

Das Silbersalz $C_6H_3Br(NO_2)(OAg)$ ist ein dunkelrother, in Wasser sehr schwer löslicher Niederschlag.

	Berechnet	Gefunden
Silber	33.23	33.32.

Giessen, Universitäts-Laboratorium, im Mai 1878.

291. E. Uhlemann: Ueber Metachlorphenol.

(Eingegangen am 27. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ueber Metachlorphenol liegt nur eine Angabe von Beilstein u. Kurbatow¹⁾ vor, welche es als eine bei 214° siedende Flüssigkeit beschrieben. Ich habe zunächst das Metachlorphenol in bekannter Weise aus dem Metachloranilin durch Ueberführung des letzteren in das schwefelsaure Diazosalz und Zersetzung desselben durch Wasser dargestellt. Da die Ausbeute eine sehr geringe war, weil selbst bei Anwendung grosser Mengen von Aether die Fällung des schwefelsauren Diazochlorbenzols eine sehr unvollständige ist, habe ich diesen Weg verlassen und auf Veranlassung von Prof. Laubenheimer die im Folgenden beschriebene Methode zur Darstellung des Metachlorphenols benutzt, welche eine viel bessere Ausbeute liefert. Fein zerriebenes salpetersaures Metachloranilin wurde in Wasser suspendirt, unter guter Abkühlung solange salpetrige Säure eingeleitet, bis Alles gelöst war, und die Lösung darauf mit einer eiskalten concentrirten wässrigen Quecksilberchloridlösung versetzt. Hierdurch wurde ein Quecksilberdoppelsalz in feinen, weissen Nadeln ausgefällt, das sich schwer in kaltem, viel leichter in warmem Wasser löst und mit einiger Vorsicht daraus umkrystallisirt werden kann. Durch Salpetersäure wird es leicht gelöst. In trockenem Zustande und bei Lichtabschluss ist es beständig. Es verpufft beim Erhitzen und explodirt bei starkem Schlag mit dumpfem Knall. Um aus diesem Quecksilbersalz das Chlorphenol zu gewinnen, erhitzt man seine wässrige Lösung bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung, versetzt mit Natronlauge, filtrirt vom gefällten Quecksilberoxyd ab und zieht aus dem mit einer Säure versetzten Filtrat das Phenol mit Aether aus. Nach mehrmaliger Rectification siedet es bei 211—212° (nicht corr.) und erstarrt leicht beim Abkühlen zu einer aus weissen Nadeln bestehenden Krystallmasse, welche nach dem Abpressen bei 28.5° schmilzt. Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
Chlor	27.62	27.70.

Durch Eintragen von Metachlorphenol in abgekühlte Salpetersäure vom spec. Gew. 1.42, Füllen mit Wasser und Destillation des Nieder-

¹⁾ Ann. Chem. 176, 45.

schlages mit Wasserdampf erhält man ein Nitroprodukt, das im Wesentlichen aus dem von Laubenheimer¹⁾ durch Kochen von Dinitrochlorbenzol $C_6H_3 \cdot Cl(1)NO_2(3)NO_2(4)$ mit Natronlauge dargestellten Nitrochlorphenol $C_6H_3 \cdot OH(1)Cl(3)NO_2(6)$ besteht. Zur Entscheidung der Frage, ob neben diesem Nitrochlorphenol beim Nitriren von Metachlorphenol noch ein zweites isomeres [$C_6H_3 \cdot OH(1)Cl(3)NO_2(4)?$] gebildet wird, reichte das vorhandene Material nicht aus. Zur Reindarstellung des Nitrochlorphenols $C_6H_3 \cdot OH(1)Cl(3)NO_2(6)$ wurde das Rohprodukt in das Natriumsalz übergeführt, dieses umkrystallisirt und aus dem reinen Salz (gef. 11.82, ber. 11.76 pCt. Na) das Phenol wieder abgeschieden. Es bildete citronengelbe dünne Prismen oder Nadeln und zeigte namentlich die beiden so charakteristischen Schmelzpunkte 38.9 und 32.7°. Bequemer als in der angegebenen Weise erhält man dieses Nitrochlorphenol aus dem Metachloranilin, indem man salpetrige Säure in die wässrige Lösung des salpetersauren Metachloranilins einleitet und die Flüssigkeit darauf der Destillation unterwirft. Das so dargestellte Nitrochlorphenol vom Schmp. 38.9 und 32.7° ergab bei der Analyse:

	Berechnet	Gefunden
Chlor	20.46	20.59
Stickstoff	8.08	8.06.

Der aus dem Silbersalz durch Erwärmen mit Methyljodid dargestellte Nitrochlorphenolmethyläther $C_6H_3Cl(NO_2)(OCH_3)$ krystallisirt aus Alkohol in langen, flachen, nur wenige Millimeter breiten, schwach gelblichgrün gefärbten Nadeln vom Schmp. 70.5°. Aus der Lösung in alkoholischem Ammoniak schied er sich dagegen in kleinen, glänzenden Prismen aus. In Aether und in heissem Alkohol ist er leicht löslich.

	Berechnet	Gefunden
Stickstoff	7.47	7.10.

Wird der Methyläther mit alkoholischem Ammoniak 10 Stunden lang auf 180° erhitzt, so geht er in Nitrochloranilin $C_6H_3 \cdot NH_2(1)Cl(3)NO_2(6)$ vom Schmp. 123.5° über.

Giessen, Universitäts-Laboratorium, im Mai 1878.

292. O. Hesse: Ueber Conchininsulfat.

(Eingegangen am 27. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In der Sitzung der Pariser pharmaceutischen Gesellschaft am 9. Januar dieses Jahres machte Petit die Mittheilung, dass nach seinen Versuchen das „Chinidinsulfat“ des Handels bei 100° äusserst geringe Mengen Wasser verliere und daher anzunehmen sei, dass dieses

¹⁾ Diese Berichte IX, 768.