tung der Monosulfosäuren auf Kaliumsalze etwa anhängende kleine Menge von Disulfosäure blieb auch gleich Anfangs fast ganz bei dem überschüssigen Baryumcarbonat. Die disulfosauren Baryumsalze sind sehr schwer löslich, daher auch ziemlich leicht von den monosulfosauren zu sondern. Das erwähnte, in weissen krustenförmigen Aggregaten erhaltene, anscheinend wasserfreie und in Wasser sehr schwer lösliche Baryum Salz ergab bei der Analyse die folgenden Werthe :

Angewandte Substanz 0,4110 Grm. (über Schwefelsäure getrocknet).

Verlor bis 150° kein Wasser.

Baryumsulfat 0,2290 = 32,60 pC. Ba.

Formel $C_6H_3ClS_2O_7Ba$ verlangt 32,34 pC. Ba.

2. Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf die Chlorphenolsulfosäuren; von *Denselben*.

Da die Nitrirung der erhaltenen Chlorphenolsulfosäuren in mehrfacher Beziehung von Interesse erscheinen mußte, so haben wir auch diesem Gegenstande eine aufmerksame Bearbeitung gewidmet.

Wir trugen die feste Sulfosäure, wie sie direct aus Chlorphenol und Schwefelsäure erhalten worden, in kleinen Portionen in Salpetersäure von 1,40 spec. Gewicht unter guter Abkühlung ein. Zuerst erfolgte ruhige Auflösung; bald aber begann die Ausscheidung eines hellgelben körnigkrystallinischen oder fein nadelförmigen, in kaltem Wasser fast unlöslichen, keinen Schwefel mehr enthaltenden Nitroproductes. Man fällte nach einiger Zeit mit kaltem Wasser

und süfste damit aus. Das nach Chlorpikrin riechende Filtrat lieferte beim langsamen Verdunsten noch wenige etwas gröfsere und langblättrige Krystalle derselben Substanz, später eine Krystallisation von Oxalsäure.

Der eine von uns hat schon im vorigen Jahre die Notiz *) bekannt gegeben, dafs bei diesem Nitrirungsprocefs Chlordinitrophenol von 80 bis 81° Schmelzpunkt auftritt, also aus der Sulfosäure der Schwefelsäurerest ausgeschieden, dagegen zweimal die Nitrogruppe eingeführt wird. Dieselbe Erscheinung beobachteten Darmstaedter und Wichelhaus **) beim Nitriren der α -Naphtolsulfosäure. Es ist bereits früher bemerkt worden, dafs dieses Chlordinitrophenol durch Nitriren unseres Chlorphenols erhalten wurde; das aus der Sulfosäure erzielte Product fällt sogleich viel reiner aus.

Obgleich die nitrierte Substanz im Wesentlichen die Eigenschaften des genannten Chlordinitrophenols zeigte, lag doch die Vermuthung nahe, dafs es Antheile anderer Nitrokörper enthalte. Das Orthochlordinitrophenolkalium ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, dabei sehr krystallisationsfähig. Wir versuchten daher, dieses schwer lösliche Kaliumsalz von etwa vorhandenen, leichter löslichen Kaliumsalzen durch fractionirte Krystallisation zu trennen, was in der That gelang.

Man übergofs das Nitroproduct mit viel Wasser, sättigte mit Kaliumcarbonat und engte die tief blutrothe Lösung durch Verdampfen entsprechend ein. Schon während des Erkalten schossen die hochrothen langen feinen Nadeln des Orthochlordinitrophenolkaliums reichlich an, ein herrlicher Anblick. Nach vollständigem Erkalten und Stehen über Nacht war der gröfste Theil dieses Salzes aus der Lösung krystallisirt;

---

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft II, 693.

**) Diese Annalen CLII, 298.

nach weiterem Einengen erfolgte nur mehr Weniges davon, wohl aber später ein ziegelrothes körniges und zuletzt ein leicht lösliches zinnoberrothes Kaliumsalz, dieses in feinen flachen kurzen Nadelchen.

Man reinigte die Salze sorgfältig durch häufiges Umkrystallisiren und zerlegte sie darauf in wässriger Auflösung mittelst verdünnter Salpetersäure. Das erste Salz lieferte dergestalt reines Dinitrochlorphenol von 80 bis 81° Schmelzpunkt, aus dem zweiten wurde ebenfalls ein Monochlor-dinitrophenol von 114° Schmelzpunkt, aus dem dritten ein Dichlornitrophenol von 106° Schmelzpunkt abgeschieden. Die Menge der beiden letzteren, offenbar neuen Nitrokörper betrug zusammen etwa 10 pC. vom Ganzen, der dritte war dabei in der geringeren Menge vorhanden.

Eine Nitrochlorphenolsulfosäure konnte man bei diesen Versuchen nicht erhalten. Wir behandelten umgekehrt das erste Dinitrochlorphenol mit concentrirter Schwefelsäure. Hierbei erfolgte unter Auflösung Entwicklung von NO₂, später schieden sich kleine körnige helle Kryställchen aus, wahrscheinlich die gewünschte Säure, von deren Isolirung nahm man jedoch vorläufig Abstand.

Dinitrochlorphenol von 80,5° Schmelzpunkt.

(*α-Chlordinitrophenol*, Faust und Saame.)

Diese Verbindung wurde zuerst von Dubois *) aus reinem Orthochlorphenol von 41° Schmelzpunkt und 218° Siedepunkt dargestellt, später von Faust und Saame **) aus Mononitrochlorphenol von 86 bis 87° Schmelzpunkt und aus flüchtigem Nitrophenol, zuletzt von Engelhardt und

---

*) Zeitschrift für Chemie 1867, 205.

**) Diese Annalen Suppl.-Bd. VII, 190.

Latschinoff *) aus α -Dinitrodichlorbenzol durch Einführen von HO gegen Cl mittelst Sodalösung. Wir erhielten dieselbe sowohl aus Orthochlorphenol als auch aus α - und β -Orthochlorphenolsulfosäure durch Nitration, und zwar am Einfachsten aus ihrem Kaliumsalze durch Zerlegung mit Salpetersäure.

Dieser schöne Nitrokörper von hellgelber, fast schwefelgelber Farbe ist in kaltem Wasser nur sehr wenig löslich, reichlicher, doch immer noch schwer, in heissem und daraus in feinen Nadeln oder langen Blättern krystallisirend. Von Schwefelsäure und Salpetersäure wird er leicht aufgenommen und aus solcher Lösung auf Wasserzusatz zum grössten Theil und körnig-krystallinisch wieder niedergeschlagen. Er löst sich leicht in Weingeist und Aether, daraus in schönen prismatischen Krystallen anschliessend, wie schon Körner beobachtete, ebenfalls leicht in Chloroform, und kann daraus in ziemlich grossen harten, Anfangs ganz klaren glasglänzenden, später leicht trübe werdenden prismatischen Krystallen erhalten werden, die äusserlich, auch mit ihrer gewöhnlich dunkelgelben Farbe an Kandiszucker erinnern.

Das Krystallsystem, dem dieser Körper angehört, ist das monokline mit den beobachteten Formen $OP. - P. + P\infty. \infty P. \infty P\infty$. Zwei und mehr Individuen sind häufig nach $\infty P\infty$ verwachsen, wonach auch Spaltbarkeit; der Bruch ist muschelrig.

Die monokline Krystallform leitet sich aus den folgenden Messungen ab, welche Herr F. Hessenberg an mehreren, besonders nett ausgebildeten Krystallen anzustellen die Gefälligkeit hatte, nämlich :

---

*) Zeitschrift für Chemie 1870, 234.

$$\infty P : \infty P = 64^{\circ}34'$$

$$0P : +P\infty = 137^{\circ}40'$$

$$0P : \infty P\infty = 109^{\circ}30'$$

Aus diesen drei Winkeln als Grundwerthen folgt

$$< C = 109^{\circ}30'.$$

und das Verhältniß der drei Diagonalen

$$a : b : c *) = 0,59553 : 1 : 0,73070$$

sowie ferner :

$$+P\infty : \infty P\infty = 112^{\circ}50'$$

$$0P : \infty P = 100^{\circ}16'12''; \text{ gemessen } 100^{\circ}17'$$

$$0P : -P = 132^{\circ}44'22''; \text{ gemessen } 132^{\circ}0'$$

$$-P : \infty P = 147^{\circ}31'50''.$$

Die Krystalle sind wasserfrei. Der Schmelzpunkt dieser Säure liegt nach mehreren Versuchen bei $80,5^{\circ}$ (81° Dubois, Faust und Saame; 80° Engelhardt und Latschinoff), der Erstarrungspunkt bei $68,5^{\circ}$ (69° Dubois, Faust und Saame); bei etwas höherer Temperatur sublimirt sie in kleinen Nadeln, bei raschem Erhitzen erfolgt Verpuffung. Sie ist mit Wasserdämpfen flüchtig und verbreitet einen eigenthümlichen safranartigen Geruch. Das Pulver derselben sowie ihrer Salze reizt zum Niesen, welche Eigenschaft sie mit anderen nitrirten Phenolen theilt. Ihr Geschmack ist bitter. An der Luft färbt sie sich röthlich, wahrscheinlich durch Ammoniakaufnahme, und ertheilt den Gegenständen, womit sie in Berührung kommt, eine intensiv röthlichgelbe Farbe. Gläser, welche zu ihrer Aufbewahrung dienen, werden bald gelb beschlagen.

*) a Orthodiagonale, b Klinodiagonale, c Hauptaxe.

Salze. — Die Salze dieses Dinitrochlorphenols krystallisiren im Allgemeinen leicht und schön, sind gewöhnlich gelb oder roth, sowie schwerlöslich in Wasser, Alkohol und Aether; bei starkem Erhitzen verpuffen sie. Sie färben intensiv röthlichgelb. Zu ihrer Darstellung bediente man sich der kohlen sauren Oxyde, frisch gefällt bei metallischen Basen. Dubois giebt nur wenige kurze Notizen über dieselben; analysirt wurde das Baryumsalz von Faust und Saame, das Natriumsalz von Engelhardt und Latschinoff.

Kaliumsalz, $C_6H_2Cl[NO_2]_2OK$. — Lange feine glänzende, bei durchfallendem Licht schön morgenroth gefärbte, bei auffallendem Licht fast weifs erscheinende, in der Flüssigkeit einen grünlichgelben Metalllüste zeigende Nadeln. Sie sind sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, wenig in Alkohol, fast unlöslich in Aether. Die Salzlösung ist orangeroth, gesättigt fast blutroth.

Angewandte Substanz 0,5456 Grm.

Kaliumplatinchlorid 0,5505 Grm.

Berechnet

Gefunden

15,21 pC. K

15,13 pC. K.

Ammoniumsalz, $C_6H_2Cl[NO_2]_2ONH_4$. — In kaltem Wasser und Weingeist ziemlich schwer, doch leichter wie das Kaliumsalz lösliche, orange- bis ockergelbe, bei auffallendem Licht grünlichweifs erscheinende feine glänzende Nadeln. Sie sind wasserfrei und sublimiren langsam über 120° , verflüchtigen sich auch allmählig mit Wasserdämpfen.

Natriumsalz, $C_6H_2Cl[NO_2]_2ONa + 3H_2O$. — Wird aus Wasser als scharlachrothe, zu Drusen gruppirte Krystallisation gewonnen, welche in ihrem Habitus an Flechtenarten erinnert, in kaltem Wasser schwer, leichter in heifsem, ziemlich schwer in Weingeist und fast gar nicht in Aether löslich ist. Aus weingeistiger Lösung erhielt man kleine rothe Nadelchen. Das wasserfreie Salz ist mehr gelbroth.

Angewandte Substanz 0,4560 Grm.

Verlust bis 140° 0,0833 Grm.; Natriumsulfat 0,1120 Grm.

	Berechnet	Gefunden
Na	7,81	7,93
3 H ₂ O	18,34	18,26.

Baryumsalz, $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}[\text{NO}_2]_2\text{O} \cdot \text{Ba} \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}[\text{NO}_2]_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$.

— Feine seideglänzende, gewöhnlich verfilzte Nadeln von hell safrangelber Farbe. Sie sind selbst in heissem Wasser sehr schwer löslich, ebenfalls schwerlöslich in Weingeist.

Angewandte Substanz 0,4750 Grm.

Verlust bis 150° 0,0160 Grm.; Baryumsulfat 0,1900 Grm.

	Berechnet	Gefunden
Ba	23,22	23,52
H ₂ O	3,05	3,37.

Bleisalz, $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}[\text{NO}_2]_2\text{O} \cdot \text{Pb} \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}[\text{NO}_2]_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$. —

Auch in heissem Wasser äusserst schwer lösliche, feine seideglänzende gelbe Nadelchen, getrocknet etwas dunkler gelb. Durch Bleilösung fällt aus der Auflösung eines dinitrochlorphenylsauren Salzes ein flockiger, fast orangerother Niederschlag.

Angewandte Substanz 0,3271 Grm.

Verlust bis 120° 0,0090 Grm.; Bleisulfat 0,1569 Grm.

Ueber 120° erhitzt trat schwache Zersetzung ein.

	Berechnet	Gefunden
Pb	31,36	32,70
H ₂ O	2,73	2,75.

Kupfersalz, $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}[\text{NO}_2]_2\text{O} \cdot \text{Cu} \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}[\text{NO}_2]_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$.

— Safrangelbe, in Wasser ziemlich schwer lösliche Nadeln. Bei langsamem Verdunsten der Lösung erhielt man nette platte Säulchen von braungelber Farbe.

Angewandte Substanz 0,2756 Grm.

Verlust bis 150° 0,0192 Grm.; Kupferoxyd 0,0398 Grm.

	Berechnet	Gefunden
Cu	6,74	6,96
2 H ₂ O	11,88	11,52.

Silbersalz, $C_6H_2Cl[NO_2]_2OAg$. — Die Auflösung des Dinitrochlorphenol-Kaliums oder -Ammoniums giebt mit Silbernitrat einen carmoisinrothen Niederschlag, der, aus heissem Wasser umkrystallisirt, feine hochrothe, das Licht grüngelb reflectirende Nadeln des Silbersalzes liefert. Es ist wasserfrei, sehr schwer in Wasser, etwas mehr in Weingeist auflöslich.

Aethylsalz oder Dinitrochlorphenetol, $C_6H_2Cl[NO_2]_2OC_2H_5$. — Wird leicht beim Behandeln der Silberverbindung mit Jodäthyl erhalten, und scheidet sich aus alkoholischer Auflösung in langen flachen, beinahe farblosen seideglänzenden Nadeln oder bei langsamem Verdunsten in wohlausgebildeten schiefrrhombischen tafelförmigen blafsgelben Krystallen aus. Der Aethyläther dieses Dinitrochlorphenols schmilzt bei 54 bis 55°, erstarrt wieder bei 44°, ist in höherer Temperatur flüchtig und riecht ziemlich stark, aber nicht unangenehm safranartig. Er ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform.

Dinitrochlorphenol von 114° Schmelzpunkt.

Dieser Nitrokörper wurde aus der gelinde erwärmten Auflösung des vorerwähnten ziegelrothen Kaliumsalzes durch verdünnte Salpetersäure in hellgelben Blättchen abgeschieden. Er ist schwer löslich in Wasser, doch beträchtlich löslicher als sein eben beschriebenes Isomeres, leichtlöslich in Alkohol, Aether und Chloroform. Aus viel Wasser erfolgte seine Krystallisation in feinen haarförmigen Nadeln, in flachen Säulchen aus Alkohol, aus Chloroform in netten blafsgelben quadratischen Tafeln.

Der Schmelzpunkt dieses Phenols wurde bei 114°, der Erstarrungspunkt bei 104° gefunden; über den Schmelzpunkt erhitzt sublimirt es in zarten glänzenden Blättchen, auch mit Wasserdämpfen verflüchtigt es sich langsam, dabei in Blätt-

chen oder flachen Nadeln sich wieder ansetzend. Es riecht schwach safranartig, stechend. Beim Erwärmen mit Salpetersäure blieb es unverändert, ist daher wahrscheinlich auf ein anderes Chlorphenol und zwar auf Parachlorphenol zu beziehen. Die *Salze* sind beträchtlich löslicher als diejenigen des vorhergehenden Phenols, krystallisiren auch nicht so schön und besitzen meistens eine hellrothe Farbe.

Faust und Saame *) beschrieben ein Dinitrochlorphenol von 111° Schmelzpunkt; aber weder die angegebenen Eigenschaften der Säure, die in unregelmäßig sechseitigen Tafeln aus Chloroform krystallisirte, noch diejenigen ihrer Salze passen auf unsern Körper.

Kaliumsalz, $C_6H_2Cl[NO_2]_2OK + H_2O$. — Zu kleinen Wärschen gruppirte oder ästige, an gewisse Flechtenarten erinnernde ziegelrothe Aggregate, die ziemlich löslich in Wasser sind, schwer in Weingeist und kaum in Aether. Wasserfrei ist dieses Salz blendend carmoisinroth.

1. Angewandte Substanz 0,5155 Grm.
Verlust bis 140° 0,0302 Grm.; Kaliumsulfat 0,1655 Grm.
2. Angewandte Substanz 0,4184 Grm.
Verlust bis 150° 0,0261 Grm.; Kaliumsulfat 0,1350 Grm.
3. Angewandte Substanz 0,3080 Grm.
Chlorsilber 0,1718 Grm.
4. Angewandte Substanz 0,3406 Grm.
Kohlensäure 0,3250 Grm.; Wasser 0,0485 Grm.

Berechnet		Gefunden			
		1.	2.	3.	4.
C ₆	26,23	—	—	—	26,02
H ₄	1,46	—	—	—	1,58
Cl	12,93	—	—	13,16	—
K	14,21	14,38	14,47	—	—
H ₂ O	6,55	5,86	6,24	—	—

*) Diese Annalen Suppl.-Bd. VII, 196.

Ammoniumsalz, $C_6H_2Cl[NO_2]_2ONH^4 + H_2O$. — Orangegelbe, in Wasser ziemlich lösliche Nadelchen, die beim Trocknen unter Abgabe des Krystallwassers sich röthen. Sie verflüchtigen sich allmählig über 120° .

Angewandte Substanz 0,3421 Grm.

Verlust bis 100° 0,0180 Grm.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	6,88	5,27.

Baryumsalz, $C_6H_2Cl[NO_2]_2O \cdot Ba \cdot C_6H_2Cl[NO_2]_2O + 2H_2O$. — Krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen ockergelben Nadelchen, die getrocknet orangeroth werden.

Angewandte Substanz 0,2972 Grm.

Verlust bis 160° 0,0174 Grm.; Baryumsulfat 0,0580 Grm.

	Berechnet	Gefunden
Ba	22,54	22,92
$2 H_2O$	5,92	5,75.

Silbersalz. — Wurde durch Fällern der wässerigen Auflösung des Ammoniumsalzes mit Silbernitrat als rother Niederschlag erhalten, der aus heissem Wasser in kleinen körnigen hellrothen Kryställchen anschofs.

Mononitrodichlorphenol von 106° Schmelzpunkt.

Das in Wasser am Leichtesten lösliche Kaliumsalz aus dem nitrirten Chlorphenolsulfosäurengemenge lieferte beim Zerlegen seiner wässerigen Auflösung mit Salpetersäure ein Mononitrodichlorphenol als krystallinischen flockigen hell-schwefelgelben Niederschlag, leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, sehr schwer löslich in Wasser. Es krystallisirt aus viel heissem Wasser in kleinen flachen hellgelben Nadelchen oder Blättchen, ebenfalls in Blättchen aus wässerigem Weingeist, aus Alkohol bei langsamer Verdunstung in ästig vereinigten Nadeln, welche bitter schmecken, wie alle diese Nitrokörper und geruchlos sind. Schmelzpunkt 106° , Erstarrungspunkt 96° . Höher erhitzt, sublimiren feine

Nädelchen; bei raschem starkem Erhitzen erfolgt Verpuffung. Auch diese Verbindung ist mit Wasserdämpfen flüchtig, dabei einen schwachen, nicht unangenehmen moschusartigen Geruch entwickelnd. Von mässig conc. Schwefelsäure wird sie auch beim Erwärmen unter Auflösung nicht verändert, erwärmte starke Salpetersäure verwandelt sie in Dinitrochlorphenol von 80 bis 81° Schmelzpunkt.

Die beiden Dichlornitrophenole von Seifart *) (Schmelzpunkt 125°) und Fischer, Faust und Saame **) (121 bis 122° Schmelzpunkt) erscheinen beim Vergleichen der angegebenen Eigenschaften der Säuren und Salze vom vorliegenden verschieden.

Angewandte Substanz 0,2410 Grm.; über Schwefelsäure getrocknet.

Chlorsilber 0,3284 Grm.

	Berechnet	Gefunden
$C_6H_3Cl_2NO_2O$	34,13 pC. Cl	33,71 pC. Cl.

Die gelb oder roth gefärbten *Salze* sind, so weit untersucht, in Wasser ziemlich leicht auflöslich.

Kaliumsalz, $C_6H_3Cl_2NO_2OK$. — Krystallisirt aus Wasser in kurzen flachen, oftmals drusenförmig gruppirten, lebhaft zinnoberrothen Nädelchen, die im reflectirten Lichte einen grünlichgelben metallischen Glanz zeigen. Sie sind selbst in kaltem Wasser ziemlich leicht auflöslich, weniger in Weingeist, kaum in Aether. Das Salz ist wasserfrei.

1. Angewandte Substanz 0,4330 Grm. (vor dem Trocknen 0,4390 Grm.).

Kaliumsulfat 0,1511 Grm.

2. Angewandte Substanz 0,4282 Grm. (vor dem Trocknen 0,4318 Grm.).

Kaliumsulfat 0,1526 Grm.

---

*) Diese Annalen Suppl.-Bd. VII, 198.

**) Diese Annalen Suppl.-Bd. VII, 180, 195.

		Gefunden	
	Berechnet	1.	2.
K	15,85	15,64	15,97.

Ammoniumsalz. — Hochgelbe Nadelchen.

Baryumsalz, $C_6H_2Cl_2NO_2O \cdot Ba \cdot C_6H_2Cl_2NO_2O + H_2O$. — Wird aus heissem Wasser in kleinen netten säulenförmigen orangegelben Krystallen erhalten, welche in Wasser und Weingeist ziemlich schwer löslich sind.

Angewandte Substanz 0,2625 Grm.

Verlust bis 160° 0,0085 Grm.

Baryumsulfat 0,1070 Grm.

	Berechnet	Gefunden
Ba	24,08	23,95
H ₂ O	3,16	3,24.

Silbersalz. — Der aus Ammoniumsalzlösung durch Silbernitrat gefällte rothe Niederschlag krystallisirte aus viel heissem Wasser in röthlichgelben seideglänzenden Nadelchen.

3. Dinitrochlorphenol von 69° Schmelzpunkt; von *Theodor Petersen*.

Der Schwefelsäurerest der Chlorphenolsulfosäuren wird noch bei Einwirkung beträchtlich verdünnterer Salpetersäure als solcher von 1,40 spec. Gew. leicht entfernt; fortgesetzte Versuche in dieser Richtung haben mich aber auf ein weiteres interessantes Dinitrochlorphenol geführt.

Ich arbeitete diesmal mit einer Salpetersäure von nur 1,33 spec. Gew. und kühlte dabei sehr gut ab. Bei Anwendung noch schwächerer Säure erhielten Faust und Saame Mononitrochlorphenol. Die in kleinen Portionen eingetragene rohe Chlorphenolsulfosäure löste sich ohne Entwicklung