

680. C. Loring Jackson und H. A. Carlton: Ueber
Tetrachlor-dinitro-benzol.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 1. October 1902.)

Eine umfassendere Untersuchung über die Eigenschaften von solchen Benzolderivaten, welche Halogene und Nitrogruppen gleichzeitig enthalten, ist seit einigen Jahren im Laboratorium der Harvard University im Gange. Bei der Fortführung dieser Arbeiten haben wir nunmehr auch das 1.2.3.5-Tetrachlor-4.6-dinitro-benzol dargestellt; da aber das gründliche Studium seiner Reactionen uns noch einige Zeit in Anspruch nehmen wird, so möchten wir im Folgenden die bisher erzielten Resultate kurz mittheilen, um ungestört unsere Versuche zum Abschluss bringen zu können.

Das als Ausgangsmaterial dienende 1.2.3.5-Tetrachlorbenzol liess sich aus 2.4.6-Trichloranilin¹⁾ mit Hülfe des Verfahrens von Sandmeyer unter Anwendung von Kupferchlorür zu 61 pCt. der Theorie gewinnen. Die Umwandlung in das Mononitroderivat²⁾ gelang durch $\frac{1}{2}$ -ständiges Kochen mit rauchender Salpetersäure. 20 g der Mononitroverbindung wurden dann in einem mittels einer Glaskugel verschlossenen Kolben mit 200 ccm rauchender Salpetersäure der Dichte 1.5 und 80 ccm Schwefelsäure der Dichte 1.84 in lebhaftem Sieden erhalten. Nach Verlauf einer halben Stunde begannen Krystalle sich abzuscheiden; die Flüssigkeit wurde nunmehr abkühlen gelassen und in viel kaltes Wasser eingegossen. Das Product wurde aus 90-procentiger Essigsäure umkrystallisirt, bis es den constanten Schmp. 161—162° zeigte, dann bei 100° getrocknet und analysirt.

0.2044 g Sbst.: 0.3850 g AgCl. — 0.1845 g Sbst.: 15.3 ccm N (21°, 762 mm).

$C_6Cl_4(NO_2)_2$. Ber. Cl 46.40, N 9.15.

Gef. » 46.59, » 9.46.

Das nach dem Ergebniss dieser Analysen vorliegende 1.2.3.5-Tetrachlor-4.6-dinitrobenzol bildet grosse, weisse, rhombische Krystalle, die häufig etwas verzerrt erscheinen. Sie sind wenig löslich in Alkohol und kaltem Eisessig, in den anderen organischen Solventien jedoch leicht löslich.

Einwirkung von Natriumäthylat auf Tetrachlor-dinitrobenzol in der Kälte.

10 g Tetrachlordinitrobenzol wurden in 20 ccm trockenem Benzol gelöst und mit der durch Lösen von 3.17 g Natrium in 80 ccm abso-

¹⁾ V. Meyer und Sudborough, diese Berichte 27, 3151 [1894].

²⁾ F. Beilstein und Kurbatow, Ann. d. Chem. 192, 237.

lutem Alkohol gewonnenen Natriumäthylat-Lösung vermischt. Das Gefäss wurde hierbei durch Einstellen in Eis gekühlt. Nach zweitägigem Stehen liessen wir die Lösungsmittel freiwillig verdunsten, wuschen den orangefarbenen Rückstand, nachdem er erstarrt war, mit Wasser und krystallisirten die teigige Masse aus Alkohol um, bis ein constanter Schmelzpunkt von 76° erreicht war. Die Substanz wurde schliesslich im Vacuum getrocknet und mit folgendem Resultat analysirt:

0.2005 g Sbst.: 0.0883 g AgCl. — 0.3047 g Sbst.: 23.4 ccm N (24.5°, 764 mm).

$C_6Cl(NO_2)_2(O C_2H_5)_3$. Ber. Cl 10.61, N 8.37.

Gef. » 10.88, » 8.64.

Die neue Verbindung ist wahrscheinlich ein Chlor-dinitro-phloroglucin-triäthyläther, da 1.3.5-Trichlor-dinitrobenzol mit Natriumäthylat analog einen Dinitro-phloroglucintriäthyläther¹⁾ liefert. Sie krystallisirt in langen, weissen Nadeln und schmilzt bei 76°.

Das bei der Darstellung des soeben beschriebenen Körpers gewonnene Waschwasser ergab beim Ansäuern mit Salzsäure einen gelben Niederschlag, welcher durch Ausbreiten auf Filtrirpapier von anhängendem Oel befreit und zur weiteren Reinigung aus Ligroin oder einem Gemisch von Alkohol und Wasser umkrystallisirt wurde, bis er den constanten Schmp. 102—103° aufwies. Nach dem Trocknen im Vacuum gab die Verbindung folgende Analysenzahlen:

0.1551 g Sbst.: 0.0768 g AgCl. — 0.1661 g Sbst.: 14 ccm N (26°, 759 mm).

$C_6Cl(NO_2)_2(O C_2H_5)_2OH$. Ber. Cl 11.58, N 9.14.

Gef. » 12.25, » 9.34.

Wahrscheinlich liegt demnach ein Chlor-dinitro-phloroglucin-diäthyläther vor. Der Körper krystallisirt in gelben, dünnen Nadeln, schmilzt bei 102—103° und bildet Salze, von welchen die Baryum- und Blei-Verbindungen in Wasser unlöslich genug sind, um durch Fällung gewonnen werden zu können. Das bei 120° getrocknete Baryumsalz gab folgende Analyse:

0.1781 g Sbst.: 0.0543 g BaSO₄.

$C_{20}H_{20}O_{14}N_4Cl_2Ba$. Ber. Ba 18.31. Gef. Ba 17.93.

Dieses Salz ist nahezu unlöslich in kaltem Wasser, wird aber von heissem Wasser aufgenommen, aus welchem es sich in kleinen, gelben Nadeln abscheidet.

Die beiden im Voranstehenden beschriebenen Producte der Einwirkung von Natriumäthylat auf Tetrachlor-dinitrobenzol machen nicht mehr als 10 pCt. des Ganzen aus. Es war demnach zu vermuthen, dass die Reaction noch zu anderen Substanzen führt; dies ging auch schon daraus hervor, dass das bei der Reinigung des Tri-

¹⁾ Jackson und Lamar, Am. chem. Journ. 18, 664.

äthyläthers abfallende Waschwasser Natriumnitrit und Kochsalz enthielt. Das bisher noch unbekannte dritte Product der in Rede stehenden Umsetzung scheint ein mit Wasserdampf flüchtiges Oel zu sein, das sich beim Destilliren unter gewöhnlichem Druck zersetzt. Es bildet sich in noch grösserer Menge, wenn man das Natriumäthylat auf Tetrachlordinitrobenzol beim Siedepunkt des Alkohols einwirken lässt. Durch weitere Versuche hoffen wir in die Lage zu kommen, die Natur dieser Verbindung aufzuklären zu können. Bevor dieses Ziel erreicht ist, möchten wir auch darauf verzichten, das Verhalten des Tetrachlordinitrobenzols gegen Natriumäthylat mit dem verwandten Körper zu vergleichen.

Harvard University, Cambridge (Mass.), 6. Septbr. 1902.

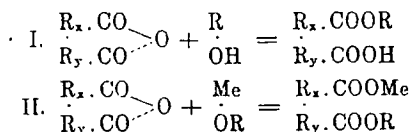
631. Robert Kahn: Ueber die Aufspaltung von Säureanhydriden durch Alkohole und Alkylate und den Mechanismus der Esterbildung.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Münster.]

(Eingegangen am 3. October 1902.)

Bei der Anlagerung von Alkoholen und Alkylaten an Anhydride asymmetrisch constituirter zweibasischer Säuren sind zwei verschiedene Estersäuren als Reactionsproducte vorauszusehen. Unter der Annahme nämlich, dass die Aufspaltung des Anhydridringes stets an derselben Stelle erfolgt und unter der weiteren Voraussetzung, dass die Alkohole als »Hydroxyde der positiven Radicale«¹⁾ wie die Basen in Form der Complexe R- und -OH, die Alkylate aber als den Salzen vergleichbare Verbindungen in Form der Spaltstücke RO- und -Me in Reaction treten, müssen, je nachdem die Esterbildung durch Alkohol oder durch Alkylat bewirkt wird, zwei isomere Estersäuren erwartet werden:

[In den folgenden Gleichungen sollen die durchbrochen gezeichneten Bindungen die Stelle bezeichnen, an der der Anhydridring aufgespalten wird; der Ausdruck -R_x, R_y- möge ein beliebiges asymmetrisches Radical vorstellen.]



¹⁾ Henry, diese Berichte 10, 2043 [1877]