

520. O. Kym: Ueber die Einwirkung von Dinitrochlorbenzol auf Kaliumbenzoat und auf Acetamid.

(Eingegangen am 9. December.)

Die glatte Reaction zwischen Dinitrochlorbenzol und Kaliumthiobenzoat hat mich veranlasst, einige ähnlich zusammengesetzte Körper in ihrem Verhalten zu Dinitrochlorbenzol zu prüfen. Zunächst die entsprechende Sauerstoffverbindung, Kaliumbenzoat.

Alkoholische Lösungen von Dinitrochlorbenzol und Kaliumbenzoat,

$C_6H_3(NO_2)_2Cl + KO.CO.C_6H_5 = KCl + C_6H_3(NO_2)_2.O.CO.C_6H_5$,
wirken weder in der Kälte, noch bei andauerndem Kochen auf einander ein. Wird dagegen feingepulvertes Kaliumbenzoat (1.5 g) mit etwas mehr, als der berechneten Menge Dinitrochlorbenzol (2 g) vermischt und im offenen Reagensglas im Oelbad während 2—3 Stunden auf 180° erwärmt, so tritt die erwartete Reaction ein. Die Masse färbt sich stark gelb und sintert zusammen. Sie wird nach dem Erkalten zerrieben und mit warmem Wasser gewaschen, zur Entfernung von unverändertem Kaliumbenzoat. Das Waschwasser färbt sich stark gelb, vermuthlich, weil sich etwas Dinitrophenolkalium gebildet hat. (Zusatz von Säure lässt die Gelbfärbung verschwinden.) Die restirende, gelbe, krystallinische Masse wird mit wenig kochendem Alkohol ausgezogen und so das unveränderte Dinitrochlorbenzol entfernt; es bleibt ein ganz blassgelbes, krystallinisches Pulver zurück, das so gut wie unlöslich in heissem Alkohol ist. Aus Benzol reinkrystallisirt, glasglänzende, derbe Prismen oder Tafeln vom Schmp. 132° , völlig identisch mit dem durch Erhitzen von Dinitrophenol und Benzoylchlorid erhaltenen Benzoëssäure-Dinitrophenylester¹⁾.

Ausbeute an reinem, krystallisirtem Ester 66 pCt. vom angewandten Dinitrochlorbenzol.

Acetamid und Dinitrochlorbenzol,

$C_6H_3(NO_2)_2Cl + H.NH.CO.CH_3 = HCl + C_6H_3(NO_2)_2.NH.CO.CH_3$,
reagiren in alkoholischer Lösung, wie zu erwarten, weder in der Kälte, noch bei andauerndem Kochen. Werden dagegen gleiche Theile Acetamid (3 g) und Dinitrochlorbenzol (3 g) 10 Stunden im offenen Reagensglas im Oelbad auf 200 — 210° erhitzt, so bildet sich reichlich Dinitranilin. Das Gemisch schmilzt zunächst zu einer braunen Flüssigkeit, die nur sehr schwach Chlorwasserstoff entwickelt. Schon nach kurzem Erhitzen zeigt eine herausgenommene Probe beim Behandeln mit Alkohol und etwas Kalilauge die für Dinitranilin charakteristische, intensiv kirschrothe Färbung. Die Reaction schreitet in-

¹⁾ Diese Berichte 32, 1427.

dessen nur sehr allmählich vor sich und es muss lange Zeit erhitzt werden, um eine gute Ausbeute zu erzielen. Beim Erkalten erstarrt die Schmelze zu einer braunen, harten, mit gelben Krystallen durchzogenen Masse. Diese wird gepulvert, mit Wasser gewaschen (zur Entfernung von überschüssigem Acetamid) und das restirende, gelbbraune Krystallmehl in Benzol-Alkohol gelöst. Es löst sich Alles bis auf eine ganz geringe Menge schwärzlicher, verballter Substanz. Das gelbe Filtrat scheidet reichlich gelbe Krystallkrusteu aus, die nach nochmaligem Umkrystallisiren als gelbe Nadeln vom Schmp. 176° des reinen Dinitranilins erhalten werden.

Ausbeute an krystallisirtem Dinitranilin 93 pCt. vom angewandten Dinitrochlorbenzol.

In der Hoffnung, durch Zugabe von Natriumacetat die verseifende Wirkung der sich entwickelnden Salzsäure auf die Acetylgruppe aufheben zu können und so direct im Sinne obiger Gleichung zum Acetyl-Dinitranilin zu gelangen, wurden bei einem späteren Versuch 5 g Acetamid, 5 g Dinitrochlorbenzol und 10 g geschmolzenes Natriumacetat gepulvert, gemischt und im Oelbad erwärmt. Schon bei 160° trat sehr lebhafte Reaction, verbunden mit starker Gasentwicklung, ein. Die Masse schmolz zu einem gelbbraunen Syrup. Nach einer Stunde war die Reaction beendet, Dinitranilin in der Schmelze jedoch nicht nachweisbar. Beim Erkalten erstarrte die Schmelze zu einem gelben Krystallkuchen, der sich in kochendem Wasser leicht löste. Verdünnte Salzsäure fällte aus der Lösung reichlich blassgelbe Krystalle, die sich nach mehrmaligem Umkrystallisiren als reines Dinitrophenol vom Schmp. $113-114^{\circ}$ erwiesen.

Ausbeute aus reinem α -Dinitrophenol 80 pCt. vom angewandten Dinitrochlorbenzol.

Die Reaction war ohne Zweifel so verlaufen, dass sich zunächst auch hier Dinitranilin gebildet hatte, das dann durch das sich zersetzende Natriumacetat, das wie Carbonat wirkte, in Dinitrophenol übergeführt wurde. Es geht dies daraus hervor, dass Dinitrochlorbenzol für sich allein mit Natriumacetat in derselben Weise, wie oben beschrieben, erhitzt, fast gänzlich unverändert bleibt und höchstens Spuren von Dinitrophenol liefert.

Zürich, Universitätslaboratorium.