

515. F. Beilstein und A. Kurbatow: Ueber Chlornitroaniline.

(Eingegangen am 7. November; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nitrodichloraniline $C_6H_2Cl_2(NO_2) \cdot NH_2$.

Nitrodichloraniline mit p-Stellung der Chloratome.

1) (s) Nitro-p-dichloranilin $NH_2 \underset{1}{Cl} \underset{2}{Cl} \underset{4}{NO_2} \underset{5}{Cl}$ entsteht neben (v) Nitro-p-dichloranilin beim Nitriren der Acetylverbindung des p-Dichloranilins. Man trennt die beiden Acetylderivate durch Benzol, worin das Derivat des (s) Nitrodichloranilins viel löslicher ist. Man zerlegt es durch Zersetzen mit Ammoniak auf 180° .

Gelbe Nadeln (Schmlzp. 153°). Beim Austausch von NH_2 gegen Chlor entsteht (s) Nitro-a-trichlorbenzol (Schmlzp. 58°).

Das Acetylderivat $C_6H_2Cl_2(NO_2) \cdot NH(C_2H_3O)$ schmilzt bei $145-146^\circ$.

2) (v) Nitro-p-dichloranilin $NH_2 \underset{1}{Cl} \underset{2}{Cl} \underset{5}{NO_2} \underset{6}{Cl}$ entsteht ebenfalls beim Nitriren von p-Dichloranilin. Zu seiner Darstellung wird die Acetylverbindung mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt. Wahrscheinlich ist dieses Nitrodichloranilin identisch mit jenem, das Körner¹⁾ erhielt beim Erhitzen von β -Dinitro-p-dichlorbenzol mit Ammoniak auf 160° .

Hellgelbe Nadeln (Schmlzp. $67-68$). Giebt beim Austausch von NH_2 gegen Cl (v) Nitro-a-trichlorbenzol (Schmlzp. $88-89^\circ$).

Das Acetylderivat schmilzt bei $204-205^\circ$.

Nitrodichloranilin mit o-Stellung der Chloratome.

1) (s) Nitro-(a)o-dichloranilin $NH_2 \underset{1}{Cl} \underset{3}{Cl} \underset{4}{Cl} \underset{6}{NO_2}$ entsteht beim Erhitzen von (s) Nitro-a-trichlorbenzol (Schmlzp. 58°) mit alkoholischem Ammoniak auf 200° oder beim Nitriren von (a) o-Dichloracetanilid. Im letzteren Falle entstehen zwei isomere Verbindungen, die man durch Alkohol trennt. Zuerst krystallisirt das Acetylderivat des (s) Nitro-(a)o-dichloranilins, dann jenes des (v) Nitro-(a)o-dichloranilins. Aus den Mutterlaugen haben wir eine kleine Menge der Acetylverbindung eines Dinitro-dichloranilins isolirt. Die Acetylverbindungen der beiden Nitrodichloraniline zerlegten wir durch concentrirte Schwefelsäure.

Gelbe Nadeln (Schmlzp. 175°). Beim Ersetzen von NH_2 durch Cl wird (s) Nitro-a-trichlorbenzol (Schmlzp. 58°) erhalten, beim Behandeln mit Aethylnitrit entsteht (a) Nitro-o-dichlorbenzol (Schmelzpunkt 43°).

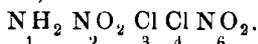
Das Acetylderivat schmilzt bei $123-124^\circ$.

¹⁾ Jahresb. f. Chemie 1875, 852.

2) (v) Nitro-(a) o-dichloranilin $\text{NH}_2 \text{NO}_2 \text{Cl Cl}$ schmilzt bei 95—96°.

Das Acetylderivat schmilzt bei 152—153°.

Das Dinitro-dichloranilin, dessen Bildung aus o-Dichloranilin wir oben erwähnten, hat vermuthlich die Constitution



Aus seiner Acetylverbindung durch concentrirte Schwefelsäure abgetrennt, krystallisirt es in grossen, rothen Nadeln (Schmelzp. 127 bis 128°).

Das Acetylderivat schmolz bei 245—246°.

3) (v) Nitro-(v) o-dichloranilin $\text{NH}_2 \text{Cl Cl NO}_2$ entsteht beim Erhitzen von (v) Nitro-(v)trichlorbenzol (Schmelzp. 55—56°) mit alkoholischem Ammoniak auf 210°.

Hellgelbe Krystallnadeln (Schmelzp. 162—163°); gehen beim Behandeln mit Aethylnitrit in (a) Nitro-o-dichlorbenzol (Schmelzp. 43°) über.

Nitrodichloraniline mit m-Stellung der Chloratome.

1) p-Nitro-(s) m-dichloranilin $\text{NH}_2 \text{Cl NO}_2 \text{Cl}$. Beim Nitriren der Acetylverbindung des symmetrischen m-Dichloranilins entstehen zwei isomere Nitrodichloranilide, die man durch Schwefelkohlenstoff trennt. Das Acetylderivat des o-Nitrodichloranilins ist darin löslich, jenes des p-Nitrodichloranilins nicht.

Grosse, gelbe Nadeln (Schmelzp. 170—171°); geben beim Behandeln mit Aethylnitrit (v) Nitro-m-dichlorbenzol $\text{Cl NO}_2 \text{Cl}$, das in Nadeln krystallisirt und bei 71° schmilzt.

Das Acetylderivat schmilzt bei 222°.

2) o-Nitro-(s) m-Dichloranilin $\text{NH}_2 \text{NO}_2 \text{Cl Cl}$ bildet gelbe Nadeln, die bei 79° schmelzen. Beim Behandeln mit Aethylnitrit entsteht (a) Nitro-m-dichlorbenzol (Schmelzp. 33°).

Das Acetylderivat schmilzt bei 138—139°.

Die folgenden beiden Nitrodichloraniline sind von Witt¹⁾ dargestellt worden.

3) o-Nitro-(a) m-dichloranilin $\text{NH}_2 \text{Cl Cl NO}_2$ (Schmelzpunkt 100°). Schmelzpunkt des Acetylderivates 188°.

4) p-Nitro-(v) m-dichloranilin $\text{NH}_2 \text{Cl Cl NO}_2$ (Schmelzpunkt 188°). Schmelzpunkt des Acetylderivates 210°.

Beim Erhitzen von Nitro-s-trichlorbenzol $\text{Cl NO}_2 \text{Cl Cl}$

¹⁾ Diese Berichte VII, 1604 und VIII, 143.

(Schmlzp. 68^o) mit alkoholischem Ammoniak entsteht Nitrochlorphenylendiamin $\text{NH}_2 \text{NO}_2 \text{NH}_2 \text{Cl}$ und kein Nitrodichloranilin. Es treten also, ganz wie bei der analogen Bromverbindung¹⁾, beide um die Nitrogruppen gelagerte Chloratome in Wechselwirkung.

Nitrotrichloranilin $\text{C}_6\text{HCl}_3(\text{NO}_2)\cdot\text{NH}_2$.

Es ist uns nicht gelungen die Acetylverbindung des gewöhnlichen (s) Trichloranilins zu nitriren, während doch das entsprechende Tribromanilin sich leicht nitriren liess.²⁾

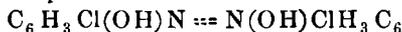
Nitro-*a*-trichloranilin $\text{NH}_2 \text{NO}_2 \text{Cl Cl Cl}$ erhielten wir beim Nitriren der Acetylverbindung des *a*-Trichloranilins. Das Acetylderivat zerlegten wir durch Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf 100^o. Gelbe Nadeln (Schmlzp. 124^o).

Das Acetylderivat schmilzt bei 193^o.

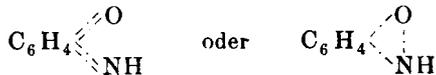
St. Petersburg, Technologisches Institut.

516. Robert Hirsch: Ueber das sogenannte Dichlorazophenol.
(Eingegangen am 7. Novbr.; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Durch Zusatz von Chlorkalklösung zu einer Lösung von salzsaurem Paramidophenol erhielten Schmitt und Bennewitz (J. pr. Ch. N. F. 8, 1) eine gut charakterisirte Verbindung, welche nach ihnen ein Dichlorazophenol von der Formel



sein soll. Die Eigenschaften sowohl wie die Bildungsweise machen diese Ansicht über die Natur der Verbindung sehr wenig wahrscheinlich. Sie gleicht in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften sehr dem Chinon; bedenkt man nun, dass alle oxydirenden Substanzen (selbst Eisenchlorid), wenn sie in genügender Menge hinzugesetzt werden, das Paramidophenol in Chinon verwandeln, so kommt man unwillkürlich zu der Ansicht, dass der Körper von Schmitt und Bennewitz das Chlorsubstitutionsprodukt eines zwischen dem Amidophenol und dem Chinon in der Mitte liegenden Chinonimids



ist. Um diese Ansicht experimentell zu prüfen, veranlasste Hr. Prof. Fittig mich zu einer genaueren Untersuchung des sogenannten Dichlorazophenols. In Bezug auf die Darstellung und die Eigenschaften des Körpers fand ich die Angaben von Schmitt und Bennewitz

¹⁾ Körner, Jahresb. 1875, 353.

²⁾ Remmers, diese Ber. VII, 351.