

Aus der Identität, resp. Nichtidentität, des so erhaltenen Körpers, mit dem aus dem *m*-Nitrophenol erhaltenen, müsste sich die Constitution des letzteren unzweideutig ergeben.

Diese Versuche sind angestellt, führten aber zu dem überraschenden Resultate, dass es auf keine Weise gelingt, das amidirte *p*-Dichlorbenzol in das entsprechende Phenol überzuführen. Eine Diazoverbindung war überhaupt nicht zu erhalten, wohl aber ein Diazoamidokörper, welcher indess die für diese Substanzen charakteristischen Umsetzungen nicht zeigt.

Ueber diese Substanz ist von Hrn. Th. Zettel in der folgenden Abhandlung berichtet.

Heidelberg. Universitäts-Laboratorium.

---

#### 474. Theodor Zettel: Ueber die Einwirkung von salpetriger Säure auf Amido-*p*-Dichlorbenzol.

(Eingegangen am 5. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

In der vorstehenden Abhandlung von Schlieper ist mitgetheilt, dass es nicht gelingt, das Amido-*p*-Dichlorbenzol in eine Diazo- und Hydroxyverbindung zu verwandeln. Da es aus den dort mitgetheilten Gründen wichtig erschien, ein Hydroxy-*p*-Dichlorbenzol darzustellen, habe ich die bei Einwirkung von salpetriger Säure auf das Amidoderivat entstehende Verbindung untersucht, in der Hoffnung, dass dieselbe als eine Diazoverbindung reagiren und durch Salzsäure in das Oxyderivat zu verwandeln sein würde.

Die entstehende Verbindung habe ich rein erhalten und analysirt. Sie krystallisirt in sehr schönen, lebhaft diamantglänzenden Prismen. Sie hat die Formel der erwarteten Diazoamidoverbindung; ob sie aber eine solche, oder ein Isomeres, eine Amidoazoverbindung ist, konnte ich noch nicht sicher entscheiden.

Mit rauchender Salzsäure gekocht, bleibt sie unverändert. Mit derselben auf 130° erhitzt, zerfällt sie in Dichloranilin und Tetrachlorhydrochinon.

Mit Zinnchlorür reducirt, giebt sie Dichloranilin und eine Base von der Formel des Dichlorphenylhydrazins. Das Verhalten der letzteren entspricht auch einem solchen, insofern sie auf Fehling'sche Lösung sehr stark reducirend einwirkt. Dagegen verbindet sie sich, soweit ich bisher beobachten konnte, nicht mit Aldehyden und Ketonen. Es ist daher nicht völlig ausgeschlossen, dass sie ein dem Hydrazin isomeres Dichlorphenylendiamin ist. Letzteres würde dann für die Auffassung des Körpers als Amidoazoverbindung sprechen.

Leider war ich während meines nur kurzen Aufenthaltes in Heidelberg nicht im Stande, diese Frage endgültig zu entscheiden, was durch eine weitere Untersuchung hoffentlich bald erreicht werden wird.

#### Darstellung des Tetrachlordiazoamidobenzols.

*p*-Dichloranilin, welches ich durch Reduction des nitrirten *p*-Dichlorbenzols dargestellt hatte, wurde in möglichst wenig absolutem Alkohol gelöst und unter Kühlung und Umrühren die berechnete Menge Amylnitrit eingetragen. Alsbald schied sich ein rothgelber Körper aus, der, schwer löslich in Alkohol und Aether, aus heissem Ligroin in prachtvollen, lebhaft diamantglänzenden Prismen, aus Benzol in feinen Nadeln krystallisirte und bei 170° unter Zersetzung schmolz.

Analyse: Ber. für  $C_6H_3 \cdot Cl_2 \cdot N : N \cdot NH \cdot C_6H_3 \cdot Cl_2$ .

Procente: C 42.98, H 2.09, N 12.53, Cl 42.38.

Gef. » » 42.64, » 2.37, » 12.42, » 42.47.

Beim Kochen mit rauchender Salzsäure am Rückflusskühler bleibt die Substanz unverändert. Auch durch Kochen mit Wasser, Erhitzen mit Schwefelsäure u. s. w. gelingt die Einführung einer Hydroxylgruppe nicht. Meist trat überhaupt gar keine Stickstoffentwicklung ein. Die Substanz wurde daher mit rauchender Salzsäure im Rohr bei 130° erhitzt. Hierbei trat vollständige Spaltung ein, aber es bildeten sich statt des erwarteten Dichlorphenols Dichloranilin und Tetrachlorhydrochinon, welche durch Alkali getrennt wurden. Der Röhreninhalt, welcher eine graue Krystallmasse darstellte, wurde mit Aether behandelt und die ätherische Lösung mit wenig verdünntem Alkali geschüttelt; beim Ansäuern der alkalischen Lösung erhielt ich Krystalle, die aus Benzol umkrystallisirt, Schmelzpunkt (232°) und alle Reactionen des Tetrachlorhydrochinons zeigten. (Ueberführung in Chloranil).

Analyse: Ber. für  $C_6Cl_4(OH)_2$ .

Procente: Cl 57.08.

Gef. » » 57.28.

In der ätherischen Salzsäure hinterblieb *p*-Dichloranilin, welches leicht rein erhalten und identificirt werden konnte. Der Mechanismus dieser eigenthümlichen Reaction ist nicht völlig klar. Offenbar spielt dabei die Salzsäure eine wesentliche Rolle, welche ja in ähnlicher Weise auch auf Amidoazobenzol einwirkt.

#### Reduction.

Das Tetrachlordiazoamidobenzol wurde unter Erwärmen in eine Lösung der berechneten Menge Zinnchlorür in concentrirter Salzsäure eingetragen und das Erwärmen fortgesetzt, bis Alles gelöst war.

Beim Erkalten erstarrt die Lösung zu einem Krystallbrei, der aus dem Zinndoppelsalze des *p*-Dichloranilins und dem Chlorhydrate des vermuthlichen *p*-Dichlorphenylhydrazins bestand. Das Gemenge wurde auf Thon abgesaugt, dann mit Wasser zersetzt und das als Oel abgeschiedene *p*-Dichloranilin mit Aether entfernt, die wässrige Lösung wurde alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt. Aus dem ätherischen Extracte erhielt ich einen Körper, der aus heissem Wasser in feinen weissen Nadeln krystallisirte, den Schmp.  $105^{\circ}$  zeigte, Fehling'sche Lösung stark reducirte und der Analyse nach *p*-Dichlorphenylhydrazin war.

Analyse: Ber. für  $C_6H_3Cl_2NH \cdot NH_2$ .

Procente: N 15.83, Cl 40.66.

Gef. » » 15.29, » 40.26.

Das salzsaure Salz krystallisirte aus verdünnter Salzsäure in feinen Nadeln.

Analyse: Ber. für  $C_6H_3Cl_2 \cdot NH \cdot NH_2 \cdot HCl$ .

Procente: HCl 17.09.

Gef. » » 17.01.

Leider bin ich durch meinen Fortgang von Heidelberg verhindert, diese Untersuchung zu Ende zu führen. Dieselbe soll indessen im hiesigen Laboratorium fortgesetzt werden.

Heidelberg. Universitätslaboratorium.

#### 475. Heinrich Gümbel: Ueber nitrirte *o*-Jod- und *o*-Jodosobenzoësäure.

(Eingegangen am 5. October; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Während *m*- und *p*-Jodbenzoësäure beim Eintragen in rauchende Salpetersäure glatt nitriert werden, erhält man bekanntlich bei entsprechender Behandlung der *o*-Jodbenzoësäure die stickstofffreie Jodosobenzoësäure. Es erschien nun von Interesse, zu prüfen, ob *o*-Jodbenzoësäure überhaupt nicht nitrirbar sei. Ich habe daher auf Veranlassung von Hrn. Prof. Victor Meyer die Einwirkung von Salpetersäure auf dieselbe unter verschiedenen Bedingungen untersucht und Folgendes gefunden:

Während man durch Behandeln mit Salpetersäure allein nur Jodosäure erhält, gewinnt man bei der Behandlung mit Salpeterschwefelsäure 3 verschiedene Säuren: bei niederer Temperatur: nitrierte Jodosäure; bei etwas höherer Temperatur: nitrierte *o*-Jodbenzoësäure; bei noch höherer Temperatur, unter massenhafter Jodentwicklung, eine höher nitrierte Benzoësäure.