

289. Ad. Claus und A. Stiebel: Ueber Metanitro-parachloranilin.

(Mitgetheilt von Ad. Claus.)

(Eingegangen am 28. April.)

Von den beiden theoretisch sich ableitenden Nitroderivaten des Parachloranilins ist dasjenige, welches die Nitrogruppe zur Amidogruppe des Anilins in Metastellung enthält, bis heute noch nicht dargestellt; wir haben dasselbe auf zwei Wegen erhalten: nämlich einmal durch Reduction des Orthoparadinitrochlorbenzols und zweitens durch directe Nitrirung des Parachloranilins.

Was die erstere Reaction anbetrifft, so gelingt die Reduction des α -Dinitrochlorbenzols am besten, wenn man dasselbe in absolutem Alkohol löst, concentrirte Salzsäure zufügt und dann nach und nach die Lösung der zur Reduction einer Nitrogruppe nöthigen Menge von Zinnchlorür zufließen lässt. Wird die intensiv gelbgefärbte Lösung eingedampft, so färbt sie sich dunkelbraun, und aus dem zur Syrupconsistenz eingeeengten Rückstand scheidet sich auf Zusatz von Wasser ein flockiger, brauner Niederschlag ab, der nach dem Reinigen durch wiederholtes Umkrystallisiren zu gelben Krystallnadeln führt, die bei 116—117° C. schmelzen, also offenbar das bekannte Metanitro-orthochloranilin repräsentiren, welches durch Reduction der zum Chloratom in Orthostellung stehenden Nitrogruppe des Orthoparadinitrochlorbenzols entstanden ist. — Aus der abfiltrirten sauren Zinnsalzlösung fällt, nach dem Entfernen des Zinns durch Schwefelwasserstoff, beim Neutralisiren mit Ammoniak ein zunächst schmutzig gelber Niederschlag, der nach wiederholtem Umkrystallisiren aus kochendem Wasser, Alkohol und schliesslich aus Petroläther das Metanitro-parachloranilin mit dem Schmelzpunkt 102—103° C. (uncorr.) liefert. — Allerdings bildet dieses Product stets nur einem minimalen Theil der Ausbeute, während das Metanitro-*o*-chloranilin als weitaus überwiegendes Hauptproduct der Reaction auftritt; immerhin aber wird bei derselben, wenn sie freilich auch keine ergiebige Darstellungsmethode für dieses Präparat repräsentirt, stets das gesuchte Metanitro-*p*-chloranilin gebildet. — Ueber die Reduction des α -Dinitrochlorbenzols liegt nur eine ältere Angabe von Jungfleisch¹⁾ vor. Da aber der Schmelzpunkt des erhaltenen Reductionsproductes von diesem Chemiker zu 89° C. angegeben ist, so hat derselbe offenbar kein reines Nitrochloranilin in Händen gehabt.

In reichlicherer Ausbeute erhält man das Metanitro-*p*-chloranilin durch Nitriren des Parachloranilins, dazu ist nur nöthig, mit

¹⁾ Jahresberichte für Chemie 1868, p. 345.

einem grossen Ueberschuss von concentrirter Schwefelsäure zu operiren. Am besten löst man das *p*-Chloranilin in der zehnfachen Menge Schwefelsäurehydrat und lässt unter gutem Abkühlen mit Eis und Salz eine Mischung der zur Nitrirung als nöthig berechneten Menge Salpetersäure (specifisches Gewicht 1.52) mit dem zehnfachen Gewicht Schwefelsäurehydrat langsam eintropfen. Aus der violettgefärbten Reactionsmasse fällt schon beim Verdünnen mit dem 4—5 fachen Volumen Wasser ein Theil des gebildeten Productes aus; den Rest scheidet man durch Neutralisiren mit Ammoniak ab. Nach dem Reinigen des braungelben Rohproductes durch mehrfach wiederholtes Umkrystallisiren haben wir stets über 50 pCt. des Ausgangsmateriales an reinem Metanitro-*p*-chloranilin erhalten.

Das Metanitroparachloranilin ist in kaltem Wasser kaum, in kochendem Wasser in ziemlicher Menge, in Alkohol, Aether, Chloroform etc. leicht löslich. In kaltem Petroläther ist es nicht leicht löslich und krystallisirt beim Erkalten der heissen Lösung in glänzenden, citronengelben, kleinen Nadeln; aus kochendem Wasser schiesst es in dünnen, langen, oft die ganze Länge des Gefässes einnehmenden, Nadeln an.

Der Schmelzpunkt ist 102.5—103° C (uncorr.). Die Analysen führten zu folgenden Zahlen:

	Berechnet	Gefunden	
C	41.72	42.04	42.10 pCt.
H	2.89	3.12	3.25 „
N	16.27	16.64	—
Cl	20.57	20.18	—

Das Metanitroparachloranilin ist eine etwas stärkere Base als das Metanitroorthochloranilin, wie schon aus der erst beschriebenen Darstellungsweise hervorgeht. Immerhin aber sind seine basischen Eigenschaften so gering, dass es schwer ist, Salze von ihm rein zu erhalten. Schwefelsaures und salzsaures Salz erhält man in schönen Krystallen, wenn man die Base in überschüssiger Säure löst und einengt. Beide Salze dissociiren aber beim Zusammenkommen mit Wasser sofort, und das salzsaure Salz giebt schon beim Erwärmen über 50° C. Säure ab. — Eine Analyse des im Exsiccator getrockneten salzsauren Salzes liess finden:

	Berechnet	Gefunden
Cl	33.95	33.78 pCt.

Das Platindoppelsalz, aus der alkoholischen Lösung durch Aether zur Auscheidung gebracht, bildet rothe Kryställchen, die beim Erhitzen nicht schmelzen, sondern gegen 270° C. sich unter Schwärzen zu zersetzen beginnen.

Eine Platinbestimmung hatte folgendes Resultat:

	Berechnet	Gefunden
Pt	25.15	24.86 pCt.

Die Acetylverbindung scheidet sich aus heissem Wasser in kleinen gelben Nadelchen, aus heissem Petroläther in gelben, flockigen Aggregaten ab, welche bei 99—100° C. schmelzen.

Um jeden Zweifel an der Constitution unseres Metanitroparachloranilins auszuschliessen, haben wir dasselbe einerseits durch Ersetzung der Amidgruppe durch Wasserstoff in das entsprechende Orthochlornitrobenzol, und andererseits durch Ersetzung der Amidgruppe durch Chlor — nach der Sandmeyer'schen Methode — in Dichlornitrobenzol übergeführt. — Bei der ersteren Reaction erhielten wir, unter der Einwirkung von Aethylnitrit in alkoholischer Lösung, ein röthliches Oel, das, nach einmaligem Destilliren mit Wasserdampf farblos, beim Abkühlen zu einer Krystallmasse erstarrte, deren Schmelzpunkt sich zu 33° C. (uncorr.) stellte.

Bei der zweiten Reaction erhielten wir durch Krystallisation aus Alkohol Krystalle, deren Schmelzpunkt sich zu 54—55° C. (uncorr.) ergab; dieses Chlornitrobenzol haben wir sodann durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 200° C. in das bei 115° C. schmelzende Orthonitroparachloranilin überführen können, und dadurch ist denn unzweifelhaft das Orthometadichlornitrobenzol identificirt, und damit die Constitution unseres Metanitroparachloranilins endgiltig festgestellt.

Die Gewinnung des im Vorstehenden beschriebenen Nitrochloranilins war für uns von besonderer Wichtigkeit, um dasselbe zum Ausgangspunkt für Versuche zur synthetischen Darstellung des entsprechenden Metanitroparachlorchinolins zu machen. Durch Nitriren des Parachlorchinolins haben wir nämlich ein Nitrochlorchinolin vom Schmelzpunkt 129° C. erhalten, welches unzweifelhaft die Nitrogruppe in einer der beiden Metastellungen hat, da es mit dem aus dem Orthonitroparachloranilin dargestellten Nitrochlorchinolin, welches bei 157° C. schmilzt, nicht identisch ist. Bekanntlich ist von La Coste¹⁾ nachgewiesen worden, dass das Metanitrilanilin bei der Skraup'schen Reaction nicht Metanitrochinolin, sondern das von Skraup zuerst aus dem Metadiamidobenzol dargestellte Metaphenanthrolin liefert, dass also die Nitrogruppe des Metanitrilanilins an der Reaction in der Art theilnimmt, dass sie reducirt und dann mit ihrem Stickstoffatom in eine weitergehende Synthese hinein-

¹⁾ Diese Berichte XVI, 675.

gezogen wird. Dem gegenüber haben wir nun Versuche in der Absicht begonnen, zu untersuchen, ob sich nicht einerseits durch Zusatz von leicht reducirbaren Oxydationsmitteln diese Theilnahme der metaständigen Nitrogruppe an der Synthese verhindern lässt, und ob nicht andererseits mit noch anderweitig substituirtten Metanitrilanilinen die Chinolinsynthese wieder glatt und einfach verläuft.

Freiburg in Br., im April 1887.

290. Ernst Bornemann: Ueber die *m*-Methylzimmtsäure.

(Eingegangen am 29. April.)

Im letzten Heft dieser Berichte S. 1212 beschreibt Hr. Wilhelm Müller die *m*-Methylzimmtsäure als eine von ihm neu dargestellte Verbindung. Ich erlaube mir darauf hinzuweisen, dass dieselbe bereits vor einigen Jahren von mir erhalten und in der Abhandlung »Ueber die Etard'sche Reaction zur Darstellung aromatischer Aldehyde etc.«, eine Untersuchung, welche ich unter Leitung des Hrn. Prof. F. Tiemann ausgeführt habe, beschrieben worden ist.¹⁾ Hierbei möchte ich hervorheben, dass dieselbe aus Wasser sehr gut in feinen, weissen, seidenglänzenden, wohl ausgebildeten Nadeln krystallisirt, welche bei 110—111° C. schmelzen, und dass Eisenchlorid in der Lösung ihres Ammoniaksalzes, gleich der Zimmtsäure, ein charakteristisches gelbes, selbst in heissem Wasser unlösliches Eisensalz erzeugt.

Auch liegt der Schmelzpunkt der völlig reinen *m*-Toluylsäure nicht bei 105°, sondern bei 110° C., wie ich des öfteren zu constatiren Gelegenheit hatte.

Berlin im April 1887.

291. Richard Anschütz und Charles C. Selden: Beiträge zur Kenntniss der beiden Glaser'schen Monobromzimmtsäuren.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 28. April.)

Unter den einbasischen isomeren Säuren, die ähnliche Uebergänge ineinander zeigen wie Fumarsäure und Maleinsäure, sind die beiden von Glaser²⁾ entdeckten Monobromzimmtsäuren die einladendsten für ein eingehenderes Studium. Wir haben daher schon seit längerer

¹⁾ Diese Berichte XVII, 1474.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 145, 330.