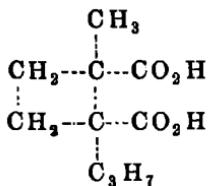


die Grenze erst nach 600 Stunden erreicht wird. Wegen Nicht-homogenität des isobutylcamphersauren Systems ist die erhaltene Grenze (78.43 pCt.) nicht die wahre. Gewöhnlich wird Camphersäure als secundär-tertiäre Säure angesehen, wie gesagt, zeigt sie aber die Merkmale einer tertiären Säure. Vielleicht könnte man ihr eher die Ballo'sche Formel



geben (diese Berichte XIV, 337).

Auch für die Constitution der Hydrophthalsäure gibt deren Aetherifizirung einige Andeutungen. Die Anfangsgeschwindigkeit wurde = 21.86 und die Grenze = 73.44. gefunden. Die Hydrophthalsäure ist, der Geschwindigkeit nach zu schliessen, keine tertiäre Säure mehr, wie die Phtalsäure, sondern sie ist wahrscheinlich eine secundäre Säure, was auch das rasche Eintreten des Grenzzustandes (240 Stunden) anzeigt. Bei der Reduktion der Phtalsäure haben sich somit die beiden Wasserstoffatome an die carboxylierten Kohlenstoffatome angelagert.

Petersburg,  $\frac{2}{16}$ . November 1881.

---

**487. Willgerodt: Ueber die Einwirkung einatomiger Alkohole und Kaliumhydroxyd auf Paranitrochlorbenzol: Darstellung der entsprechenden Paranitrophenoläther.**

(Eingegangen am 29. November; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

**I. Behandlung des Paranitrochlorbenzols mit Methylalkohol und festem Kaliumhydroxyd: Darstellung des Paranitroanisols  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{OCH}_3$ .**

Nitroanisol wurde bereits im Jahre 1850 von Cahours<sup>1)</sup> durch Nitiren des Anisols gewonnen; aber erst später erkannte Heinrich Brunck<sup>2)</sup>, dass dasselbe kein einheitliches Produkt, sondern das Gemisch zweier Anisole ist; er wusste beide durch Abkühlung auf 0° zu trennen, da bei dieser Temperatur das bei 48° schmelzende Isoproduct (Paranitroanisol) auskrystallisiert, während das andere flüssig bleibt. — Den Beweis für die Richtigkeit seiner Arbeit führte Brunck

---

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 74, 299.

<sup>2)</sup> Zeitschrift für Chemie 1867, 202.

dann weiter dadurch, dass er beide Körper durch Einwirkung von Jodmethyl auf Mononitrophenolsilber (Orthoverbindung), sowie auf Isonitrophenolsilber (Paraverbindung) darstellte. Brunck giebt den Schmelzpunkt des Paranitrophenols als bei  $48^{\circ}$  liegend an.

Mir ist es jetzt nun auch gelungen, den Paranitrophenylmethyläther dadurch zu erzeugen, dass ich Paranitrochlorbenzol und Kaliumhydroxyd in molekularem Verhältniss mit einem grossen Ueberschuss von Holzgeist in Röhren einschloss und rasch erhielt. 1 g Nitrochlorbenzol erfordert gegen 0.35 g Kaliumhydroxyd.

Für gewöhnlich wurden von mir die gegen 1 Fuss langen Glassröhren mit 2 g Paranitrochlorbenzol und 0.7 g festem, gepulverten Kalihydrat beschickt und bis zur Hälfte mit Methylalkohol angefüllt. Bei solcher Beschickung der Röhren werden die Stückchen des Kalihydrates wohl roth gefärbt, es tritt aber sonst bei gewöhnlicher Temperatur keine wahrnehmbare Reaktion auf. — Die geschlossenen Röhren werden nun sofort in den bereits geheizten Explosionsöfen hineingeschoben, oder derselbe wird, wenn man dieselben kalt eingelegt hat, rasch auf  $150^{\circ}$  bis  $200^{\circ}$  erhitzt und auf dieser Temperatur während einiger Stunden belassen.

Der Röhreninhalt erscheint nach Vollendung der Reaktion und nach dem Erkalten immer krystallinisch und ist stets sehr dunkel gefärbt.

Zur Wiedergewinnung des überschüssigen Methylalkohols, sowie zur Reinigung der erhaltenen festen organischen Substanz und zum Nachweis des abgespaltenen Chlors spült man den Röhreninhalt mit Methylalkohol in einen Kolben, destillirt den Alkohol im Wasserbade ab und laugt den Rückstand mit Wasser aus. Das wässrige Filtrat ist gelb gefärbt und liefert, mit Salpetersäure angesäuert, einen geringen, gelben Niederschlag, den ich bis jetzt nicht untersucht habe; mit Silbernitrat liefert die salpetersaure Lösung eine sehr starke Fällung von Chlorsilber, so dass man aus dieser Reaktion schon ersehen kann, dass die Umsetzung des Nitrochlorbenzols im erwünschten Sinne erfolgt ist.

Die in Wasser unlösliche, krystallinische, aber noch sehr unreine organische Substanz löst man zu ihrer Reinigung in Aethylalkohol auf, filtrirt und versetzt das Filtrat bis zur starken milchigen Trübung mit Wasser; auf diese Weise gewinnt man nach einigem Stehen der Lösung gelbgefärbierte, nadelförmige Krystalle, deren Schmelzpunkt variabel ist. Krystalle, aus verschiedenen Röhren gewonnen, lieferten Schmelzpunkte von  $39^{\circ}$  bis  $48^{\circ}$ ; sie repräsentieren das noch verunreinigte Paranitroanisol, was durch die Verbrennung einer bei  $43^{\circ}$  schmelzenden Substanz bewiesen wurde; dieselbe lieferte nämlich 3 pCt. Kohlenstoff zu wenig. Es wurde dadurch sehr wahrscheinlich, dass dem Aether noch unzersetztes Nitrochlorbenzol anhing, wovon

es zu befreien war. — Zur Reinigung wurden die verschieden schmelzenden Massen in einen Kolben gefüllt, mit Wasser übergossen und mit Wasserdämpfen zu destilliren gesucht. Bei beginnendem Kochen des Wassers geht sofort eine weisse, krystallinische Verbindung über. Nachdem ungefähr die Hälfte der organischen Substanz über destillirt war, wurde eine zweite Vorlage gegeben. Das Destillat der ersten Auffangeröhre wurde in Alkohol gelöst und zur Krystallisation hingestellt; es schieden sich bald sehr lange Nadeln aus, die die Form und den Schmelzpunkt ( $83^0$ ) des Nitrochlorbenzols zeigten. Die mit Wasser versetzten Mutterlaugen schieden unreines Nitroanisol vom Schmelzpunkt  $40^0$  ab.

Das in der zweiten Vorlage aufgefangene, weissgelbe Produkt wurde ebenfalls in Alkohol gelöst und zur Krystallisation hingestellt. Aus der Lösung wurden keine nadelförmigen Krystalle mehr erhalten, sondern lange, dünne, wasserhelle Prismen, deren Schmelzpunkt constant bei  $52^0$  liegt.

Dass dieser bei  $52^0$  schmelzende Körper reines Paranitroanisol ist, habe ich durch folgende Analyse bewiesen:

0.5464 g Substanz lieferten bei der Verbrennung:

$$\text{CO}_2 = 1.0938 \text{ g} = \text{C } 0.2983 = \text{C pCt. } 54.6$$

$$\text{H}_2\text{O} = 0.2315 \text{ g} = \text{H } 0.02572 = \text{H pCt. } 4.7.$$

	Gefunden	Berechnet
C	54.6	54.9 pCt.
H	4.7	4.6 -

Um einen Ueberschuss von Nitrochlorbenzol zu vermeiden, wurden bei weiteren Versuchen die Röhren mit einem kleinen Ueberschuss von Kalhydrat beschickt; es wurden auf 5 g der Nitrochlorverbindung 2 g Kaliumhydroxyd in den Explosionsofen gelegt und rasch erhitzt. Nach Oeffnung der Röhren wurde der Inhalt derselben mit heissem Aethylalkohol aufzunehmen gesucht; es ergab sich jedoch, dass sich in kleinen Mengen ein Körper gebildet hatte, der in Alkohol schwierig löslich war. Da sich das Anisol in den ersten Alkoholauszügen befinden musste, so wurden dieselben mit Wasser versetzt und die gefällte Masse mit Wasserdämpfen destillirt. Das in Alkohol gelöste Uebergangsprodukt krystallisierte wie das Paranitroanisol und zeigte sofort den Schmelzpunkt  $52^0$ . Es wurde also in der That kein verunreinigendes Nitrochlorbenzol mehr wahrgenommen; die wässrige Lösung aber war gelber als die bei früheren Versuchen; es dürfte also wohl ein Theil des Anisols verseift worden sein durch das überschüssige Kaliumhydroxyd.

Der beim Behandeln des Röhreninhaltes mit Alkohol verbleibende schwer lösliche Rückstand, sowie derjenige Körper, der sich nicht mit Wasserdämpfen destilliren liess, wurde in kochendem Eisessig gelöst.

Aus der gelben Lösung krystallisierten lange, goldgelbe Nadeln, deren Schmelzpunkt gegen  $185^{\circ}$  liegt; es ist das bereits bekannte Dichlor-azobenzol.

Wenngleich die Ausbeute an Paranitroanisol nach der von mir aufgefundenen Darstellungsmethode gerade nicht als eine glänzende bezeichnet werden kann, so ist diese Methode doch immerhin aus dem Grunde sehr beachtenswert, weil sich Paranitrochlorbenzol mit Leichtigkeit aus Benzol erhalten und auf diesen Körper verarbeiten lässt.

Da sich Paranitroanisol in den zugeschmolzenen Röhren nur mit sehr geringen Mengen von Nebenprodukten bildet, so war der Schluss wohl gerechtfertigt, dass sich dasselbe auch möglicher Weise schon durch Kochen einer Lösung von Nitrochlorbenzol in Methylalkohol, versetzt mit Kaliumhydroxyd, bilden lasse. Bei der Ausführung des Versuches wurde der mit den in Rede stehenden Substanzen beschickte Kolben in einem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Beim Kochen färbte sich die methylalkoholische Lösung sehr bald dunkel. Nach zweistündigem Erhitzen wurde der Versuch beendigt, der Alkohol abdestillirt und die rückständige Masse sofort mit Wasserdämpfen zu destilliren gesucht. Die Uebergangsprodukte wurden nach und nach in verschiedenen Vorlagen aufgefangen. Die erste Fraktion bestand aus einem dunklen Oel, aus demselben schieden sich nach ungefähr einer Woche Krystalle ab, die, aus Alkohol krystallisiert, einen Schmelzpunkt von  $83^{\circ}$  zeigten, also unzersetztes Paranitrochlorbenzol waren. Das von den Krystallen abgegossene Oel wurde nach monatelangem Stehen nicht vollständig fest; es schieden sich aber während dieser langen Zeit längere und kürzere säulenförmige Krystalle ab, die denen des Nitroanisols ähnlich waren; dieselben wurden zwischen Fliesspapier abgepresst, in Alkohol gelöst und krystallisiert gelassen. Der Schmelzpunkt der zwischen Fliesspapier getrockneten Substanz lag bei  $45^{\circ}$ . Das zuerst mit Wasserdämpfen übergehende, dunkle, stark und unangenehm nach Heu riechende Oel ist somit weiter nichts als ein Gemisch von Paranitrochlorbenzol und Paranitroanisol. Die zweite und dritte Fraktion waren fest, dieselben bestanden ebenfalls aus Gemischen der beiden Körper; der Aether war hier aber nur in ganz unbedeutenden Mengen vorhanden. — Hieraus geht hervor, dass die Umsetzung des Nitrochlorbenzols durch Kochen mit Methylalkohol in Gegenwart von Kaliumhydroxyd nur langsam vor sich geht; dass aber eine Umsetzung stattfindet, wurde weiter noch durch die Anwesenheit von Chlorkalium in der wässrigen Lösung bewiesen.

Nach Beendigung der Destillation mit Wasserdämpfen hinterblieb in dem Kolben vorzüglich an den Wänden ein braungelber Körper; derselbe wurde in Eisessig gelöst, woraus er in gelben Nadeln anschoss, deren Schmelzpunkt gegen  $156^{\circ}$  liegt; es ist somit Dichlor-azoxybenzol.

Durch den letzten Versuch ist somit dargethan, dass das Nitroanisol auch schon durch Kochen der zu seiner Bildung nöthigen Substanzen in offenen Gefässen erhalten werden kann, und dass sich bei der niedrigen Temperatur, nämlich beim Siedepunkte des Methylalkohols, besonders auch Dichlorazoxybenzol bildet.

## II. Behandlung des Paranitrochlorbenzols mit Aethylalkohol und Kaliumhydroxyd: Darstellung des Paranitrophenetols und des Dichlorazobenzols.

Acht Jahre nach der Darstellung des Nitroanisols durch Cahours gewann Fritsche<sup>1)</sup> zwei Nitrophenetole dadurch, dass er Phenol nitrierte [das Nitrationsgemisch des Phenols mit Wasser der Destillation unterworfen, lieferte die mit Wasserdämpfen flüchtige Nitrophensäure (Orthonitrophenol) und die im Kolben restirende, nichtflüchtige Isoneitrophensäure (Paranitrophenol)], die getrennten Nitrophenole in die Silbersalze überführte und diese mit Jodäthyl umsetzte.

Das von Fritsche erhaltene Paranitrophenetol zeigte einen Schmelzpunkt von 57—58°.

Die Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Paranitrochlorbenzol wurde bereits studirt von Heumann<sup>2)</sup>, sowie von Laubenthaler und Will<sup>3)</sup>; diese Forscher stellten ihre Versuche in offenen Gefässen an und erhielten Dichlorazoxybenzol.

Ich<sup>4)</sup> begann im Jahre 1879 damit, das Paranitrochlorbenzol mit Aethylalkohol und Kaliumhydroxyd in zugeschmolzenen Röhren zu behandeln und fand damals schon, dass sich bei einer Temperatur von 100—130°, vorzüglich dann, wenn der Röhreninhalt verdünnt ist, neben dem bei 156° schmelzenden Dichlorazoxybenzol noch ein Körper von weit niedrigerem Schmelzpunkte bildet, derselbe ist, wie später festgestellt wurde, das Nitrophenetol.

Durch viele Versuche, die ich in diesem Jahre ausgeführt habe, hat sich gezeigt, dass die Ausbeute an Paranitrophenetol nach der gegebenen Darstellungsmethode immer eine sehr geringe ist, und dass sie sich zur Herstellung grösserer Quantitäten des Aethers durchaus nicht eignet.

Man nimmt auch hier wiederum auf 1 g Nitrochlorbenzol 0.35 g Kaliumhydroxyd, löst letzteres in wenig Wasser und Alkohol und füllt darauf die Röhre bis zur Hälfte mit 90- bis 96-procentigem Alkohol, schmilzt sie zu und legt sie sofort in den auf 100 bis 200° erhitzen Ofen. Nach einigen Stunden ist die Reaktion vollständig beendigt. Erhitzt

<sup>1)</sup> Jahresberichte 1858, 407.

<sup>2)</sup> Diese Berichte V, 910.

<sup>3)</sup> Diese Berichte VIII, 1626.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XII, 767.

man die Röhren auf 150 bis 200°, so ist der Inhalt derselben fast schwarz gefärbt und zu einer schuppigen Krystallmasse erstarrt. Verjagt man von dem erhaltenen Röhreninhalt den Alkohol und laugt den Rückstand mit heissem Wasser aus, so liefert dasselbe, mit Salpetersäure angesäuert, durch Versetzen mit Höllensteinslösung einen starken Niederschlag von Chlorsilber. — Kocht man den in Wasser unlöslichen Rückstand mit Alkohol aus, so wird der Paranitrophenyläthyläther in Lösung gebracht; aus derselben scheidet sich beim Erkalten ein schwer löslicher Körper ab; man filtrirt die Mutterlaugen, die den Aether enthalten, davon ab und fällt denselben mit Wasser aus; darauf bringt man das Nitrophenetol in einen Destillirkolben, fügt Wasser hinzu und erhitzt. Mit den Wasserdämpfen geht nun der Aether meist als schmutziggelbe Masse über, die durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol, mit Wasser versetzt, vollständig rein weiss erhalten werden kann. — Das so dargestellte und gereinigte Paranitrophenetol krystallisiert in Form der bekannten, charakteristischen, dicken, kurzen Prismen und hat einen Schmelzpunkt von 59°.

Der beim Kochen des festen Röhreninhaltes mit Alkohol hinterbleibende Rückstand, sowie auch diejenige Masse, die sich beim Erkalten des Alkohols sofort ausscheidet, besteht aus Dichlorazobenzol,  $\text{ClH}_4\text{C}_6\text{.N} \equiv \text{N.C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ ; dasselbe ist das Hauptprodukt bei der beschriebenen Reaktion. Die Entstehung des Dichlorazobenzols ist hier leicht zu erklären. Bei der im Anfange stattfindenden Erwärmung der Röhre bildet sich zunächst das Dichlorazoxybenzol, das dann bei einer Temperatur von gegen 200° weiter zu Dichlorazobenzol reduziert wird.

Löst man den fast schwarz erscheinenden, mit Alkohol ausgekochten Rückstand in kochendem Eisessig, so hinterbleibt ein geringer, schwarzer, wohl aus Kohle bestehender Rückstand; aus dem gelben Filtrat aber scheiden sich beim Erkalten sehr schöne, lange, breite, goldgelbe Nadeln von Dichlorazobenzol aus, deren Schmelzpunkt bei 185° nach meinem Normalthermometer liegt; nur ein noch nicht vollständig gereinigtes Produkt schmolz gegen 183° (uncorrig.).

Die Darstellung dieses gechlorten Azokörpers in der beschriebenen Weise ist wohl zu empfehlen, denn sie führt schnell und bequem zum Ziele.

Es sei hier indessen erwähnt, dass das Dichlorazobenzol zuerst von Heumann<sup>1)</sup> erkannt wurde; derselbe stellte es durch Erhitzen des Dichlorazoxybenzols mit alkoholischer Kalilauge in einer Retorte dar. Beim Vertreiben des Alkohols stellte sich schliesslich eine heftige Reaktion ein, es destillierte Dichlorazobenzol und Chloranilin über, es entwickelte sich Ammoniak und der Rückstand in der Retorte ver-

<sup>1)</sup> Diese Berichte V, 1098.

kohlte. — Da der Schmelzpunkt des Parachloranilins als bei 64° liegend angegeben wird (jetzt nimmt man 70—71° an), so prüfte ich das von mir als Nebenprodukt gewonnene Paranitrophenol sehr sorgfältig auf Chlor, es konnte aber keine Spur davon aufgefunden werden; somit ist an der Bildung des Aethers nach der angegebenen Methode kein Zweifel. Parachloranilin und Ammoniak konnten von mir niemals in dem Röhreninhalte nachgewiesen werden; die Reaktion ist also in den Röhren nicht so tiefgreifend als in der Retorte.

Schliesslich will ich hier noch bemerken, dass auch schon Swertschewsky<sup>1)</sup> im Jahre 1866 Dichlorazoxybenzol mit alkoholischer Kalilauge behandelt hat; derselbe meinte damals, es bilde sich „wahrscheinlich“ Dichlorhydrazobenzol. — Hieraus geht wohl mit Sicherheit hervor, dass Swertschewsky das Dichlorazobenzol zuerst unter Händen gehabt, aber nicht zuerst erkannt hat.

Freiburg i. Br., den 27. November 1881.

---

488. Eug. Bamberger: Ueber die Einwirkung von kohlensaurem Guanidin auf Phenylsenföl bei Gegenwart von Wasser (zur Lehre von der Katalyse).

II. Mittheilung.

(Eingegangen am 29. November.)

Die Ausbeute bei der früher<sup>2)</sup> beschriebenen Darstellungsweise des Phenylguanylsulfoharnstoffs wird um 15—20 pCt. erhöht, wenn man das Gemenge von Phenylsenföl und Guanidincarbonat mit absolutem Alkohol verdünnt; in diesem Fall wird — was sonst nicht geschieht — beinahe die gesammte Menge des kohlensauren Salzes zur Reaktion verbraucht.

Ist der Alkohol jedoch nicht völlig wasserfrei, so sind den beim Erkalten anschliessenden Prismen des Guanylphenylsulfoharnstoffs silberglänzende Tafeln beigemischt, welche Eigenschaften und Zusammensetzung des zweifach phenylirten Schwefelharnstoffs<sup>3)</sup> besitzen.

	Berechnet	Gefunden
C	68.42	68.10 pCt.
S	14.03	13.91 -
N	12.28	11.84 -
H	5.27	5.76 -

<sup>1)</sup> Zeitschrift für Chemie N. F. IV, 497.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIII, 1580 u. ff.

<sup>3)</sup> Ich fand übrigens den Schmelzpunkt dieses Sulfocarbanilids als auch anderer, anders dargestellter reiner Proben gleich 153°, so dass ich die Richtigkeit der Angaben 140 und 144—145° bezweifeln muss.