f. 1862, 338.

³⁾ Kekulé, Zeitschr. Chem. 1866, 689; Jahresber. f. 1866, 467.

geht und beim Erkalten der rothen filtrirten Flüssigkeit in kleinen, stahlblau glänzenden Nadelchen auskrystallisirt. Ein Theil des letzteren wurde in das Platindoppelsalz



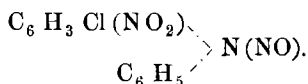
übergeführt, welches beim Glühen 24.0 pCt. Platin hinterliess (ber. 24.4 pCt.).

Das vom salzsauren Amidoazobenzol befreite Chlornitrodiphenylamin ist nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol rein. Die Analyse ergab:

Berechnet.			Gefunden.			
			I.	II.	III.	IV.
C ₁₂	144	57.94	57.80	—	—	—
H ₉	9	3.62	3.16	—	—	—
Cl	35.5	14.28	—	14.31	14.40	—
N ₂	28	11.26	—	—	—	11.48
O ₂	32	12.90	—	—	—	—
	<u>248.5</u>					

Es krystallisirt aus Alkohol in langen glänzenden alizarinrothen Nadeln. Schmelzp. 108.5° (nicht corr.). Es löst sich schwer in kaltem Alkohol, viel leichter in heissem. Es ist in Aether, Schwefelkohlenstoff und Eisessig löslich; in der Kälte jedoch ziemlich schwer. In Wasser ist es unlöslich. Mit Säuren verbindet es sich nicht.

Löst man eine Spur Chlornitrodiphenylamin in käuflicher salpetrigsäurehaltiger Schwefelsäure und fügt darauf etwas Wasser zu, so erhält man eine prachtvoll rothviolett gefärbte Flüssigkeit. Es zeigt sich also hier eine ähnliche Farbenerscheinung, wie beim Diphenylamin¹⁾ und wird dieselbe veranlasst durch einen dem Diphenylnitrosamin von Witt²⁾ analogen Körper. Uebergiesst man Chlornitrodiphenylamin mit soviel Eisessig, dass ein dünner Brei entsteht, trägt darauf salpetrigsaures Kalium ein, bis alles gelöst und die Flüssigkeit gelb geworden ist, und giesst darauf in Wasser, so erhält man einen beim Umrühren sich rasch absetzenden gelblichen Niederschlag von Chlornitrodiphenylnitrosamin



Die Ausbeute ist vortrefflich. Es ist in Wasser unlöslich, löst sich ziemlich schwer in kaltem Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Aether, leichter in Benzol. Aus der alkoholischen Lösung krystallisirt es in gelben sechsseitigen Blättchen, aus Benzol in flachen Nadeln. Schmelzpunkt 110.5° (nicht corr.). Eine Stickstoffbestimmung ergab:

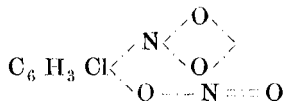
	Berechnet.	Gefunden.
Stickstoff	15.12	15.29.

¹⁾ Diese Berichte V, 284.

²⁾ Diese Berichte VIII, 855.

3) Verhalten des Nitro-*m*-Chlornitrobenzols gegen Zinn und Salzsäure.

Da der in Obigem als Nitro-*m*-Chlornitrobenzol bezeichnete Körper mit Natronlauge und Anilin wie ein Salpetrigsäureäther



reagirt, so war es von Interesse, sein Verhalten gegen Zinn und Salzsäure kennen zu lernen. War der Körper ein Salpetrigsäureäther, so musste bei dieser Reaction Chloramidophenol $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}(\text{NH}_2)(\text{OH})$ gebildet werden, war er jedoch ein wahres Dinitroderivat, so musste Chlorphenylendiamin $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}(\text{NH}_2)_2$ entstehen.

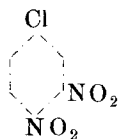
Da das Nitro-*m*-Chlornitrobenzol beim Kochen mit Zinn und Salzsäure heftig reagirt, wurde es mit concentrirter Salzsäure übergossen und unter Erwärmen auf dem Wasserbade so lange Zinn nach und nach eingetragen, bis die Anfangs grünschwarz gewordene Flüssigkeit wieder hell geworden war. Nach Entfernung des Zinns mit Schwefelwasserstoff wurde die mit Aetznatron übersättigte Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt. Dieser hinterliess beim Abdestilliren ein Oel, das beim Erkalten sofort erstarrte. Durch zweimaliges Umkrystallisiren des Rückstandes aus Wasser unter Zuhilfenahme von Thierkohle erhält man die Base vollkommen rein. Wie die Stickstoffbestimmung zeigte war sie Chlorphenylendiamin:

	Berechnet.	Gefunden.	
Stickstoff	19.65	19.71	19.99.

Das Chlorphenylendiamin krystallisirt aus Wasser in rautenförmigen kleinen farblosen Blättchen, schmilzt bei 72° , löst sich ziemlich schwer in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Mit Wasserdämpfen ist es etwas flüchtig. Die concentrirte wässrige Lösung giebt mit salpetersaurem Silber einen weissen käsigen Niederschlag, der unter Rothfärbung der Flüssigkeit im Sonnenlicht rasch dunkelt; beim Kochen erhält man sofort unter Abscheidung von Silber eine intensiv roth gefärbte Flüssigkeit. Die wässrige Lösung der Base giebt mit Quecksilberchlorid einen weissen, mit Kupfervitriol einen aus hellblau-violetten Nadelchen bestehenden Niederschlag. Diese Metallverbindungen lösen sich sofort auf Zusatz einer Säure. Die Salze des Chlorphenylendiamins sind in Wasser leicht löslich; sie färben sich an der Luft roth. Versetzt man die Lösung des salzsauren Salzes mit Eisenchlorid, so entsteht eine intensiv roth gefärbte Flüssigkeit und ein amorpher dunkel braunrother Niederschlag.

Um Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Constitution des Nitro-*m*-Chlornitrobenzols zu gewinnen, habe ich versucht durch Behandlung des Chlorphenylendiamins mit Natriumamalgam das diesem zu Grunde

liegende Phenylendiamin darzustellen. Es ist jedoch die Einwirkung des Natriumamalgams eine sehr träge und habe ich mein Ziel noch nicht erreichen können. Bedenkt man, dass das Orthophenylendiamin gegen Eisenchlorid dasselbe Verhalten zeigt wie das Chlorphenylendiamin, dass das Nitro-*m*-Chlornitrobenzol durch Nitriren von Metachlornitrobenzol dargestellt wurde, dass ferner ein unverkennbares Bestreben zur Bildung von 1, 3, 4 Derivaten¹⁾ vorhanden ist, so erscheint es nicht unwahrscheinlich, dass dem Nitro-*m*-Chlornitrobenzol die Formel:



zukommt.

Das Nitrometachlornitrobenzol reagirt auch mit anderen aromatischen Aminen, mit Aminen der Fettreihe und Amiden (Harnstoff). Uebergiesst man es mit Isocyansäureäther (aus cyansaurem Kalium und äthylschwefelsaurem Natrium) in der Kälte, so erstarrt das Gemisch nach kurzer Zeit zu einer aus glänzenden gelben Nadeln bestehenden Krystallmasse.

Ich setze die Untersuchung dieser Körper fort.

Giessen, Universitätslaboratorium, den 16. Mai 1876.

208. H. Hübner: Mittheilungen aus dem Göttinger Universitätslaboratorium.

(Eingegangen am 17. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

1) Metanitrobenzanilid aus Benzanilid. Von L. Mears.

Es ist früher im hiesigen Laboratorium nachgewiesen worden, dass bei der Nitrirung von Benzanilid Para- und Orthonitrobenzanilid entstehen, es hat sich jetzt gezeigt, dass neben diesen Verbindungen auch das Metanitrobenzanilid sich bildet.

Zieht man das nitrirte, trockne Benzanilid anhaltend mit kaltem Chloroform aus, oder erwärmt man es mit demselben, so löst das Chloroform das Ortho- und Metanitrobenzanilid auf, während das Paranitrobenzanilid zurückbleibt. Wird die Lösung der Anilide in Chloroform dann eingetrocknet und der Rückstand mit kochendem Alkohol aufgenommen, so krystallisiren aus diesem zunächst die gelben breiten Nadelfächer des Metanitrobenzanilids, welches umkrystallisirt den unveränderlichen Schmelzpunkt von 144° zeigt. Dies Anilid ist

¹⁾ Wroblevsky: diese Berichte VII, 1060.