

(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⁾

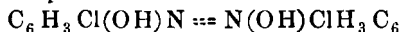
Nitro-*a*-trichloranilin $\text{NH}_2 \text{NO}_2 \text{Cl Cl Cl}$ erhielten wir beim Nitriren der Acetylverbindung des *a*-Trichloranilins. Das Acetylderivat zerlegten wir durch Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf 100^o. Gelbe Nadeln (Schmlzp. 124^o).

Das Acetylderivat schmilzt bei 193^o.

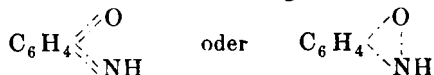
St. Petersburg, Technologisches Institut.

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.

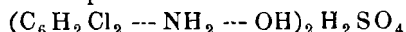
bestätigt. Durch Destillation mit Wasserdämpfen oder durch Umkrystallisiren aus Eisessig lässt er sich leicht reinigen. Auf die letztere Weise erhält man ihn in hübschen, goldgelben Krystallen, die bei 86° schmelzen.

Wird der fein geriebene und mit Wasser zu einem dicken Brei angerührte Körper unter guter Abkühlung und beständigem Umrühren mit dem 6—8fachen Volumen conc. Salzsäure versetzt, so löst er sich grösstentheils oder vollständig auf, und nach einigen Secunden scheiden sich weisse Blättchen in so reichlicher Menge aus, dass die ganze Flüssigkeit die Consistenz eines dünnen Breies annimmt. Diese Verbindung, die man leicht durch Absaugen, Auflösen in wenig Wasser und Zusatz von conc. Salzsäure reinigen kann, ist salzsaures Dichloramidophenol



Von reinem Wasser wird sie theilweise unter Abscheidung der freien Base zersetzt, in ganz verdünnter Salzsäure löst sie sich leicht und völlig farblos auf. Fügt man zu dieser Lösung kohlenstoffsaures Natrium, so scheidet sich das freie Dichloramidophenol in krystallinischen Flocken ab, aber diese lösen sich im Ueberschuss des Fällungsmittels sofort wieder auf. Fügt man jetzt einige Tropfen Essigsäure hinzu, so erscheint der Niederschlag wieder. Durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser unter möglichstem Abschluss der Luft erhält man es in kleinen, farblosen Sternchen, die in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser, in Alkohol und Aether leicht löslich sind. Der Schmelzpunkt konnte nicht bestimmt werden, da die Base von 140° an sich zersetzt. Trotzdem lässt sie sich aber bei vorsichtigem Erhitzen theilweise ohne Zersetzung sublimiren.

Versetzt man die conc. Lösung des salzsauren Salzes mit verdünnter Schwefelsäure, oder schüttelt man die ätherische Lösung der freien Base mit verdünnter Schwefelsäure, so scheidet sich das schwefelsaure Dichloramidophenol

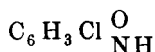


als krystallinischer Niederschlag ab. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser, unter Zusatz von einigen Tropfen Schwefelsäure, erhält man das Salz rein in kleinen, farblosen Nadeln.

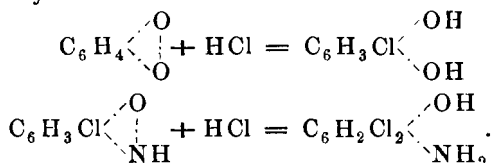
Zur Darstellung des entsprechenden Dichlorphenols wurde das schwefelsaure Salz mit wenig Alkohol angerührt und dann mit einer gesättigten Lösung von salpetriger Säure in Alkohol übergossen. Das Salz löste sich schnell, und unmittelbar nach der Lösung schied sich die gebildete Diazoverbindung in kleinen, braunen Nadeln ab, die sich aus heissem Alkohol umkrystallisiren lassen. Ich habe diese Verbindung bis jetzt nicht analysirt, sondern sie durch Kochen mit Alkohol am Rückflusskühler in Dichlorphenol verwandelt. Dieses krystallisirt

aus verdünntem Alkohol in langen, dünnen, biegsamen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 54 — 55° liegt. In Wasser ist es nicht, in Alkohol sehr leicht löslich. Mit Wasserdämpfen ist es leicht flüchtig.

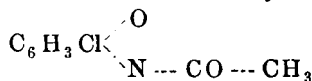
Die glatte Umwandlung in Dichloramidophenol durch Anlagerung der Elemente von einem Molekül Salzsäure ist nicht verständlich, wenn der Verbindung die von Schmitt und Bennowitz angenommene Constitution zukommt, während sie, wenn die oben angenommene Formel



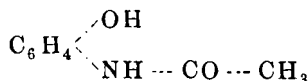
richtig ist, als vollständig analog dem Verhalten des Chinons gegen Salzsäure erscheint, welches dadurch, wie Wöhler zuerst beobachtete, in Monochlorhydrochinon verwandelt wird:



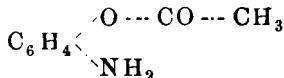
Die Frage, ob diese Formel der wirkliche Ausdruck für die Zusammensetzung der Verbindung ist, wird sich wahrscheinlich endgültig durch Einführung der Acetylgruppe entscheiden lassen. Ist die Formel die richtige, so wird man eine Acetylverbindung



erhalten können, die voraussichtlich mit reducirenden Substanzen ein Acetylamidophenol



geben wird, welches verschieden von der auf andere Weise darstellbaren Verbindung



sein muss. Meine Versuche in dieser Richtung sind noch nicht weit vorgeschritten, ich habe bis jetzt nur gefunden, dass die gelbe Verbindung mit Chloracetyl eine völlig farblose, in Wasser unlösliche, gut charakterisirte Verbindung giebt.

Da ich für einige Zeit am chemischen Arbeiten verhindert bin, möchte ich mir durch diese vorläufige Mittheilung das Recht wahren, meine Versuche später zu Ende zu führen.

Strassburg i. E., den 2. Nov. 1878.