

Nitrosobenzolsulfonsaures Silber,  $C_6H_4 < \begin{matrix} SO_3 \\ NO \end{matrix} Ag.$

Es fällt in feinen, schwach gelblichen Nadeln auf Zusatz von Silbernitrat zu einer verdünnten Lösung des Natriumsalzes. In kochendem Wasser ist es ziemlich schwer ohne Schwärzung löslich und krystallisiert beim Erkalten in langen feinen Nadeln aus.

Nitrosobenzolsulfonsaures Baryum,  $[C_6H_4 < \begin{matrix} SO_3 \\ NO \end{matrix}]_2 Ba, H_2O.$

Lange weisse Nadeln, die auch in kaltem Wasser leicht löslich sind und beim Erhitzen auf dem Platinblech verpuffen.

Die aus dem Silbersalze mit nicht überschüssiger Salzsäure abgeschiedene freie Säure krystallisiert nach der Concentration ihrer Lösung in weissen Nadeln. Beim Eindampfen der Lösung scheidet sich zuletzt häufig ein in Wasser unlösliches Harz ab, das namentlich dann in grösserer Menge auftritt, wenn die Lösung Salzsäure oder Schwefelsäure enthält. Diese Zersetzung ist bis jetzt nicht aufgeklärt.

Die aus der *o*-Nitrotoluolsulfosäure und Nitronaphthalinsulfosäure auf gleiche Weise dargestellten Nitrososäuren zeigen im wesentlichen dasselbe Verhalten, nähere Angaben behalte ich mir vor.

Die Versuche aus den Salzen statt aus den Chlorüren der Nitrosulfosäuren mit schwefligsaurem Natrium die Nitrososäuren darzustellen, haben bis jetzt nur negative Resultate ergeben. Auch aus den Chlorüren der *o*- und *m*-Nitrobenzoësäuren entstanden die Nitrososäuren nicht, es wurden die Nitrosäuren wiedergewonnen. Ob die beabsichtigte Reaction durch Modification des Verfahrens erzielt werden kann, müssen weitere Versuche lehren.

Greifswald, den 7. Januar 1892.

**8. O. Witt: Ueber einige neue Derivate des *p*-Nitro-*o*-chlorbenzylbromids.**

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DCCCLXXIX; eingegangen am 11. Januar.]

Bei der Darstellung des *o*-Chloranisaldehyds aus dem *p*-Nitrotoluol wurde von Tiemann<sup>1)</sup> das *p*-Nitro-*o*-chlorbenzylbromid als Zwischenproduct der Synthese gewonnen. Einige Versuche zeigten die grosse Reactionsfähigkeit der Substanz und veranlassten Herrn Professor Tiemann, mich mit der näheren Untersuchung des Körpers zu beauftragen. In der That habe ich einige eigenthümliche Umsetzungen gefunden.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIV, 699.

Allerdings verliefen die meisten Reactionen in dem nach bekannten Regeln erwarteten Sinne. Auffallend ist der Unterschied in der Einwirkung von methyl- und äthylalkoholischem Kaliumhydrat. Während das erstere den gesuchten Methyläther bildet, entstehen mit äthylalkoholischem Alkali zwei ganz andere Körper, ein Stilben und ein Hydrazobenzylalkohol. Dagegen konnte ich den Aethyläther erhalten, wenn ich statt des Aetzkalis Cyankalium anwandte und dieses mit Aethylalkohol einwirken liess.

Die Resultate der vorliegenden Untersuchungen über das *p*-Nitro-*o*-chlorbenzylbromid,  $C_6H_3 \cdot (CH_2Br)ClN^{\frac{1}{2}}O_2$ , lassen sich in folgender tabellarischen Uebersicht zusammenfassen:

#### A) Einwirkung von Alkalihydrat und Alkoholen.

I. Bei Anwendung von Alkalihydrat und Aethylalkohol entstehen:

1. *p*-Dinitro-*o*-dichlorstilben.
2. *p*-Azoxy-*o*-dichlorstilben.
3. *p*-Hydrazo-*o*-dichlorbenzylalkohol.

Durch naszierenden Wasserstoff entsteht daraus:

4. *p*-Amido-*o*-chlorbenzylalkohol.

II. Bei Einwirkung von Alkalihydrat und Methylalkohol entsteht:

5. *p*-Nitro-*o*-chlorbenzylmethylether.

III. Bei Einwirkung von Cyankalium und Aethylalkohol entsteht:

6. *p*-Nitro-*o*-chlorbenzyläthylether.

Dieser wird weiter behandelt:

- a) Verseift zum:
7. *p*-Nitro-*o*-chlorbenzylalkohol und dieser reduziert zum *p*-Amido-*o*-chlorbenzylalkohol.
- b) Reduziert zum:
8. *p*-Amido-*o*-chlorbenzyläthylether.

#### B) Einwirkung von Zinn und Salzsäure.

Dabei entsteht:

9. *p*-Amido-*o*-chlortoluol.

#### C) Einwirkung von Aminen.

I. Von Anilin:

- a) Ein Molekül Nitrochlorbenzylbromid auf zwei Moleküle Anilin.

Es entsteht:

10. *p*-Nitro-*o*-chlorbenzylanilin.
- b) Ein Molekül Nitrochlorbenzylbromid auf ein Molekül Anilin.

Es entsteht:

11. *p*-Dinitro-*o*-dichlordibenzylanilin.

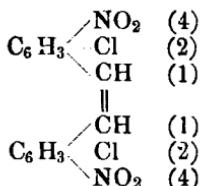
#### II. Von Ammoniak:

Es entsteht:

12. *p*-Dinitro-*o*-dichlordibenzylamin.

Einwirkung von Alkalhydrat und Alkoholen.

1. *p*-Dinitro-*o*-dichlorstilben.



Zur Darstellung des *p*-Dinitro-*o*-dichlorstilbens wurde bei den ersten Versuchen nach der Methode von Strakosch<sup>1)</sup> in die alkoholische Lösung des *p*-Nitro-*o*-chlorbenzylbromids Alkali eingetropft bis zur Rothfärbung der Flüssigkeit, und der ausgeschiedene gelbe Körper abfiltrirt. Es stellte sich jedoch als praktischer heraus, gleiche Moleküle des Ausgangsmaterials und Alkali in Alkohol gelöst zu erhitzen; man erhielt mit dieser Methode bedeutend bessere Ausbeuten.

Eigenthümlicher Weise ging bei dieser Reaction stets nur die Hälfte der angewandten Substanz in das Stilben über, die andere Hälfte hatte sich zu dem unten beschriebenen *p*-Hydrazo-*o*-dichlorbenzylalkohol umgesetzt, welcher in Lösung blieb.

Es wurde dann der Versuch gemacht, das Nitrostilben auch aus dem *p*-Nitro-*o*-chlortoluol darzustellen, was auch bei geeigneten Maassregeln gelang.

#### Darstellungen.

1. Gleiche Moleküle *p*-Nitro-*o*-chlorbenzylbromid und Kalium- oder Natriumhydrat liess man in Alkohol gelöst auf einander wirken. Es schied sich ein gelber flockiger Niederschlag aus. Die Ausscheidung wurde durch Kochen beschleunigt.
2. Es wurde zu einer Lösung des Ausgangsmaterials in Alkohol unter Erwärmen langsam eine alkoholische Lösung von Aetzkali hinzugefügt, bis der anfangs gelbe Niederschlag sich röthet. Bei dieser Methode ist die Ausbeute weniger gut und die Umsetzung weniger genau. Durch zu schnelles Hinzufügen von Alkali tritt leicht eine Reduction der Nitrogruppen ein zu dem unten beschriebenen *p*-Azoxy-*o*-dichlorstilben.

<sup>1)</sup> Diese Berichte VI, 328.

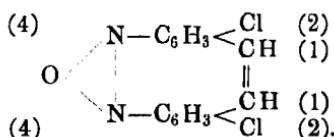
Der erhaltene gelbe Körper ist unlöslich in Aether, Alkohol, Ligroin, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Aceton, etwas löslich in heissem Eisessig und sehr leicht in heissem Nitrobenzol, von dem er bei 140° sofort aufgenommen wird. Man erhält ihn daraus in kleinen gelben Nadeln, welche behufs Entfernung des Lösungsmittels mehrere Male mit Aether gewaschen wurden. Sie zeigten den constanten Schmp. 294°.

Elementaranalyse:

|                 | Berechnet |         | Gefunden |      |       |
|-----------------|-----------|---------|----------|------|-------|
|                 | I.        | II.     | III.     |      |       |
| C <sub>14</sub> | 168       | 49.56   | 49.60    | —    | —     |
| H <sub>8</sub>  | 8         | 2.36    | 2.70     | —    | —     |
| N <sub>2</sub>  | 28        | 8.26    | —        | 8.37 | —     |
| Cl <sub>2</sub> | 71        | 20.95   | —        | —    | 20.79 |
| O <sub>4</sub>  | 64        | 18.87   | —        | —    | —     |
|                 | 339       | 100.00. |          |      |       |

Es gelang auf keine Weise, diesen Körper zum Nitroamidodichlorstilben zu reduziren. Bei der Behandlung mit Zian und Salzsäure sowohl, wie mit Zinkstaub und Eisessig erhielt man nur Spuren einer Verbindung, welche basische Eigenschaften hatte. Die Methode zur Reduction von Dinitrostilbenen zu Diamidostilbenen nach Strakosch<sup>1)</sup> mit alkoholischem Schwefelammonium hatte keinen Erfolg und lieferte nur Schmieren.

### *p-Azoxy-o-dichlorstilben,*



Bei der Darstellung des *p*-Dinitro-*o*-dichlorstilbens wurde die Beobachtung gemacht, dass oft bei einem kleinen Ueberschuss von Alkali sich ein rother Körper bildete, der in Nitrobenzol unlöslich war. Man könnte hier eine Einwirkung von Alkali auf die Nitrogruppe annehmen, wodurch dieselbe zur Azoxygruppe reducirt würde. Ich fand in der Arbeit von Bender und Schultz (diese Berichte XIX, 3234) eine ähnliche Reaction bei der Einwirkung von überschüssigem Alkali auf *p*-Nitrobenzylchlorid und auf *p*-Nitrotoluol, wobei ein rothes Condensationsproduct entstand, welches sie als ein **Aroxystilben** charakterisirten.

Es gelang auf analogem Wege, sowohl aus dem *p*-Nitro-*o*-chlorbenzylbromid wie auch aus dem *p*-Nitro-*o*-chlortoluol durch über-

<sup>1)</sup> Diese Berichte VI, 328.

schüssiges Alkali das entsprechende Azoxytilben zu erhalten. Der selbe Körper bildet sich auch aus dem Zwischenproduct dieser Reaction, dem beschriebenen *p*-Dinitro-*o*-dichlorstilben. Eine neue Darstellungsweise ist die Einwirkung von Alkali auf *p*-Nitro-*o*-chlorbenzyläther. Man hätte vielleicht erwarten sollen, dass hierbei zuerst das *p*-Dinitro-*o*-dichlorstilben entstehen würde, doch konnte dieses bei der Reaction nicht beobachtet werden.

### Darstellungen.

1. Das *p*-Nitro-*o*-chlorbenzylbromid oder *p*-Nitro-*o*-chlortoluol wurde in einem grösseren Kolben in Alkohol gelöst und mit einem bedeutenden Ueberschusse von Alkali oder Natriumäthylat, welches man langsam zusetzte, um eine zu heftige Reaction zu verhüten, 8 bis 10 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Das Azoxytilben schied sich in grossen Massen aus.

2. Man liess Alkali in grossem Ueberschuss auf das erwähnte *p*-Dinitro-*o*-dichlorstilben, welches in Alkohol suspendirt war, in der Hitze einwirken, indem man es 8—10 Stunden lang am Rückflusskühler kochte.

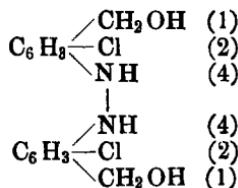
3. Man erhitze die unten beschriebenen *p*-Nitro-*o*-chlorbenzyläther (Aethyl- und Methyläther) mit Alkali längere Zeit in alkoholischer Lösung.

Bei den beiden letzteren Darstellungsweisen erhielt ich quantitative Ausbeuten. Der auf diese Weisen erhaltene rothbraune Körper ist nur spurenweise löslich in alkalischem Alkohol, in allen anderen Lösungsmitteln unlöslich. Bei über 300° zersetzt er sich unter theilweise Sublimation. Da die Substanz so wenig löslich ist und ich sie deshalb nicht durch Umkristallisiren reinigen konnte, so musste ich, um reines Material zu erhalten, bei der Darstellung grosse Sorgfalt darauf verwenden, dass alle angewandten Gefässe und Substanzen möglichst rein waren. Von eventuell anhaftenden Verunreinigungen wurde der Körper durch nach einander folgendes Auskochen mit Salzsäure, Wasser, Nitrobenzol, Alkohol und Aether befreit. Ebenfalls musste man bei der Verbrennung die grosse Widerstandsfähigkeit in Betracht ziehen und geeignete Maassregeln treffen.

### Elementaranalyse:

|                 | Berechnet |       | L.    | II.   | III.  | IV.  | V.   | VI. | Gefunden |
|-----------------|-----------|-------|-------|-------|-------|------|------|-----|----------|
| C <sub>14</sub> | 168       | 57.73 | 57.43 | 57.33 | 57.17 | —    | —    | —   |          |
| H <sub>8</sub>  | 8         | 2.75  | 3.15  | 2.89  | 2.90  | —    | —    | —   |          |
| N <sub>2</sub>  | 28        | 9.62  | —     | —     | —     | 9.76 | 9.61 | —   |          |
| Cl <sub>2</sub> | 71        | 24.40 | —     | —     | —     | —    | —    | —   | 75       |
| O               | 16        | 5.50  | —     | —     | —     | —    | —    | —   | 24       |

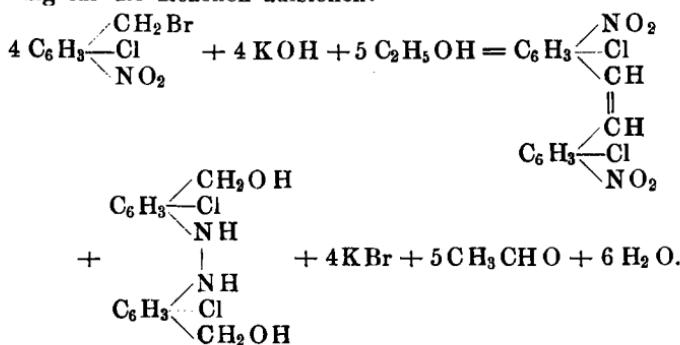
291 100.00.

(3) *p*-Hydrazo-*o*-dichlorbenzylalkohol,

Wie erwähnt, bleibt bei der Darstellung des *p*-Dinitro-*o*-dichlorstilbens durch Einwirkung von Alkali auf *p*-Nitro-*o*-chlorbenzylbromid ein anderer gleichzeitig entstehender Körper in Lösung. Es gelang, ihn zu isolieren, indem man ihn mit Wasserdampf übertrieb, wobei er als Öl überging, welches bald zu grossen Krystallen erstarrte. Nach dem Umkristallisiren aus Aether und Alkohol hatten sie den Schmelzpunkt 35°. Sie sind ausserdem löslich in Eisessig und Chloroform. Dem Lichte ausgesetzt färben sie sich grün. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

| Ber. auf C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub> |     | Gefunden |        |       |       |      |      |
|--|-----|----------|--------|-------|-------|------|------|
|  |     | I.       | II.    | III.  | IV.   | V.   | VI.  |
| C <sub>14</sub>  | 168 | 53.67    | 53.77  | 53.86 | 53.51 | —    | —    |
| H <sub>14</sub>  | 14  | 4.47     | 4.78   | 4.51  | 5.03  | —    | —    |
| N <sub>2</sub>   | 28  | 8.95     | —      | —     | —     | 9.62 | 9.56 |
| Cl <sub>2</sub>  | 71  | 22.69    | —      | —     | —     | —    | 22.4 |
| O <sub>2</sub>   | 32  | 10.22    | —      | —     | —     | —    | —    |
|  |     | 313      | 100.00 |       |       |      |      |

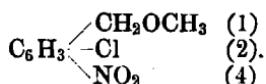
Zur Aufklärung der Constitution wurden folgende Betrachtungen und Untersuchungen angestellt. Der Körper bildet sich nur aus dem *p*-Nitro-*o*-chlorbenzylbromid bei der Einwirkung von Alkali und Aethylalkohol. Er hat keine basischen Eigenschaften, es ist folglich keine Amidogruppe am Kern vorhanden. Mit conc. Salzsäure konnte man keine Abspaltung von Alkohol constatiren. Es lag also kein Aether vor. Die Berechnungen der Analyse wiesen auf eine Substanz von folgender Zusammensetzung hin: C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>NClO. Verdoppelt man diese Formel, so erhält man C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Diese Formel stimmt auf den *p*-Hydrazo-*o*-dichlorbenzylalkohol. Man kann dann folgende Gleichung für die Reaction aufstellen:



Es gelang nicht, vermittelst conc. Salzsäure im Rohr bei hoher Temperatur ein Benzidin darzustellen. Es ist dies erklärlich aus dem Umstände, dass die Parastellung zur Imidgruppe am Benzolkern nicht frei ist. Dann wurde versucht, wie es bei einigen Hydrazokörpern beobachtet worden ist, durch Einwirkung von Benzaldehyd, ein Hydrazoïn darzustellen. Jedoch konnte ich keine Veränderung an dem Körper wahrnehmen. Dagegen gelangte ich durch Reduction zum *p*-Amido-*o*-chlorbenzylalkohol, den man auch auf anderem Wege aus dem weiter unten beschriebenen *p*-Nitro-*o*-chlorbenzyläther durch Abspalten von Alkohol und Reduction des entstandenen *p*-Nitro-*o*-chlorbenzylalkohols erhielt.

Hieraus ergiebt sich, dass in der That der entstandene Körper ein *p*-Hydrazo-*o*-dichlordibenzylalkohol ist.

*p*-Nitro-*o*-chlorbenzylmethyäther,



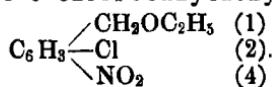
Während sich bei der Einwirkung von Natriumäthylat und äthylalkoholischem Kalihydrat auf das *p*-Nitro-*o*-chlorbenzylbromid in keiner Weise, wie eigentlich zu erwarten war, ein Aethyläther bildete, sondern höchstens in einem Theile der angewandten Substanz die Einführung einer Hydroxylgruppe an Stelle des Broms eintrat, bei gleichzeitiger Reduction der Nitrogruppe bis zur Hydrazogruppe, so konnte durch Einwirkung von Natriummethylat und methylalkoholischem Aetzkali leicht der Methyläther erhalten werden.

Zur Darstellung wurden gleiche Moleküle *p*-Nitro-*o*-chlorbenzylbromid und Aetzkali oder Natrium in Methylalkohol gelöst, etwa 1 Stunde lang am Rückflusskühler gekocht und dann der gebildete Methyläther mit Wasserdampf übergetrieben. Nach dem Umkrystallisiren erhielt man ihn in weissen Blättern vom Schmelzpunkt 54°.

Er ist löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, unlöslich in Wasser. Am Lichte färbt er sich schwach grünlich.

Elementaranalyse:

|                | Berechnet |        | Gefunden |      |       |
|----------------|-----------|--------|----------|------|-------|
|                |           |        | I.       | II.  | III.  |
| C <sub>8</sub> | 96        | 47.64  | 47.56    | —    | —     |
| H <sub>8</sub> | 8         | 3.97   | 4.14     | —    | —     |
| Cl             | 35.5      | 17.62  | —        | —    | 17.70 |
| N              | 14        | 6.95   | —        | 7.35 | —     |
| O <sub>3</sub> | 48        | 23.82  | —        | —    | —     |
|                | 201.5     | 100.00 |          |      |       |

*p-Nitro-o-chlorbenzyläthyläther,*

Zur Darstellung des Aethyläthers konnte man nach den gemachten Erfahrungen nicht denselben Weg einschlagen, wie bei der Gewinnung des Methyläthers; man musste, da äthylalkoholisches Alkali zu stark reducirend wirkte und entweder die Nitrogruppe angriff oder ein Stilben bildete, eine weniger reducirende Alkaliverbindung anwenden. Eine solche wurde in Cyankalium gefunden.

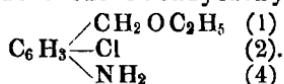
Es wurden gleiche Moleküle *p*-Nitro-o-chlorbenzylbromid und Cyankalium mit Aethylalkohol in ein Rohr eingeschlossen und 4 Stunden lang auf 100° erhitzt. Dann ging mit Wasserdampf ein Oel über, welches bald erstarrte. Nach mehrmahligem Umkrystallisiren haben die gut ausgebildeten Nadeln den Schmelzpunkt 33°. Sie sind löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig, unlöslich in Wasser.

## Elementaranalyse:

|                 | Berechnet     |       | I.    | II.   | III. | IV.  | V.    |
|-----------------|---------------|-------|-------|-------|------|------|-------|
| C <sub>9</sub>  | 108           | 50.12 | 50.00 | 49.94 | —    | —    | —     |
| H <sub>10</sub> | 10            | 4.64  | 4.91  | 4.85  | —    | —    | —     |
| N               | 14            | 6.50  | —     | —     | 6.64 | 6.72 | —     |
| Cl              | 35.5          | 16.47 | —     | —     | —    | —    | 16.64 |
| O <sub>3</sub>  | 48            | 22.27 | —     | —     | —    | —    | —     |
|                 | 215.5 100.00. |       |       |       |      |      |       |

Bei dieser Art der Darstellung sollte eigentlich das Brom durch die Cyangruppe ersetzt werden, also ein Nitril und nicht ein Aethyläther entstehen.

Die Annahme der Bildung eines Nitrils wird bereits durch die bei der Analyse erhaltenen Zahlen ausgeschlossen, ausserdem gibt die Substanz keine der für Nitrile charakteristischen Reactionen. Dahingegen konnte leicht nachgewiesen werden, dass sie ein Aether sei, denn mit concentrirter Salzsäure längere Zeit im Einschlusssrohr erhitzt, spaltete sie Alkohol ab unter Bildung von *p*-Nitro-o-chlorbenzylalkohol, woraus man durch Reduction den auch auf anderem Wege von mir dargestellten *p*-Amido-o-chlorbenzylalkohol erhielt. Ausserdem habe ich durch directe Reduction des *p*-Nitro-o-chlorbenzyläthyläthers den entsprechenden Amidoäther erhalten.

*p-Amido-o-chlorbenzyläthyläther,*

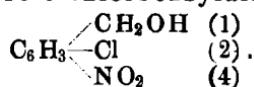
Man gelangt zu diesem Körper durch Reduction des *p*-Nitro-o-chlorbenzyläthyläthers mit Zinn und Salzsäure. Er ist ein Oel, welches selbst in einer Kältemischung nicht erstarrt. Wegen Mangels

an Substanz konnte ich es nicht reinigen. Zur Analyse wurde das salzaure Salz dargestellt, da die Platin- und Zinnchloriddoppelverbindungen leicht zersetztlich sind. Dasselbe erhält man nach mehrfachem Reinigen mit Thierkohle und Auskrystallisiren aus concentrirter heisser wässriger Lösung in langen weissen Nadeln, welche bei 240° unter theilweiser Zersetzung sublimiren.

Elementaranalyse:

|                 | Berechnet |         | Gefunden |      |       |
|-----------------|-----------|---------|----------|------|-------|
|                 | I.        | II.     | III.     |      |       |
| C <sub>9</sub>  | 108       | 48.65   | 48.45    | —    | —     |
| H <sub>13</sub> | 13        | 5.86    | 5.93     | —    | —     |
| N               | 14        | 6.30    | —        | 6.56 | —     |
| Cl <sub>2</sub> | 71        | 31.99   | —        | —    | 32.20 |
| O               | 16        | 7.20    | —        | —    | —     |
|                 | 222       | 100.00. |          |      |       |

*p*-Nitro-*o*-chlorbenzylalkohol,

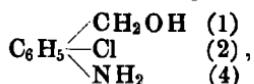


Ferner wurde der *p*-Nitro-*o*-chlorbenzyläthyläther im Rohr mit rauchender Salzsäure behandelt, indem man es längere Zeit auf 100° erhitze.

Es spaltete sich Alkohol ab, und man erhielt den *p*-Nitro-*o*-chlorbenzylalkohol als ein Oel, welches nicht zum Erstarren gebracht werden konnte.

Aus Mangel an Substanz konnte es nicht gereinigt und analysirt werden. Es wurde vielmehr versucht, irgend ein festes Derivat daraus darzustellen, welches durch Krystallisation analysenrein zu erhalten war. Ich führte es durch Reduction mit Zinn und Salzsäure über in den:

*p*-Amido-*o*-chlorbenzylalkohol,



welcher allerdings auch ein Oel ist, dessen Salze jedoch feste Körper sind. Die Analyse des salzauren Salzes ergab folgende Resultate:

|                 | Berechnet |         | Gefunden |      |       |
|-----------------|-----------|---------|----------|------|-------|
|                 | I.        | II.     | III.     |      |       |
| C <sub>7</sub>  | 84        | 43.30   | 43.07    | —    | —     |
| H <sub>9</sub>  | 9         | 4.64    | 4.79     | —    | —     |
| N               | 14        | 7.21    | —        | 7.58 | —     |
| Cl <sub>2</sub> | 71        | 36.60   | —        | —    | 36.91 |
| O               | 16        | 8.25    | —        | —    | —     |
|                 | 194       | 100.00. |          |      |       |

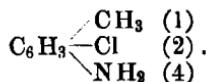
Dieselbe Verbindung erhielt ich auch aus dem erwähnten *p*-Hydrazo-*o*-dichlorbenzylalkohol durch Reduction mit Zinn und Salzsäure. Die Analyse des auf diese Weise erhaltenen salzauren Salzes gab folgende Zahlen:

|                 | Berechnet | Gefunden | I.    | II.  |
|-----------------|-----------|----------|-------|------|
| C <sub>7</sub>  | 84        | 43.30    | 43.12 | —    |
| H <sub>9</sub>  | 9         | 4.64     | 4.92  | —    |
| N               | 14        | 7.21     | —     | 7.40 |
| Cl <sub>2</sub> | 71        | 36.60    | —     | —    |
| O               | 16        | 8.25     | —     | —    |
|                 | 194       | 100.00.  |       |      |

Das salzaure Salz bildet weisse, breite Nadeln, welche sich an der Luft sehr schnell gelb färben. Es ist löslich in Wasser, Salzsäure und Alkohol. Unlöslich in Aether. Bei 254° zersetzt es sich unter theilweiser Sublimation.

#### Einwirkung von Zinn und Salzsäure.

*p*-Amido-*o*-chlortoluol,



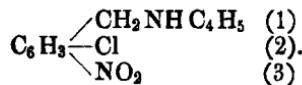
Unterwirft man das *p*-Nitro-*o*-chlorbenzylbromid der stärkeren Reduction mit Zinn und Salzsäure, so geht unter Reduction der Nitrogruppe auch das Brom fort, und man erhält *p*-Amido-*o*-chlortoluol. Dasselbe ist von Lellmann schon auf anderem Wege dargestellt worden. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es ein Oel, welches in der Kälte zu Krystallen erstarrt, die bei 26° schmelzen. Die Analyse wurde vom salzauren Salz gemacht. Man erhält dieses auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure zur Base und Umkristallisiren aus Wasser in weissen Nadeln. Es ist löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

#### Elementaranalyse:

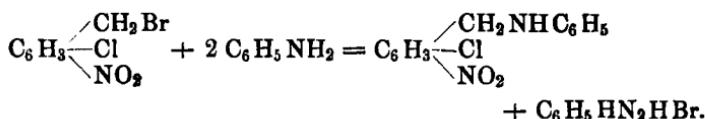
|                 | Berechnet | Gefunden | I.    | II.  | III.  |
|-----------------|-----------|----------|-------|------|-------|
| C <sub>7</sub>  | 84        | 47.19    | 47.01 | —    | —     |
| H <sub>9</sub>  | 9         | 5.06     | 5.22  | —    | —     |
| N               | 14        | 7.86     | —     | 8.41 | —     |
| Cl <sub>2</sub> | 71        | 39.89    | —     | —    | 39.52 |
|                 | 178       | 100.00.  |       |      |       |

Einwirkung von Aminen.

*p*-Nitro-*o*-chlorbenzylanilin,



Zur Darstellung dieses Körpers liess ich 2 Mol. Anilin auf 1 Mol. *p*-Nitro-*o*-chlorbenzylbromid einwirken. Die Reaction verläuft nach der Gleichung:

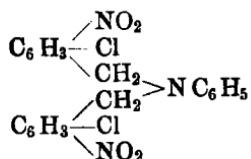


Ich erhielt ein Gemisch obiger Körper in alkoholischer Lösung circa 4 Stunden lang am Rückflusskühler. Aus der Flüssigkeit schied sich auf Wasserzusatz ein gelbliches Pulver aus, welches auf dem Filter gesammelt und mit viel concentrirter Salzsäure gekocht wurde, wobei theilweise Lösung eintrat. Es bildet sich nämlich bei der Reaction gleichzeitig das unten weiter beschriebene *p*-Dinitro-*o*-dichlor-dibenzylanilin in kleinen Mengen, welches in Salzsäure nicht löslich ist; während das salzaure Salz der secundären Base, des *p*-Nitro-*o*-chlorbenzylanilins in heißer Chlorwasserstoffsäure ziemlich leicht in Lösung geht. Beim Erkalten krystallisiert es in durchsichtigen, weissen Blättern, welche sich schnell roth färben. Auf Zusatz von Wasser zersetzen sie sich zur freien Base. Diese wird in Alkohol gelöst, aus dem sie sich in gelben Blättern ausscheidet. Außerdem ist sie löslich in Aether und Eisessig. Schmelzpunkt 73°.

Elementaranalyse:

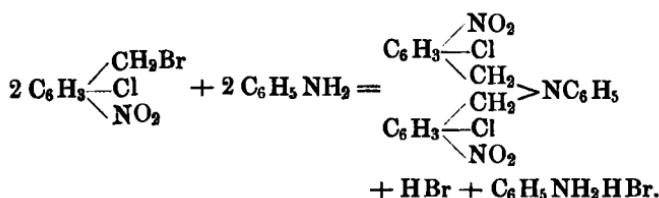
|                 | Berechnet: |        | Gefunden: |       |       |
|-----------------|------------|--------|-----------|-------|-------|
|                 | I.         | II.    | III.      |       |       |
| C <sub>13</sub> | 156        | 59,43  | 59,19     | —     | —     |
| H <sub>11</sub> | 11         | 4,19   | 4,40      | —     | —     |
| N <sub>2</sub>  | 28         | 10,67  | —         | 10,97 | —     |
| Cl              | 35,5       | 13,52  | —         | —     | 13,65 |
| O <sub>2</sub>  | 32         | 12,19  | —         | —     | —     |
|                 | 262,5      | 100,00 |           |       |       |

*p*-Dinitro-*o*-dichlor-dibenzylanilin.



Analog der Darstellung des vorhergehenden Körpers erhielt ich

diese Verbindung durch Einwirkung gleicher Moleküle Anilin und Nitrochlorbenzylbromid nach folgender Gleichung:

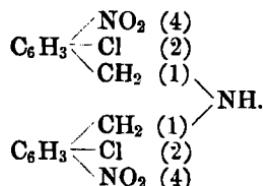


Die Reaction geht etwas schwieriger vor sich, auch sind die Ausbeuten weniger gute. Die alkoholische Lösung beider Substanzen musste bedeutend länger erhitzt werden. Nach etwa 8ständigem Kochen am Rückflusskühler schieden sich kleine gelbe Krystalle aus, welche sich beim Abkühlen noch vermehrten. Sie wurden mit concentrirter Salzsäure gekocht, um etwaige Beimengungen der Monoanilinverbindung zu lösen und dann aus heissem Eisessig umkristallisiert. Schmelzpunkt  $172^{\circ}$ . Der Körper ist außerdem etwas löslich in Alkohol, Aether und Chloroform. Er bildet mit Säuren keine Salze.

Elementaranalyse:

|                 | Berechnet |        | Gefunden |       |       |
|-----------------|-----------|--------|----------|-------|-------|
|                 | I.        | II.    | III.     |       |       |
| C <sub>20</sub> | 240       | 55.56  | 55.30    | —     | —     |
| H <sub>15</sub> | 15        | 3.47   | 3.62     | —     | —     |
| N <sub>3</sub>  | 42        | 9.72   | —        | 10.28 | —     |
| Cl <sub>2</sub> | 71        | 16.44  | —        | —     | 16.72 |
| O <sub>4</sub>  | 64        | 14.81  | —        | —     | —     |
|                 | 432       | 100.00 |          |       |       |

#### *p*-Dinitro-*o*-dichlordinbenzylamin.



Liess man Ammoniak auf die zum Kochen erhitzte, alkoholische Lösung des *p*-Nitro-*o*-chlorbenzylbromids einwirken, indem man es einleitete, so bildete sich nach einiger Zeit ein weisses Pulver neben Schmieren. Auf Wasserzusatz vermehrte sich die Ausscheidung der Substanz. Das Gemenge wurde mit concentrirter Salzsäure gekocht, welche die Verunreinigungen nicht aufnimmt. Auf Zusatz von Wasser, noch besser von Alkalhydrat fällt dies Pulver wieder aus. Eine vorläufige Analyse liess es als ein Gemenge von viel *p*-Dinitro-*o*-dichlordinbenzylamin mit wenig *p*-Trinitro-*o*-trichlortribenzylamin

erkennen. Die erste Base ist weniger leicht in Alkohol löslich, wodurch eine Trennung beider Körper bewirkt werden kann. Aus Alkohol fällt sie sofort auf Zusatz von etwas Wasser in weissen mikroskopischen Nadeln aus. Schmelzpunkt 120°. Sie ist löslich in Alkohol, Chloroform und concentrirten Säuren, mit welchen sie leicht zersetzbare Salze bildet. Wenig löslich ist sie in Aether und unlöslich in Wasser.

Elementaranalyse:

|                 | Berechnet |         | Gefunden |       |       |
|-----------------|-----------|---------|----------|-------|-------|
|                 |           |         | I.       | II.   | III.  |
| C <sub>14</sub> | 168       | 47.19   | 47.02    | —     | —     |
| H <sub>11</sub> | 11        | 3.09    | 3.32     | —     | —     |
| N <sub>3</sub>  | 42        | 11.80   | —        | 12.06 | —     |
| O <sub>2</sub>  | 71        | 19.94   | —        | —     | 20.50 |
| O <sub>4</sub>  | 64        | 17.98   | —        | —     | —     |
|                 | 356       | 100.00. |          |       |       |

Die Reindarstellung des erwähnten substituirten Tribenzylamins ist bis jetzt nicht gelungen.

9. C. Liebermann: Ueber die Umlagerungswärme  
des Opianoximsäureanhydrids.

(Eingegangen am 14. Januar.)

Gelegentlich meiner Entdeckung des Opianoximsäureanhydrids (diese Berichte XIX, 2924) habe ich bereits auf die enorme Reactionswärme aufmerksam gemacht, welche die Umlagerung dieser Verbindung in Hemipinimid begleitet, und die sie für einen Vorlesungsversuch zur Demonstration der Energiemengen, welche eventuell bei isomeren Umlagerungen frei werden können, besonders geeignet macht. In jüngster Zeit hat nun Hr. Prof. F. Stohmann die Güte gehabt, behufs genauerer Feststellung der hier zur Geltung kommenden Energiegrösse, an von mir herrührenden Präparaten von Opianoximsäureanhydrid und Hemipinimid die Verbrennungswärme zu ermitteln. Hr. Prof. Stohmann fand:

|                                  |                        |
|----------------------------------|------------------------|
| Opianoximsäureanhydrid . . . . . | 1152.3 Cal. pro g Mol. |
| Hemipinimid . . . . .            | 1099.7 > > >           |
|                                  | 52.6 Cal. pro g Mol.   |