

## Mittheilungen.

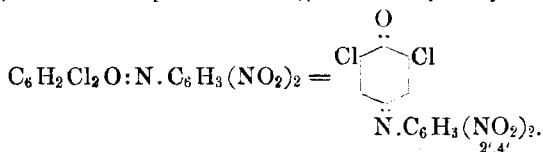
555. Frédéric Reverdin und Pierre Crépieux:  
Chlorirung des *p*-Amido- und des *p*-Oxy-*o'*,*p'*-dinitrodiphenylamins  
mittels Natriumchlorat und Salzsäure.

(Eingegangen am 1. October 1903.)

Beim Behandeln des *p*-Amido-*o'*,*p'*-dinitrodiphenylamins mit chlor-saurem Kalium und Salzsäure bilden sich Chlorderivate des *p*-Oxy-*o'*,*p'*-dinitrodiphenylamins, indem die Amidogruppe bei der Reaction oxydirt wird. Man erhält nun die gleichen Derivate aus dem *p*-Amido- wie aus dem *p*-Oxy-*o'*,*p'*-dinitrodiphenylamin. Obwohl die weiter unten besprochenen Reactionen recht glatt verlaufen und befriedigende Ausbeuten liefern, so ist doch die Reinigung der meisten der erhaltenen Producte, zum Zweck der Analyse bezw. bis zu constantem Schmelzpunkt, eine langwierige Operation. Erst nach wiederholten Krystallisationen unter Anwendung verschiedener Lösungsmittel gelingt es, den richtigen Schmelzpunkt zu erhalten. Im Laufe unserer Untersuchungen konnten wir manchmal bemerken, dass Reactionsproducte, die nach verschiedenen Krystallisationen denselben Schmelzpunkt beibehielten und unter dem Mikroskop vollkommen einheitliche Substanzen zu sein schienen, trotzdem noch nicht rein waren, und dass ihr Schmelzpunkt durch fortgesetztes Krystallisiren noch beträchtlich stieg.

Chlorirt man mittels Natriumchlorat und Salzsäure *p*-Amido- oder *p*-Oxy-*o'*,*p'*-Dinitrodiphenylamin, so entstehen je nach den Bedingungen das *m,m*-Dichlor-*p*-chinon-*o'*,*p'*-dinitrophenylimid oder das *m,m*-Dichlor-*p*-oxy-*o'*,*p'*-dinitrodiphenylamin, deren Darstellung und Eigenschaften wir speciell untersucht haben.

*m,m*-Dichlor-*p*-chinon-*o'*,*p'*-dinitrophenylimid,



Man erhält diesen Körper, indem man zu einer auf ungefähr 20° abgekühlten Lösung von 10 g *p*-Oxy-*o'*,*p'*-dinitrodiphenylamin in 250 ccm Essigsäure von 90 pCt. 15 ccm einer 5 g Natriumchlorat enthaltenden Lösung hinzufügt und darauf mit 25 ccm Salzsäure von 21° Bé. auf einmal versetzt. Die Temperatur steigt von selbst auf ungefähr 35—40°, und es bildet sich ein Niederschlag, der zuerst braun aussieht,

was höchstwahrscheinlich von der intermediären Bildung des Dichlorhydroxylderivates herrührt, sich aber immer mehr gelb färbt. Die Mischung muss sorgfältig geschüttelt werden.

Wenn der Niederschlag gelb geworden ist, so wird er filtrirt, gewaschen und getrocknet. Das so erhaltene Reactionsproduct, welches oberhalb 200° schmilzt, wird durch wiederholte Krystallisationen aus Eisessig, aus Benzol und Ligroin und aus mit Wasser verdünntem Aceton gereinigt. Man erhält es auf diese Weise in gelben, hellorange-farbigen, verfilzten Nadeln, die in pulverisirtem Zustand stark elektrisch sind. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 219–220°; der Körper ist wenig löslich in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, ziemlich löslich in Aceton, sowie in Benzol, Chloroform und Eisessig, unlöslich in Ligroin.

0.1918 g Sbst.: 0.2954 g CO<sub>2</sub>, 0.0296 g H<sub>2</sub>O. — 0.1942 g Sbst.: 0.2990 g CO<sub>2</sub>, 0.0322 g H<sub>2</sub>O. — 0.1916 g Sbst.: 0.1617 g AgCl.

C<sub>12</sub>H<sub>5</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. C 42.11, H 1.46, Cl 20.76.  
Gef. » 42.00, 42.00, » 1.71, 1.84, » 20.88.

Er widersteht der Einwirkung von Essigsäureanhydrid, wenn man ihn mit Letzterem eine Stunde kochen lässt.

Diese Substanz ist in der Kälte in Sodalösung unlöslich, löst sich aber beim Erwärmen, indem sie sich in das leicht lösliche Natriumsalz des entsprechenden Hydroxylderivates umwandelt.

Bei der Reduction mittels schwefliger Säure erhält man die gleiche Verbindung.

Durch Einwirkung von Anilin auf das Dichlor-*p*-chinondinitrophenylimid erhält man eine in feinen Nadeln krystallisirende Verbindung; der Körper reagirt auch mit alkoholischem Ammoniak, indem er eine in Sodalösung lösliche Verbindung liefert. Erwärmt man ihn längere Zeit mit einer concentrirten Lösung von Natriumacetat auf dem Wasserbade, so verwandelt er sich theilweise in das Hydroxyderivat. Wenn man eine Lösung von 1 Theil Dichlorchinonimid in 10 Theilen concentrirter Schwefelsäure während mehrerer Tage bei Zimmertemperatur sich selbst überlässt, so geht es fast vollständig in das *p*-Oxy-*m, m*-dichlor-*o', p'*-dinitrodiphenylamin vom Schmp. 207° über. In dieser Reaction bilden sich auch durch Spaltung des Moleküls, Dichlorchinon C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(:O)<sub>2</sub><sup>1,4</sup>(Cl)<sub>2</sub><sup>2,6</sup> und Dinitranilin C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NH<sub>2</sub>)<sup>1</sup>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>2,4</sup>.

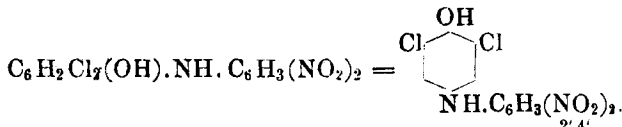
Diese Spaltung ist eine vollständigere, wenn man das dichlorirte Chinonimid mit verdünnter Schwefelsäure in offenem Gefässe oder mit Wasser unter Druck auf 200° erwärmt.

Was die Constitution des obigen Körpers anbelangt, so ist ausserdem die *o*-Stellung der zwei Chloratome zum Chinonsauerstoff durch

das Studium des weiter unten beschriebenen *p*-Oxy-dichlor-*o*′, *p*′-dinitrodiphenylamins festgestellt.

Falls man die Chlorirung des *p*-Oxy- oder des *p*-Amido-*o*′, *p*′-Dinitrodiphenylamins in Essigsäure von 80 pCt. und mit geringeren Mengen von Natriumchlorat und Salzsäure bewirkt, so entsteht nicht mehr das Dichlorchinonderivat, sondern das

*m,m*-Dichlor-*p*-oxy-*o*′, *p*′-dinitrodiphenylamin,



Zur Darstellung dieser Verbindung fügt man zu der auf ungefähr 20° abgekühlten Lösung von 10 g *p*-Oxy-*o*′, *p*′-dinitrodiphenylamin in 250 ccm Essigsäure von 80 pCt. zuerst eine Lösung von 4 g Natriumchlorat in 12 ccm Wasser, darauf 20 ccm Salzsäure hinzu. Die Temperatur steigt von selbst um einige Grade, dann erwärmt man bis auf 40° auf dem Wasserbade. Es bildet sich plötzlich ein rothbrauner, voluminöser und verfilzter Niederschlag, den man nach dem Erkalten abfiltrirt und auswäscht. Das Rohproduct, welches bei 180° schmilzt, kann man durch mehrere Krystallisationen in Eisessig und Aceton oder durch Zersetzung seines krystallisirten Natriumsalzes reinigen. Es stellt dann filzige, roth-orangefarbige Nadeln dar, die in Schwefelkohlenstoff wenig löslich, in Ligroin unlöslich, in Alkohol, Aether, Aceton, Benzol, Chloroform, Eisessig und kochender Sodalösung sehr leicht löslich sind. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 207°.

Das Acetylderivat, welches citronengelbe, bei 207–208° schmelzende Krystalle bildet, wurde analysirt.

0.1788 g Sbst.: 0.2844 g CO<sub>2</sub>, 0.0425 g H<sub>2</sub>O. — 0.1816 g Sbst.: 0.1376 g AgCl. — 0.1393 g Sbst.: 13.5 ccm N (15°, 730.5 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>5</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. C 43.52, H 2.33, N 10.88, Cl 18.39.  
Gef. » 43.38, » 2.64, » 10.90, » 18.74.

Das Natriumsalz krystallisirt in schwarzen, glänzenden Nadeln.

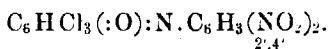
Wir haben die Constitution dieses soeben beschriebenen Oxydichlordinitrodiphenylamins festgestellt, indem wir es mit dem Condensationsproduct aus Chlordinitrobenzol (Cl:NO<sub>2</sub>:NO<sub>2</sub> = 1:2:4) und Dichloraminophenol (OH:Cl:NH<sub>2</sub>:Cl = 1:2:4:6) identificirten. Diese Condensation vollzieht sich in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat und liefert eine mit dem durch Chloriren erhaltenen Reactionsproduct vollständig identische Verbindung. Das Acetylderivat und das Natriumsalz wurden ebenfalls dargestellt und identificirt.

Das *m,m*-Dichlor-*p*-oxy-*o*′, *p*′-dinitrodiphenylamin geht in das entsprechende Chinonderivat über, wenn man es in 90-procentiger Essig-

säure suspendirt und mit einem Drittel der oben zur Darstellung des Chinoderivates angegebenen Menge Natriumchlorat und Salzsäure behandelt.

Dieses Dichlor-*p*-chinon-*o'*, *p'*-dinitrophenylimid enthält in Folge dessen die beiden Chloratome in Orthostellung zum Chinonsauerstoff, wie wir es zuvor angegeben haben.

Lässt man chloresaures Natrium und Salzsäure im grösseren Ueberschuss auf eine Lösung von *p*-Amido-*o'*, *p'*-dinitrodiphenylamin in Eisessig einwirken, so erhält man ein chlorreicheres Derivat, welches nach den Stickstoff- und Chlor-Bestimmungen ein Trichlor-*p*-chinon-*o'*, *p'*-dinitrophenylimid sein könnte:



0.1575 g Subst.: 16.1 ccm N (18°, 734 mm). — 0.1742 g Subst.: 0.2012 g Ag Cl.

$\text{C}_{12}\text{H}_4\text{Cl}_3\text{O}_3\text{N}_3$ . Ber. N 11.16, Cl 28.29.

Gef. » 11.40, » 28.57.

Dieses Product bildet sich, wenn man zu der auf ungefähr 20° abgekühlten Lösung von 10 g *p*-Amido-*o'*, *p'*-dinitrodiphenylamin in 250 ccm Eisessig zuerst eine Lösung von 10 g Natriumchlorat in 30 ccm Wasser, darauf 50 ccm Salzsäure hinzufügt.

Die Temperatur steigt von selbst bis auf 42°, und man erhält einen Niederschlag. Nachdem man das Chlorirungsproduct 24 Stunden bei Zimmer-temperatur stehen gelassen hat, wird es filtrirt, gewaschen und aus Eisessig oder verdünntem Aceton krystallisirt; es bildet nun orangerothe Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 198° liegt. Die Analyse zeigte, dass trotz seines einheitlichen Aussehens das Product noch unrein war. Durch mehrmalige, mit verdünntem Aceton ausgeführte Krytallisationen gelang es, den Schmelzpunkt zuerst auf 208°, endlich auf 216° steigen zu lassen, während die Orangefarbe nach und nach gelber wurde. Die oben angegebenen Analysenresultate erhielt man mit dem bei 216° schmelzenden Körper. Diese Verbindung bildet filzige, hellorangefarbige Nadeln, welche in Alkohol wenig löslich, in Ligroïn und Sodalösung unlöslich, in Aceton, Eisessig löslich, in Benzol und Chloroform sehr leicht löslich sind.

Wir haben ferner das *p*-Acetoxy-*o'*, *p'*-dinitrodiphenylamin sowie das *p*-Acetamido-*o'*, *p'*-dinitrodiphenylamin der Einwirkung von Natriumchlorat und Salzsäure unterworfen. Im ersteren Falle haben wir leicht ein Monochlorderivat erhalten, im zweiten Falle entsteht ein schwierig zu reinigendes, gegen 163° schmelzendes Reactionsproduct, welches wir nicht weiter untersucht haben.

Das *p*-Acetoxy-*o'*, *p'*-dinitrodiphenylamin wurde von Nietzki und Simon<sup>1)</sup> mit dem Schmp. 129° beschrieben. Wir haben den

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 2974 [1895].

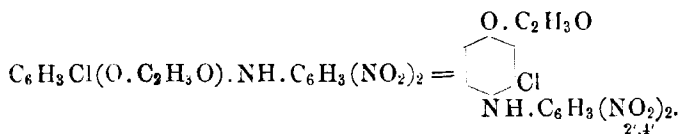
Schmelzpunkt der reinen Verbindung bei 137° gefunden. Sie krystallisiert aus Alkohol in gelben, glänzenden Blättchen.

Die Chlorirung wird vorgenommen, indem man eine Lösung von 11.5 g des Acetylderivates in 250 ccm Eisessig zuerst mit einer Lösung von 3 g Natriumchlorat in 10 ccm Wasser und darauf mit 17 ccm Salzsäure versetzt. Es scheidet sich ein gelber Niederschlag ab, und die Temperatur steigt von selbst um mehrere Grade; man erwärmt aber noch auf dem Wasserbade bis gegen 40°. Die Menge des Niederschlages verringert sich bis zu einem gewissen Zeitpunkt, wächst darauf von neuem und bildet zuweilen eine voluminöse Masse, welche man nach dem Erkalten abfiltrirt und auswäscht. Das Rohproduct schmilzt gegen 164°. Nach wiederholten Krystallisationen aus Eisessig, Aceton und Benzol gewinnt man es in citronengelben, langen Nadeln oder in länglichen, schmalen Prismen, deren Schmelzpunkt bei 170° liegt.

Die Verbindung ist wenig löslich in kaltem Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Ligroïn, ziemlich löslich in heissem Alkohol, sowie in Aceton, Benzol, Eisessig und Chloroform.

Der Körper ist seiner Constitution nach das

*p*-Acetoxy-*o*-chlor-*o'*,*p'*-dinitrodiphenylamin,



0.1716 g Sbst.: 0.3036 g CO<sub>2</sub>, 0.0490 g H<sub>2</sub>O. — 0.1758 g Sbst.: 0.0722 g AgCl. — 0.1762 g Sbst.: 19 ccm N (15°, 724 mm).

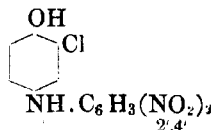
C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>Cl. Ber. C 47.80, H 2.84, N 11.95, Cl 10.10.

Gef. » 48.25, » 3.17, » 12.02, » 10.16.

Das entsprechende *p*-Oxy-*o*-chlor-*o'*,*p'*-dinitrodiphenylamin, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Cl(OH)·NH·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, wurde durch ein- bis zweistündiges Verseifen mittels kochender Salzsäure erhalten und bildet in reinem Zustande schöne, rothe, prismatische Nadeln, die in heissem Alkohol, in Aceton, Eisessig sehr leicht löslich, in kaltem Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform wenig löslich und in Ligroïn unlöslich sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 189°. Die Verbindung löst sich in Sodalösung beim Erwärmen auf, fällt aber beim Erkalten nicht als Natriumsalz, sondern als unverändertes Hydroxylderivat wieder aus. Das Natriumsalz scheint also in diesem Falle nur in Lösung zu existiren. Dieses Verhalten unterscheidet die Verbindung von ihrem weiter unten beschriebenen Isomeren vom Schmp. 183°.

Die »Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrication in Berlin« beschreibt in einem deutschen Patent (128725, Kl. 22 vom 26. Mai 1900) ein durch Condensation des Chlordinitrobenzols, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Cl(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>2,4</sup>,

mit dem Chloraminophenol,  $C_6H_3(OH)^1(Cl)^2(NH_2)^4$  erhaltenes Oxy-monochlor-*o'*, *p'*-dinitrodiphenylamin, welches nach den gemachten Angaben in rothen Nadeln vom Schmp.  $180^\circ$  krystallisirt und gemäss seiner Bildungsweise die Formel



besitzt.

Da der Schmelzpunkt dieses Monochlorderivates dem des von uns erhaltenen ( $189^\circ$ ) so nahe liegt, schien es uns von Interesse, sie mit einander zu vergleichen, und es hat sich ergeben, dass sie von einander verschieden sind. Nach wiederholter Krystallisation haben wir den Schmelzpunkt des von der »Actien-Gesellschaft« dargestellten Productes bei  $183^\circ$  gefunden; dasselbe stellt prismatische, rothe Nadeln dar, welche aber nicht so schön ausgebildet sind wie jene des Derivates vom Schmp.  $189^\circ$ . Die Löslichkeit in den verschiedenen Lösungsmitteln ist ungefähr die gleiche. Es scheint indessen beim Erwärmen löslicher zu sein als sein Isomeres, namentlich in Benzol und Chloroform.

Es löst sich in heisser Sodalösung auf und setzt sich beim Erkalten als Natriumsalz in glänzenden, schwarzen Nadeln ab. Sein Acetylderivat krystallisirt aus einer Mischung von Aceton und Alkohol in langen, gelben, leicht orangefarbigem Nadeln, welche bei  $149^\circ$  sich zusammenzuziehen und zu bräunen beginnen, um bei  $156^\circ$  vollständig zu schmelzen. Ihre Löslichkeit in den verschiedenen Lösungsmitteln ist der seines Isomeren gleich.

0.1698 g Subst.: 18.4 ccm N ( $18^\circ$ , 731 mm).

$C_{14}H_{10}O_6N_3Cl$ . Ber. N 11.95. Gef. N 12.03.

Wir wollen noch hinzufügen, dass das oben erwähnte Condensationsproduct uns beim Chloriren das dichlorirte *p* Chinon-*o'*, *p'*-dinitrophenylimid vom Schmp  $219$ — $220^\circ$  geliefert hat.

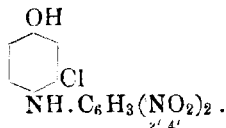
Da die Constitution dieses Oxymonochlordinitrodiphenylamins sich aus seiner Bildungsweise ergibt, so war es zweifellos gestattet, seinem Isomeren die Formel zuzuschreiben, welche wir vorgeschlagen haben.

Dank der Liebenswürdigkeit der »Chemischen Fabrik Griessheim Elektron« hatten wir das Chloraminophenol,  $OH:Cl:NH_2 = 1:3:4$ , zur Verfügung, was uns erlaubte, unsere Voraussetzung auf ihre Genauigkeit zu prüfen.

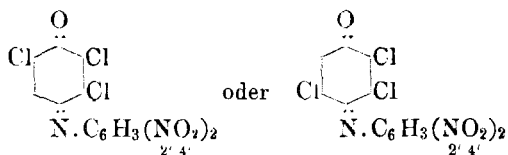
Wir haben so nachweisen können, dass durch Condensation des Chlordinitrobenzols mit dem Chloraminophenol in alkoholischer Lösung ein Oxymonochlordinitrodiphenylamin entsteht, welches mit der durch

Chloriren und darauf folgende Verseifung des *p*-Acetoxy-*o*', *p*'-dinitrodiphenylamins erhaltenen Verbindung durchaus identisch ist. Es zeigt den Schmp. 189<sup>o</sup>, löst sich in Sodalösung beim Erwärmen auf und fällt daraus beim Erkalten unverändert heraus. Es liefert ein Acetylderivat, dessen Schmp. bei 170<sup>o</sup> liegt.

Das Chloroxydinitrodiphenylamin, welches wir durch Chloriren und nachherige Verseifung des *p*-Acetoxy-*o*', *p*'-dinitrodiphenylamins erhalten haben, entspricht also der folgenden Constitutionsformel:



Diese Verbindung liefert durch nachherige Wirkung von Natriumchlorat und Salzsäure ein Trichlorchinonimid, welches einer der beiden Constitutionsformeln:



entsprechen muss. Es liefert durch Spaltung beim Erwärmen mit ver-

dünnter Schwefelsäure das Trichlorchinon  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3\text{O}_2$ , Schmp. 165<sup>o</sup>, und

das Dinitroanilin  $\text{C}_6\text{H}_3\text{NO}_2$ .

Dieses Derivat besitzt dieselbe Löslichkeit in den verschiedenen Lösungsmitteln wie das Dichlor-*p*-chinon-*o*', *p*'-dinitrophenylimid vom Schmp. 219—220<sup>o</sup>; es unterscheidet sich aber von demselben, was seine physikalischen Eigenschaften anbetrifft, durch seinen Schmp. 211<sup>o</sup> sowie durch seine Farbe, die sich mehr dem Roth nähert.

0.1881 g Subst.: 0.2134 g AgCl.

$\text{C}_{12}\text{H}_4\text{Cl}_3\text{O}_5\text{N}_3$ . Ber. Cl 28.29. Gef. Cl 28.06.

Diese neue Verbindung widersteht der Einwirkung von kochendem Essigsäureanhydrid; sie ist unlöslich in kalter Sodalösung, erwärmt man sie aber längere Zeit, so liefert sie ein in heissem Wasser wenig lösliches Natriumsalz. Dieses Salz ist beinahe unlöslich in kaltem Wasser, besonders in Gegenwart von kohlensaurem Natrium im

Ueberschuss. Durch Salzsäure zersetzt, giebt es das *p*-Oxy-trichlor-*o*', *p*'-dinitrodiphenylamin von orangerother Farbe und vom Schmp. 211°, dessen Acetylderivat,  $C_6HCl_3(O.C_2H_3O).NH.C_6H_3(NO_2)_2$ , in citronengelben, bei 153° schmelzenden Prismen krystallisirt.

0.1872 g Sbst.: 0.2755 g CO<sub>2</sub>, 0.0400 g H<sub>2</sub>O. — 0.1824 g Sbst.: 16.8 ccm N (23°, 731 mm). — 0.1714 g Sbst.: 0.1771 g AgCl.

$C_{14}H_8O_6N_3Cl_3$ . Ber. C 39.95, H 1.90, N 9.99, Cl 25.33.

Gef. » 40.14, » 2.37, » 9.97, » 25.56.

Wir haben noch ein Monobromderivat des *p*-Acetoxy-*o*', *p*'-dinitrodiphenylamins dargestellt, dessen Constitution höchstwahrscheinlich dem Chlorderivat vom Schmp. 189° entspricht. Wenn man Brom in eine Lösung von *p*-Acetoxy-*o*', *p*'-dinitrodiphenylamin in Eisessig einfließen lässt, erhält man es in spitzigen, gelben Nadeln, die zwischen 165° und 166° schmelzen und gut aus einer Mischung von Aceton und Alkohol umkrystallisirbar sind.

0.1919 g Sbst.: 18.6 ccm N (18°, 737 mm). — 0.1843 g Sbst.: 0.0862 g AgBr.

$C_{14}H_{10}O_6N_2Br$ . Ber. N 10.61, Br 20.20.

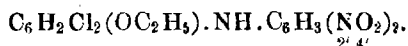
Gef. » 10.85, » 19.91.

Das entsprechende Hydroxyderivat, das *p*-Oxy-brom-*o*', *p*'-dinitrodiphenylamin, wird durch Verseifen mittels kochender Salzsäure erhalten und fällt aus mit Wasser verdünntem Alkohol in hübschen, rothen Krystallen vom Schmp. 178—179° aus. Ganz wie das entsprechende Chlorderivat löst es sich in Sodalösung beim Erwärmen auf und scheidet sich beim Erkalten nicht als Natriumsalz, sondern als Hydroxyderivat ab.

Mittels derselben Methode haben wir das *o*- und *p*-Aethoxy-, sowie das *o*- und das *p*-Methoxy-*o*', *p*'-Dinitrodiphenylamin zu chloriren versucht. Hierbei haben wir gefunden, dass bei den *p*-Derivaten Verseifung der Aethoxy- und Methoxy-Gruppen stattfindet, sodass man schliesslich das dichlorirte *p*-Chinon-*o*', *p*'-dinitrophenylimid, Schmp. 219—220°, erhält. Da das Reactionsproduct schwierig rein zu erhalten ist, so entstehen möglicher Weise noch andere Verbindungen, die wir nicht identificiren konnten, jedenfalls bestehen sie zum grössten Theil aus deren Verseifungsproducten.

Die *o*-Derivate zeigen ein vollständig abweichendes Verhalten, und wir haben als Reactionsproducte die folgenden Dichlorverbindungen gewonnen.

*o*-Aethoxy-dichlor-*o*', *p*'-dinitrodiphenylamin,



Dieser Körper krystallisirt in kleinen, orangegelben Nadeln vom Schmp. 185—186°. Er ist in Aether, Ligroin, Schwefelkohlen-



stoff und Alkohol wenig, in Benzol, Chloroform, Aceton und Eisessig sehr leicht löslich; er krystallisirt beim Erkalten aus diesen beiden letzteren Lösungsmitteln aus.

0.1988 g Sbst.: 0.1479 g AgCl

$C_{14}H_{11}O_5N_3Cl_2$ . Ber. Cl 19.09. Gef. Cl 18.40.

*o*-Methoxy-dichlor-*o*', *p*'-dinitrodiphenylamin.

Diese Verbindung krystallisirt in kleinen, rothen Nadeln vom Schmp. 206—207° und besitzt die gleiche Löslichkeit wie die vorhergehende.

0.1791 g Sbst.: 19 ccm N (17°, 725 mm). — 0.1862 g Sbst.: 0.1444 g AgCl.

$C_{13}H_9O_5N_3Cl_2$ . Ber. N 11.73, Cl 19.83.

Gef. » 11.74, » 19.18.

Wir beschreiben noch kurz die Reactionsproducte, die wir mittels der gleichen Methode durch Chloriren des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthyl-*o*', *p*'-dinitrophenylamins erhalten haben.

Der erste Körper liefert vorwiegend ein Dichlorderivat, das  $\alpha$ -Naphthyl-dichlor-*o*', *p*'-dinitrophenylamin,  $C_{10}H_5Cl_2.NH.C_6H_3(NO_2)_2$ , welches in gelben, bei 179° schmelzenden Nadeln krystallisirt.

Die Löslichkeit dieser Verbindung in den verschiedenen Lösungsmitteln ist mit Ausnahme des Schwefelkohlenstoffs, der sie ziemlich leicht aufnimmt, die gleiche wie die der vorher beschriebenen.

0.1766 g Sbst.: 0.1336 g AgCl.

$C_{16}H_9O_4N_3Cl_2$ . Ber. Cl 18.78. Gef. Cl 18.72.

Das  $\beta$ -Naphthyl-*o*', *p*'-dinitrophenylamin liefert beim Chloriren zwei Derivate. Das von der geringeren Löslichkeit in Eisessig weist alle äusseren Merkmale der obigen Verbindungen auf und entspricht seiner Zusammensetzung nach dem  $\beta$ -Naphthyl-monochlor-*o*', *p*'-dinitrophenylamin,  $C_{10}H_6Cl.NH.C_6H_3(NO_2)_2$ . Es bildet

orange gelbe Blättchen vom Schmp. 206° und ist sehr wenig löslich in Aether, Alkohol und Ligroin, wenig löslich in Schwefelkohlenstoff, sehr löslich in heissem Eisessig, Benzol, Chloroform, ziemlich löslich in Aceton.

0.200 g Sbst.: 21.3 ccm N (14°, 744 mm).

$C_{16}H_{10}O_4N_3Cl$ . Ber. N 12.23. Gef. N 12.26.

Die zweite Verbindung, die sich in Eisessig reichlicher löst, ist nach der Reinigung farblos, konnte aber nicht mit einem constanten Schmelzpunkt erhalten werden, da sie unter Zersetzung und unter Entwicklung von Chlorwasserstoffsäure zwischen 166—172° schmilzt; sie ist also höchstwahrscheinlich ein Additionsproduct. Die Analyse hat uns

Ergebnisse geliefert, welche keiner Formel entsprechen, aber jedenfalls auf ein Reactionsproduct von hohem Chlorgehalt hinweisen.

C 46.59, H 2.66, N 9.02, Cl 29.71.

Wir setzen unsere Untersuchungen über das Verhalten anderer Diphenylaminderivate beim Chloriren fort. Aber wir wollen diese Zeilen nicht schliessen, ohne den »Farbwerken Höchst« für die Gefälligkeit zu danken, mit der sie uns die für diese Studien nothwendigen Ausgangsproducte geliefert haben.

### 556. A. Michaelis und E. Hepner: Ueber Anilopyrin und Phenyl-methyl-anilino-pyrazol.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 1. October 1903.)

Durch Einwirkung von Antipyrinchlorid auf Anilin und auf kohlen-saures Ammonium bei hoher Temperatur erhielten Gunkel<sup>1)</sup> und der Eine von uns wohlcharakterisirte Körper, die als Anilo- und Imino-Pyrim bezeichnet wurden, da solche Verbindungen bei der Reaction entstehen konnten und die Analysen die angenommene Zusammensetzung bestätigten.

Es wurde nun von Hrn. Dr. Stolz dem Einen von uns mitgetheilt, dass er durch Erhitzen von wässrigem Ammoniak mit Antipyrinchlorid (s. d. folgende Mittheilung) ebenfalls eine Verbindung von der Zusammensetzung des Iminopyrim erhalten habe, die jedoch in ihren Eigenschaften von dem von Gunkel und dem Einen von uns erhaltenen Körper ganz verschieden sei, da sie stark alkalische Reaction besitze und an der Luft Kohlensäure anziehe. Es war danach nothwendig, die früher erhaltenen Verbindungen nochmals zu untersuchen.

Bezüglich des früher als Iminopyrim bezeichneten Körpers erkannte Hr. Dr. Stolz, dass dieser eine CH<sub>2</sub>-Gruppe weniger enthalte und mit dem von Walther<sup>2)</sup> beschriebenen 1-Phenyl-3-methyl-5-aminopyrazol (oder 1-Phenyl-3-methyl-5-imino-pyrazolon) identisch sei. Versuche im hiesigen chemischen Institut bestätigten diese Ansicht. Der aus Diacetonitril und Phenylhydrazin dargestellte Körper zeigte denselben Schmp. (116°) wie das vermeintliche Iminopyrim, und beide gingen durch salpétrigsaures Natrium in salzsaurer Lösung in das von Knorr beschriebene Isonitrosoderivat des Phenylmethylpyrazolons über.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 723 [1901].

<sup>2)</sup> Journ. für prakt. Chem. (2) 55, 143.