

Ueber die Einwirkung von Chlorjod auf
Pikrinsäure;

von J. Stenhouse *).

Ich habe früher **) angegeben, daß bei dem Digeriren von Pikrinsäure mit einer starken wässerigen Lösung von Chlorjod Chlorpikrin und Chloranil gebildet werden. Bei der Art, wie der Versuch damals ausgeführt wurde, konnte ein anderes etwa gleichzeitig gebildetes chlorhaltiges Product nicht wohl isolirt werden. Da keine jodhaltige Verbindung auftrat, schien es, daß das Chlor das active Agens bei der Reaction zwischen Chlorjod und Pikrinsäure sei, und das Jod nur den Vermittler für die Einwirkung des Chlors abgebe.

Dinitrochlorphenylsäure. — Nach einigen in neuerer Zeit angestellten Versuchen fand ich, daß das beste Verfahren zur Behandlung der Pikrinsäure mit Chlorjod das folgende ist. 3 Theile Pikrinsäure, 3 Th. Wasser und 1 Th. Jod wurden in einen mit zwei Röhren versehenen Kolben gebracht, deren eine als Kühlröhre diente, während die andere bis nahe an den Boden des Kolbens hinabreichte; durch die letztere wurde ein Strom von Chlorgas eingeleitet. Der Inhalt des Kolbens wurde in mäßigem Kochen erhalten und Chlor während einiger Stunden eingeleitet. Bald verdichteten sich ölige Tropfen von Chlorpikrin in der Kühlröhre, aber diese verschwanden allmählig wieder, und Kohlensäure und Stickoxyd wurden entwickelt, zugleich mit einer geringen Menge salpetriger Dämpfe. Das Zuleiten von Chlor wurde nun unterbrochen, und das Chlorjod in einem Paraffinbad bei etwa 120 bis 130° möglichst abdestillirt. Wird

*) Journal of the Chemical Society, new series, V, 433.

**) Diese Annalen CXXXIV, 218.

jedoch die Behandlung mit Chlorjod genügend lange fortgesetzt, so ist Chloranil das einzige bestimmte Product.

Der krystallinische Rückstand wird nach dem Waschen mit einer geringen Menge kalten Wassers mit einer beträchtlichen Menge reinen Wassers gekocht, die Flüssigkeit filtrirt und das Filtrat krystallisiren gelassen. Da die Säure selbst in siedendem Wasser nur schwierig löslich ist, so ist der auf dem Filter ungelöst gebliebene Theil noch einmal mit der Flüssigkeit auszuziehen, aus welcher die Säure auskrystallisirt ist. Die so erhaltenen fast reinen Krystalle der Säure werden durch 1- oder 2maliges Umkrystallisiren vollständig gereinigt.

Die Säure schmilzt bei 103° C.; sie verflüchtigt sich etwas bei 100° und in beträchtlicherer Menge mit den Dämpfen von siedendem Wasser. Sie scheidet sich aus ihren wässerigen Lösungen fast vollständig aus, wenn diese mit Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure stark angesäuert werden.

Die bei 100° getrocknete Säure ergab Zahlen, welche der Formel $C_6H_2Cl(NO_2)_2 \cdot H \cdot O$ entsprechen :

	berechnet		gefunden
C ₆	72	32,95	32,91
H ₃	3	1,37	1,59
Cl	35,5	16,25	16,18
N ₂	28	12,81	—
O ₅	80	36,62	—
	218,5	100,00.	

Das Silbersalz wurde dargestellt durch Neutralisiren einer siedenden Lösung der Dinitrochlorphenylsäure mit kohlen-saurem Silber. Das Silbersalz wurde umkrystallisirt und bei 100° getrocknet; es ergab dann bei der Analyse einen der Formel $C_6H_2Cl(NO_2)_2 \cdot Ag \cdot O$ entsprechenden Silbergehalt (gefunden 33,00 u. 32,92 pC. Ag; berechnet 33,17 pC. Ag).

Aus den hier mitgetheilten Resultaten ergibt sich, daß die in der oben beschriebenen Weise erhaltene Säure der Zusammensetzung nach mit Griefs' *) Dinitrochlorphenylsäure identisch ist, mit welcher sie auch in allen ihren Eigenschaften übereinstimmt. Griefs, welchem ich etwas von meiner Säure zusandte, theilte mir mit, daß er dieselbe bei Vergleichung mit von ihm dargestellter Dinitrochlorphenylsäure in jeder Beziehung identisch befunden hat. Durch Behandlung der Dinitrochlorphenylsäure mit Schwefelammonium wurde sie zu Amidonitrochlorphenylsäure umgewandelt, welche auch mit der von Griefs erhaltenen identisch ist.

Griefs' Verfahren zur Darstellung der Dinitrochlorphenylsäure besteht bekanntlich darin, aus Phenol gechlortes Phenol zu bereiten und dieses mit Salpetersäure zu behandeln. Die so erhaltene rothe ölige Masse wird durch Umwandlung in das Ammoniumsalz gereinigt. Dieses Verfahren ist langwierig, und giebt keineswegs eine gute Ausbeute; es steht somit dem hier beschriebenen Verfahren, welches von der Pikrinsäure ausgeht, nach.

Einwirkung von Chlorjod auf Styphninsäure. — Wird Styphninsäure in ähnlicher Weise wie Pikrinsäure mit Chlorjod behandelt, so unterliegt sie einer ganz anderen Art von Zersetzung und wird sie anscheinend zu Chlorpikrin und Kohlensäure umgewandelt, ohne daß eine chlorhaltige Säure oder Chloranil gebildet wird. Dieses Resultat bestätigt die von mir bereits **) ausgesprochene Bemerkung: daß die Styphninsäure nicht, wie dieß Erdmann irriger Weise annahm, lediglich oxydirte Pikrinsäure ist, sondern einen ganz andersartigen, mit dem der Pikrinsäure in Nichts zusammenhängenden Kern besitzen muß.

*) Diese Annalen CIX, 286.

**) Daselbst CXLI, 226.
