

## 211. A. Faust und H. Müller: Ueber (Meta?) Chlorphenol und dessen Nitroderivate.

(Eingegangen am 13. October; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Das Auftreten zweier isomerer Nitro- und Sulpho-Phenole beim Einwirken von Salpetersäure bez. Schwefelsäure auf Phenol machte es in hohem Grade wahrscheinlich, dass auch bei der Einwirkung von Chlor auf Phenol zwei isomere Monochlorphenole auftreten. Es ist uns auch gelungen, das zweite Monochlorphenol unter den Produkten der Einwirkung von Chlor auf Phenol zu finden.

500 Gramm krystallisirtes, farbloses Phenol wurden geschmolzen und, ohne Abkühlung, so lange trocknes Chlor hineingeleitet, bis das Gewicht des Phenols um 200 Gramm zugenommen hatte; es sind dies einige Gramme Chlor mehr, als zur Bildung von Monochlorphenol erforderlich ist.

Darauf wurde die rothe Flüssigkeit destillirt; sie siedete zwischen 175 bis 220°. Der zwischen 175 bis 200° siedende Theil wurde für sich aufgefangen und wiederholt bis zu einem festen Siedepunkt fractionirt. Dieser lag bei 175,5—177° und das Produkt war das gesuchte Monochlorphenol.

Dieses Monochlorphenol ist eine farblose, ölige Flüssigkeit, die selbst bei  $-15^{\circ}$  nicht fest wird und bei 175,5—177° — also 5 Grade niedriger als seine Muttersubstanz — siedet; es besitzt den eigenthümlichen unangenehmen und anhaftenden Geruch der gechlorten Phenole im Allgemeinen.

Dieses Monochlorphenol ist identisch mit demjenigen, welches Schmitt\*) durch Destillation des Platindoppelsalzes des salzsauren Diazophenols (aus flüchtigem Nitrophenol) in kleiner Menge erhalten, aber nicht weiter untersucht hat.

Wir haben diesen Versuch von Schmitt wiederholt und können seine Angaben im Allgemeinen bestätigen. Das erhaltene Rohprodukt siedete zwischen 175—195°; es ist also kein einheitlicher Körper. Doch gelingt es nach einigen fractionirten Destillationen leicht den zwischen 175—177° siedenden Theil zu isoliren. Wir haben auch die Nitroprodukte dieses Chlorphenols und des, durch Einleiten von Chlor in Phenol erhaltenen, Chlorphenols untersucht und beide identisch gefunden.

Dieses neue Chlorphenol enthält also das Chlor an der Stelle, an welcher im flüchtigen Nitrophenol die Nitrogruppe steht. Man nimmt an, dass diese Stellung die Meta-Stellung sei, wofür einige Thatsachen sprechen; wir sind jetzt damit beschäftigt, die Kalischmelze unseres Chlorphenols hierauf zu untersuchen.

\*) Diese Berichte I, 68.

Mit verdünnter Salpetersäure bildet dies Chlorphenol zwei isomere Mononitrochlorphenole. Hierzu trugen wir es allmählig in Salpetersäure von 1,36 spec. Gew. ein, die vorher mit gleichen Theilen Wasser verdünnt war, liessen das Gemisch 24 Stunden kalt aufeinander einwirken und verwandelten dann die Nitroprodukte in Baryumsalze. Es war leicht, in den Baryumsalzen zwei verschiedene Krystallformen zu erkennen und diese, durch ihre sehr verschiedene Löslichkeit in Wasser, von einander zu trennen.

Das eine Chlornitrophenol ist bis jetzt noch unbekannt gewesen, das andere ist identisch mit dem Orthonitrochlorphenol. Wir werden das erste als Chlornitrophenol und das zweite als Chlororthonitrophenol beschreiben.

Das Chlornitrophenol,  $C_6H_4[NO_2]ClO$ , scheidet sich aus seiner heissen wässrigen Lösung theils als Oel, theils in gelben weichen und feinen Nadeln ab. Es hat einen starken safranartigen Geruch, ist sehr flüchtig mit Wasserdämpfen und schmilzt bei  $70^\circ$ . — Es ist wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Chloroform und krystallisirt aus Chloroform in schlecht ausgebildeten gelben, platten Nadeln.

Chlornitrophenol-Kalium  $C_6H_3Cl(NO_2)OK$  krystallisirt in rothen, glänzenden, langen, platten Nadeln und ist leicht löslich in Wasser.

Chlornitrophenol-Calcium,  $(C_6H_3ClNO_2O)_2Ca + H_2O$ , bildet rothbraune, kurze Prismen, die oft warzig gruppirt sind; ist ziemlich löslich in Wasser.

Chlornitrophenol-Baryum,  $(C_6H_3ClNO_2O)_2Ba + H_2O$ , bildet kupferbraune, kurze Blätter, die meistens zu kleinen Warzen vereinigt sind. Schwer löslich in kaltem Wasser, in heissem nicht viel löslicher; die heiss gesättigte Lösung setzt nach dem Erkalten nur wenige Krystalle ab.

Chlornitrophenol-Silber,  $C_6H_3Cl(NO_2)OAg$ , bildet carmoisinrothe, glänzende Blättchen, die in Wasser schwer löslich sind.

Chlororthonitrophenol,  $C_6H_4(NO_2)ClO$ , scheidet sich aus seiner Lösung in heissem Wasser theils als allmählig erstarrendes Oel, theils in milchweissen, seideglänzenden Nadeln ab. Es ist etwas flüchtig mit Wasserdämpfen. Schmilzt bei  $110-111^\circ$ . Es ist identisch mit dem zuerst von dem Einen von uns\*) aus dem bei  $111^\circ$  schmelzenden Chlordinitrophenol, durch Herausnahme einer Nitrogruppe, erhaltenen  $\beta$  Chlornitrophenol. Später\*\*) erhielt es auch Armstrong durch Einführen von 1 Atom Chlor in Orthonitrophenol. Wir können diese Angabe von Armstrong bestätigen.

Chlororthonitrophenol-Baryum  $(C_6H_3ClNO_2O)_2Ba + 7H_2O$ , krystallisirt aus heissem Wasser in dunkelgelben, glänzenden, langen Nadeln und ist leicht löslich in heissem Wasser.

\*) Zeitschrift für Chemie 1871, 889.

\*\*) Chem. Soc. J. 10, 12. Zeitschrift für Chemie 1871, 591.

Chlororthonitrophenol-Calcium  $(C_6 H_3 Cl NO_2 O)_2 Ca + 4 H_2 O$ , krystallisirt aus heissem Wasser in reingelben, langen, fächrig gruppirten Nadeln. Dieses schöne Salz ist nicht ganz leicht löslich in Wasser.

Durch Eintragen unseres Chlorphenols in Salpetersäure von 1,36 spec. Gew. erhielten wir nur ein Chlordinitrophenol. Es krystallisirt aus Chloroform in irregulären sechsseitigen Tafeln, die bei  $111^{\circ}$  schmelzen und ist identisch mit dem zuerst von Faust und Saame\*) beschriebenen  $\beta$  Chlordinitrophenol. Darauf erhielt dieses Chlordinitrophenol Faust\*\*) wieder 1. durch Einführen von Chlor in Dinitrophenol von  $114^{\circ}$  Schmelzpunkt; 2. durch Reduction der Pikrinsäure zu Amidodinitrophenol, Verwandeln dieses in die Diazoverbindung und Zersetzen durch Kochen mit Salzsäure und 3. durch Einleiten von Chlor in ein Gemenge von Para- und Meta-Sulfophenol und späteres Nitriren.

Später stellte Armstrong\*\*\*) dieses Chlordinitrophenol dar 1. durch Einführen von Chlor in Dinitrophenol von  $114^{\circ}$  Schmelzpunkt bei Gegenwart von Antimonpentachlorid, 2. durch Nitriren von Dichlorphenolparasulfosäure, 3. durch weiteres vorsichtiges Nitriren von Orthonitrodichlorphenol Schmelzpunkt  $125^{\circ}$  und 4. durch Nitriren von Orthonitrochlorphenol.

Chlordinitrophenol-Baryum  $(C_6 H_2 Cl (NO_2)_2 O)_2 Ba + 9-10 H_2 O$ . Krystallisirt aus heissem Wasser in kurzen gelben Prismen, die nach dem Austreiben des Krystallwassers ziegelroth werden. Dies Salz scheint mit 10 Atomen Wasser zu krystallisiren und etwas davon an der Luft leicht zu verlieren; wir erhielten bei vielen Krystallwasserbestimmungen Zahlen, die für 9,  $9\frac{1}{2}$  und 10 Atome Krystallwasser stimmen.

Mitunter erhält man dieses Baryumsalz auch in dicken, schweren, gelben Prismen mit 14,5 pCt. Krystallwasser. Versetzt man eine Lösung dieses Chlordinitrophenols in Ammoniak mit einer Lösung von Chlorbaryum, so fällt ein schwer lösliches, in kurzen blassgelben Nadeln krystallisirendes Ammondoppelsalz heraus, welches nach der Formel  $(C_6 H_2 Cl (NO_2)_2 O)_2 Ba + 2 C_6 H_2 Cl (NO_2)_2 ONH_4 + 12 H_2 O$  zusammengesetzt zu sein scheint.

Göttingen, 11. October 1872.

\*) Annalen Chemie Ph. 7. Suppl.-Band, 196.

\*\*) Zeitschrift für Chemie 1871, 339.

\*\*\*) Chem. Soc. J. 10, 12. Zeitschrift für Chemie 1871, 590—592, 516—522 und 677—679. Chem. Soc. J. (2) 9, 1112 und 10, 93.