

### 133. Paul Herschmann: Ueber die Einwirkung von salpetriger Säure auf Amido-*p*-dichlorbenzol.

(Eingegangen am 5. März.)

Im vorigen Jahre wurde von Hrn. Zettel<sup>1)</sup> eine, im hiesigen Laboratorium durch Einwirkung von salpetriger Säure auf das Amido-*p*-dichlorbenzol erhaltene Verbindung beschrieben, von welcher derselbe nicht sicher entscheiden konnte, ob dieselbe eine Diazoamido- oder die isomere Amidoazoverbindung darstelle. Hr. Zettel hatte durch Reduction der Verbindung mittels Zinnchlorür Dichloranilin und eine Base von der Formel des Dichlorphenylhydrazins erhalten, welche letztere Fehling'sche Lösung stark reducirte, sich aber mit Aldehyden und Ketonen nicht verband.

Um nun die Frage nach der Constitution des erhaltenen Reductionsproductes, welches als Dichlorphenylhydrazin oder als ein isomeres Dichlorphenyldiamin angesprochen werden konnte, zu entscheiden, wurde zunächst der Versuch gemacht, das Chlor in der Verbindung durch Wasserstoff zu ersetzen, doch gelang dies auf keine Weise, weder bei Anwendung von Zinkstaub, Natriumamalgam, noch selbst von Natriummetall. Es wurde daher die Verbindung nach einem von E. (v. Meyer<sup>2)</sup> angegebenen Verfahren mit einer Jodlösung behandelt, um auf diese Weise das vermuthliche Dichlorphenylhydrazin in ein substituirtes Benzol zu verwandeln. In der That erwies sich das Reactionsproduct als Dichlorjodbenzol, womit nachgewiesen ist, dass die fragliche Verbindung ein Dichlorphenylhydrazin und daher das Einwirkungsproduct von salpetriger Säure auf Amido-*p*-dichlorbeuzol eine Diazoamidoverbindung darstellt.

#### Darstellung und Reduction des Tetrachlordiazoamidobenzols.

Die Darstellung dieses Körpers geschah nach der Vorschrift von Hrn. Zettel. Es empfiehlt sich hiebei, einen ziemlichen Ueberschuss von Amylnitrit anzuwenden, da der Körper sich sodann rascher und in theoretischer Ausbeute ausscheidet. Das auf Thonplatten getrocknete Tetrachlordiazoamidobenzol wurde sodann mit etwas mehr als der berechneten Menge Zinnchlorür und rauchender Salzsäure am Rückflusskühler gekocht, bis Alles gelöst war, und in noch warmem Zustande langsam mit verdünnter Kalilauge bis zur Lösung der anfangs gefällten Zinnsäure versetzt, die beiden abgeschiedenen freien Basen mit Aether ausgeschüttelt, der Aether abgedunstet und der Rückstand mit viel verdünnter Salzsäure behandelt; hiebei bleibt das Dichloranilin grossentheils ungelöst, während das Hydrazin als Salz

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 2471.

<sup>2)</sup> Journ. für prakt. Chem. 144, 115.

in Lösung geht. Die vom Dichloranilin abfiltrirte Lösung wurde gekocht, durch Ausziehen mit Aether vollständig von Dichloranilin befreit, zur Trockne gedampft und das ausgeschiedene salzsaure Salz auf Thontellern getrocknet.

#### Darstellung des Dichlorjodbenzols.

Das in viel Wasser gelöste salzsaure Hydrazin wurde langsam in überschüssige Jodlösung eingetragen, wobei sich ein Oel auschied. Die ganze Masse wurde sodann mehrere Stunden im Wasserbad erwärmt, mit schwefliger Säure entfärbt und das am Boden ausgeschiedene Oel mit Aether ausgezogen, der Aether abdestillirt und das Oel der Destillation unterworfen; hiebei ging es fast vollständig zwischen 250—251° über. Beim Abkühlen erstarrte das Destillat nicht, sondern wurde nur sehr zäh und schied eine kleine Menge von Krystallen ab.

Analyse: Ber. für  $C_6H_3Cl_2J$ .

	Procente: $Cl_2 + J$	72.43.
Gef. »	»	72.09.

Zur Trennung des zusammenbestimmten Jod- und Chlorsilbers wurden dieselben mit concentrirtem Ammoniak behandelt; durch besondere Versuche wurde festgestellt, dass hiebei wegen der, wenn auch geringen, Löslichkeit des Jodsilbers eine Correctur anzubringen ist, welche für 10 ccm Ammoniak 0.0055 g beträgt.

Analyse: Ber. für  $C_6H_3Cl_2J$ .

	Procente: J	46.52.
Gef. mit Corr. »	»	46.43.

Die Nitroverbindung wurde durch Auflösen in rauchender Salpetersäure und Ausfällen des Reactionsproductes durch Wasser erhalten; dieselbe krystallisirte aus Alkohol in feinen, fast farblosen Nadeln vom scharfen Schmp. 82°.

Analyse: Ber. für  $C_6H_2Cl_2JNO_2$ .

	Procente $Cl_2 J$	62.06.
Gef. »	»	61.65.
	Ber. Procente: J	39.94.
Gef. »	»	39.22.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.