

Immerhin ist damit der Haupteinwand gegen die chinoide Formel des Brasileins gefallen, und das abnorme Verhalten des Letzteren bestünde nur darin, dass neben der normalen Reduction noch eine Reihe anderer, complicirter, secundärer Reactionen mit verläuft.

Wir möchten aber schliesslich noch betonen, dass diese Reduction die chinoide Formel zwar wahrscheinlich macht, aber die von uns<sup>1)</sup> als eventuell möglich erwähnte indigoähnliche Structur (unter Verdoppelung des Moleküls) nicht derogirt. Die Bestimmung der Molekulargrösse des Brasileins ist also noch heute sehr wünschenswerth, und wir werden daher unsere Versuche in dieser Richtung noch weiter fortsetzen.

Wien, I. chem. Universitäts-Laboratorium.

666. R. Nietzki und Waldemar Zänker:  
Ueber ein neues Trinitrochlorbenzol.

(Eingeg. am 2. November 1903; mitgetheilt in der Sitzung am 9. November von Hrn. H. Simonis.)

Durch Nitriren von Chlorbenzol mit rauchender Salpetersäure und Schwefelsäurehydrat gelangt man bekanntlich zum Dinitrochlorbenzol,  $\text{Cl}:(\text{NO}_2)_{1,2,4}$ ; erst durch Anwendung eines Gemisches von anhydridhaltiger Schwefelsäure und Salpetersäuremonohydrat lässt sich dieses in das Trinitrochlorbenzol,  $\text{Cl}:(\text{NO}_2)_{1,2,4,6}$ , überführen<sup>2)</sup>.

Durch weiteres Nitriren des *m*-Chlornitrobenzols war Laubenheimer nur zum Dinitrochlorbenzol,  $\text{Cl}:(\text{NO}_2)_{1,3,4}$ , gelangt. Da die weitere Nitrirung des Dinitrochlorbenzols erst vor verhältnissmässig kurzer Zeit ausgeführt ist und ihre Entdeckung wohl in engem Zusammenhang mit den Fortschritten steht, welche inzwischen in der Fabrication concentrirter Säuren gemacht wurden, versuchten wir, in das Laubenheimer'sche Dinitrochlorbenzol-1.2.4 eine weitere Nitrogruppe einzuführen.

Wir bedienten uns dabei eines Verfahrens, welches dem in oben citirtem Patent der chemischen Fabrik Griesheim beschriebenen analog ist:

40 g Dinitrochlorbenzol-1.3.4 wurden in 80 g gekühlte, rauchende Schwefelsäure von 40 pCt. Anhydridgehalt eingetragen. Nach vollständiger Lösung des Nitrokörpers trägt man das Ganze allmählich

<sup>1)</sup> Diese Berichte 36, 400 [1903].

<sup>2)</sup> D. R.-P. Nr. 78309.

in eine Mischung von 160 g Schwefelsäurehydrat und 120 g Salpetersäure von 1.52 spec. Gewicht ein. Nachdem die erste Reaction vorüber ist, erhitzt man das Ganze (zweckmässig in einem Gusseisen-Topf) allmählich auf 140—150°, hält es kurze Zeit bei dieser Temperatur und giesst nach dem Erkalten auf Eis. Die Ausbeute an rohem Trinitrokörper ist etwa der Menge des Dinitrochlorbenzols gleich.

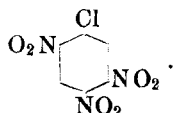
Das reine Trinitrochlorbenzol krystallisirt aus Alkohol in gelblichen, bei 116° schmelzenden Blättchen, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol, Benzol und Eisessig.

$C_6H_2Cl(NO_2)_3$ . Ber. C 29.08, H 0.82, N 17.01, Cl 14.32.

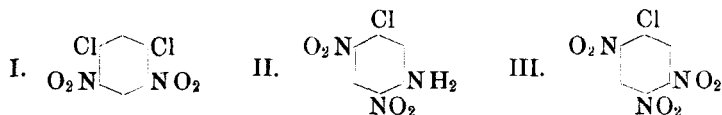
Gef. » 29.02, » 1.06, » 17.01, » 14.21.

Bekanntlich tauscht das Dinitrochlorbenzol-1.2.4 mit grosser Leichtigkeit sein Chlor gegen andere Radicale aus; im Dinitrochlorbenzol-1.3.4 dagegen ist das Chloratom in Folge des Einflusses, welchen die metaständige Nitrogruppe ausübt, stabil. Die Orthostellung der beiden Nitrogruppen bewirkt jedoch die Austauschfähigkeit der Einen davon, und zwar ist es nach den bisherigen Erfahrungen die zum Chlor in Metastellung stehende Nitrogruppe.

Die Constitution des neuen Trinitrochlorbenzols liess sich aus seiner Bildung mit grosser Wahrscheinlichkeit voraussehen. Die neu hinzutretende Nitrogruppe wird durch das Chlor in Ortho, durch die paraständige Nitrogruppe in Meta dirigirt, und diese Voraussetzung führt zu der Formel:



Die Eigenschaften des Körpers entsprechen dieser Constitution: er tauscht sowohl seine Nitrogruppe aus, als auch das Chloratom; er ist, wenn man will, eine Combination der beiden Dinitrochlorbenzole 1:2:4 und 1:3:4. Es zeigte sich, dass die Nitrogruppe hier die labilere ist, denn es gelingt leicht, dieselbe, beispielsweise gegen den Aminorest, auszutauschen und das Chlor intact zu lassen. Der Austausch der metaständigen Nitrogruppe schien hier fast selbstverständlich. Ein Nachweis dafür schien sehr leicht. Nietzki und Schedler haben gefunden, dass im Dinitrodichlorbenzol von der Constitution I



sich beide Chloratome nach einander austauschen lassen. Zum Beispiel lässt sich leicht durch Austausch des einen Chlors gegen den

Ammoniakrest ein Dinitrochloranilin von der Constitution II erhalten. Derselbe Körper musste entstehen, wenn das Trinitrochlorbenzol III die metaständige Nitrogruppe gegen Amid umtauschte.

Der Versuch schien zuerst diese Voraussetzung nicht zu bestätigen, der erhaltene Körper zeigte sich von dem früher dargestellten Chlordinitranilin verschieden, und wir waren lange Zeit geneigt, einen Austausch der paraständigen Nitrogruppe anzunehmen. Der Schmelzpunkt des aus Dinitrodichlorbenzol dargestellten Körpers lag bei  $182^{\circ}$ , das aus Trinitrochlorbenzol erhaltene Product schmolz stets  $6-8^{\circ}$  tiefer und zeigte im Krystallhabitus einen auffallenden Unterschied. Während der erstere Körper in compacten, langen Nadeln krystallisirte, bildete der Letztere zarte, rhombische Blättchen. Hr. Dr. Käch in Basel, welcher eine krystallographische Untersuchung der Substanz vornahm, erklärte dieselben jedoch für krystallographisch identisch, und der Umstand, dass bei weiterer Reinigung die Schmelzpunkte immer näher rückten, und dass namentlich beim Schmelzen eines Gemisches von beiden keine Erniedrigung eintrat, hat uns von der Identität überzeugt. Der Umtausch der Nitrogruppe erfolgt schon bei gewöhnlicher Temperatur, leichter bei gelindem Erwärmen, und ist von einer momentanen Rothfärbung des Gemisches begleitet. Will man die Reste von Aminen einführen, so empfiehlt es sich, die austretende salpetrige Säure durch ein schwaches Alkali zu binden. Man fügt am besten die äquivalente Menge von Kreide oder Soda hinzu.

Der Austausch des Chloratoms erfordert eine höhere Temperatur und eine energischere Einwirkung, in einigen Fällen die gleichzeitige Anwesenheit von fixen Alkalien.

Es lassen sich aus dem neuen Trinitrochlorbenzol durch Austausch der Nitro-, bezw. der Nitro- und Chlor-Gruppe alle Körper erhalten, welche aus dem Dichlordinitrobenzol dargestellt wurden<sup>1)</sup>. Auch alkoholische Kalilauge wirkt auf die Nitrogruppe ähnlich, wie auf das Chloratom, und erzeugt die betreffende Aethoxylverbindung.

Basel, Universitätslaboratorium.

---

<sup>1)</sup> Vergl. Zänker, Inaugural-Dissertation, Basel 1903.