

602. E. Noelting und E. Kopp: Zur Kenntniss des Amido-
p-dichlorbenzols.

(Eingegangen am 9. October 1905.)

Ueber die Einwirkung der salpetrigen Säure auf das Amido-*p*-dichlorbenzol liegen widersprechende Angaben vor. Schlieper¹⁾ konnte eine Diazoverbindung überhaupt nicht erhalten, sondern nur eine Diazoamidoverbindung, »welche aber die für diese Substanzen charakteristischen Umsetzungen nicht zeigt«. Zettel²⁾ untersuchte diese Verbindung näher, liess aber die Frage offen, ob dieselbe nicht vielleicht eine Amidoazoverbindung sei. Andererseits erwähnen die Patente 112820, 116675 Diazoniumsalze des *p*-Dichloranilins und aus denselben dargestellte Azofarbstoffe. Unter diesen Umständen schien es nicht ohne Interesse, diese Verhältnisse einer erneuten Untersuchung zu unterwerfen und auch weitere Derivate des bis jetzt noch wenig untersuchten Dichloranilins darzustellen, um so mehr, als diese Base jetzt von der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron in reinem Zustande und zu sehr billigem Preise in den Handel gebracht wird. Das Dichloranilin schmilzt, wie in der Literatur angegeben, bei 50°; es siedet bei 246° (Thermometer ganz im Dampf) unter einem Druck von 744 mm.

Dichloranilin ist eine schwache Base, deren Salze durch Wasser zum grossen Theile dissociirt werden, sich aber aus absolutem Alkohol umkrystallisiren lassen.

Das Chlorhydrat bildet farblose Nadeln, die bei 191—192° schmelzen, das Sulfat glänzende Schuppen, Schmp. 196—197°, das Nitrat Schuppen, welche bei 165° unter Verkohlung braune Dämpfe entwickeln. In allen drei Salzen wurde die Säure mit $\frac{1}{10}$ -n. Alkali mit Phenolphthaleïn als Indicator titirt. Erhitzt man molekulare Mengen Dichloranilin und Benzoylchlorid auf 160° während ca. $\frac{1}{2}$ Stunde, so erhält man das Dichlorbenzanilid, welches aus Alkohol in seidenglänzenden Nadeln, Schmp. 120°, krystallisirt. In heissem Alkohol und Ligroïn leicht, in kaltem schwer löslich, leicht in Aceton, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff.



Während Anilin mit Schwefelkohlenstoff bekanntlich sehr leicht reagirt, bietet die Darstellung des Tetrachlordiphenylthiobarnstoffes, $\text{CS}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2)$, einige Schwierigkeiten.

35 g Dichloranilin, 25 g Alkohol, 25 g Schwefelkohlenstoff und 5 g gepulvertes Aetzkali wurden mehrere Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler in gelindem Sieden erhalten, der Ueberschuss an Alkohol und

¹⁾ Diese Berichte 26, 2465 [1893]. ²⁾ Diese Berichte 26, 2471 [1893].

Schwefelkohlenstoff abdestillirt und der Rückstand in Wasser gegossen. Das in Flocken abgeschiedene Product erwies sich als ein Gemenge von noch unverändertem Dichloranilin neben wenig Tetrachlordiphenylthioharnstoff. Durch oft wiederholte Krystallisation aus verdünntem Alkohol, worin das Dichloranilin bedeutend leichter löslich ist, liess sich eine Trennung der beiden Körper erzielen. Die Ausbeute an Thiobarostoff war auch durch noch so langes Kochen der Reactionsmischung keineswegs zu erhöhen.

Tetrachlordiphenylthioharnstoff krystallisirt aus Alkohol in sehr feinen, farblosen Nadeln, welche bei 174° schmelzen. Er ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, schwer löslich in Ligroin, unlöslich in Wasser. Mit starken Mineralsäuren gekocht, entwickelt er den charakteristischen Geruch der Senföle.

$C_{13}H_8Cl_4N_2S$. Ber. N 7.63, Cl 38.75.

Gef. » 7.80, » 38.89.

Diazotirung des *p*-Dichlor-anilins.

16 g Dichloranilin (= $\frac{1}{10}$ Mol.) werden in der Wärme in einer Mischung von 40 ccm Schwefelsäure von 66° Bé. und 100 ccm Wasser gelöst, die Lösung unter Umschwenken schnell abgekühlt. Dadurch scheidet sich das *p*-Dichloranilin in sehr fein vertheilter Form wieder aus. Unter Umrühren lässt man sodann in die auf 5° abgekühlte Suspension eine Lösung von 7.2 g Natriumnitrit in 15 ccm Wasser tropfenweise einfließen. Das ausgeschiedene *p*-Dichloranilin verschwindet allmählich, indem eine gelbe Lösung des Dichlordiazobenzolsulfats entsteht. Das Ende der Reaction stellt man durch Tupfen auf Jodkaliumstärkepapiert fest.

p-Dichloranilin zeigt eine starke Neigung, im Verlaufe der Diazotirung Tetrachlordiazoamidobenzol zu bilden, indem diazotirte Base auf noch unveränderte Base einwirkt. Um dies zu verhindern, ist es nothwendig, mindestens 7 — 8 Moleküle Säure auf 1 Mol. Base anzuwenden. Nimmt man weniger, so erhält man keine klare Diazolösung, sondern es bildet sich ein gelber Niederschlag: Tetrachlordiazoamidobenzol.

Die Bildung der Diazoamidoverbindung wird vollständig hintangehalten, wenn man *p*-Dichloranilin in concentrirt-schwefelsaurer Lösung mit Salpetrigschwefelsäure diazotirt. 16 g Base werden in 50 ccm concentrirter Schwefelsäure unter Erwärmen aufgelöst, die rasch abgekühlte Lösung diazotirt mit einer Lösung von 7.2 g Natriumnitrit in 50 ccm concentrirter Schwefelsäure. Die Temperatur kann während der Diazotirung ohne Nachtheil bis auf 20° steigen. Das Ende der Reaction erkennt man durch Verdünnen einer Probe mit Wasser und Tupfreaction auf Jodkaliumstärkepapiert.

p-Dichlordiazobenzolsulfat und *p*-Dichlordiazobenzolchlorid zeigen in wässriger Lösung eine bemerkenswerthe Beständigkeit. So gab eine verdünnte salzsaure Lösung nach zwei Wochen langem Stehen die Diazoreaction (Farbstoffbildung mit alkalischem β -Naphthol) fast ungeschwächt. Es hatten sich in der Zeit nur ganz geringe Mengen eines bräunlichen Pulvers abgeschieden; Phenolgeruch war kaum wahrnehmbar.

p-Dichlor-diazobenzolperbromid, $C_6H_3Cl_2N_2Br_3$.

In eine aus 5 g Dichloranilin hergestellte verdünnte Diazolösung wurde eine Lösung von 9 g Brom in Bromkalium (5 g Salz und 10 g Wasser) unter Eiskühlung und starkem Umrühren einfließen gelassen. Es begann sofort die Abscheidung eines intensiv gelben Niederschlages. Theoretisch wären nur 7.4 g Brom zur Reaction erforderlich. Dieselben genügen indessen nicht, sämmtliches Diazosalz in das Perbromid zu verwandeln, denn auf weiteren Bromzusatz fallen noch erhebliche Mengen Perbromid aus. Das ausgeschiedene Product wurde abfiltrirt und mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaction gewaschen. Zur Reinigung wurde in Aceton gelöst und durch Aether wieder ausgefällt: kleine, gelbe Blättchen, in Wasser und Aether unlöslich, in trockenem Zustande beständig, beim Erhitzen auf Platinblech verflüchtend, bei 160° unter Zersetzung schmelzend.

Zur Brombestimmung wurde die Eigenschaft der Perbromide benutzt, mit verdünntem Ammoniak quantitativ in das entsprechende Diazobenzolimid überzugehen.

$C_6H_3Cl_2N_2Br_3$. Ber. Br 57.98. Gef. Br 58.36.

Dichlorbenzol-azo- β -Naphthol, $C_6H_3Cl_2.N:N.C_{10}H_6.OH$, bildet aus Eisessig feine orangerothe Nadeln, Schmp. 184°.

Ber. N 8.83. Gef. N 9.0.

Wir kuppelten weiter *p*-Dichlordiazobenzolchlorid mit Salicylsäure, mit β -Naphtholdisulfosäure R, β -Naphtholdisulfosäure G und Amidonaphtholdisulfosäure H in alkalischer Lösung. Während die Kuppelung mit den Naphtholsulfosäuren augenblicklich erfolgt, ist sie mit Salicylsäure erst nach etwa 24-stündigem Stehen beendet.

p-Dichlorbenzolzazo-salicylsäure färbt Wolle in saurem Bade hellgelb; von grösserer Ausgiebigkeit ist der Farbstoff auf chromirter Wolle. Auf Aluminiumbeize erzeugt er ein sehr lebhaftes, etwas grünliches Hellgelb.

Dichlorbenzolzazo-naphtholdisulfosäure R färbt Wolle in saurem Bade röthlichorange.

Dichlorbenzolzazo-naphtholdisulfosäure G erzeugt auf Wolle ein sehr gelbstichiges Orange.

Dichlorbenzolzazo-amidonaphtholdisulfosäure H endlich färbt Wolle in saurem Bade blautichig roth.

Vergleicht man diese Dichloranilinazofarbstoffe mit den entsprechenden nichtchlorirten Anilinazofarbstoffen, welche im Handel unter dem Namen Ponceau 2 G (Anilin + R-Säure), Orange G (Anilin + G-Säure) und Echtsäurefuchsin B (Anilin + H-Säure) vorkommen, so erkennt man als gemeinsame Eigenschaft dieselbe Ausgiebigkeit und das gleiche Egalisirungsvermögen. Dagegen zeigt sich ein bemerkenswerther Unterschied in den Nuancen, indem Ausfärbungen mit den Dichloranilinazofarbstoffen viel gelbstichigere Nuancen ergeben als gleichprocentige Ausfärbungen mit den genannten Anilinazofarbstoffen. Aus diesem Grunde haben wir unsere Dichloranilinazofarbstoffe auch mit *m*-Nitranilinazofarbstoffen verglichen. Es ergab sich dabei eine auffallende Uebereinstimmung der Nuancen. So sind Ausfärbungen auf gebeizten Streifen mit Dichlorbenzolzosalicylsäure einerseits und Alizarin gelb GG (*m*-Nitranilin diazotirt + Salicylsäure) zum Verwecheln ähnlich. Das gleiche gilt für Ausfärbungen auf Wolle mit Dichlorbenzolzoonaphtoldisulfosäure R und Orange III (*m*-Nitranilin + R-Säure). In Bezug auf die Nuance der Farbstoffe üben demnach zwei Chloratome im Dichloranilin denselben Einfluss aus wie eine zur Amidogruppe *m*-ständige Nitrogruppe.

p-Dichlor-benzonitril, $C_6H_3Cl_2.CN$

erhält man leicht nach der Sandmeyer'schen Methode durch Zersetzen von *p*-Dichlordiazobenzolsulfat in Gegenwart von Kaliumkupfercyanür. Farblose, seidenglänzende Nadeln, Schmp. 130°, bei vorsichtigem Erhitzen sublimirend, in heissem Wasser etwas löslich, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

Ber. N 8.14, Cl 41.22.

Gef. » 8.00, » 41.44.

Die Verseifung des Nitrils macht Schwierigkeiten; immerhin lässt sich durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 180° die schon bekannte, bei 156° schmelzende 1.2.5-Dichlor-benzoësäure erhalten.

Ber. Cl 37.12. Gef. Cl 36.97.

Behandelt man die Diazolösung mit saurem Kupferchlorür, so erhält man das bekannte 1.2.4-Trichlor-benzol (Sdp. 210° übereinstimmend mit Lesimple; ber. Cl 58.70, gef. Cl 58.52), welches sich auf diese Weise sehr leicht rein erhalten lässt.

Auch das 1.4-Dichlor-2-brom-benzol, welches noch nicht bekannt ist, kann in analoger Weise leicht dargestellt werden. Glänzende weisse Nadeln, Schmp. 35°, leicht löslich in Aether. Benzol, Ligroin, etwas weniger in Alkohol.

Ber. 2 Cl + Br 66.28. Gef. 2 Cl + Br 66.71.

Das *p*-Dichlor-phenol, $C_6H_3Cl_2.OH$, lässt sich unter den gewöhnlichen Bedingungen nicht oder nur mit schlechter Ausbeute aus der Diazoverbindung erhalten. Je saurer diese ist, desto besser die Ausbeute. Folgende Arbeitsweise hat sich als die vortheilhafteste erwiesen.

45 g *p*-Dichloranilin werden in 150 ccm concentrirter Schwefelsäure heiss gelöst und nach dem Erkalten mit einer Lösung von 21 g Natriumnitrit in 150 ccm concentrirter Schwefelsäure bei 20° diazotirt. Die Diazolösung wird darauf in einen Kolben mit 150 ccm Wasser gegossen und etwas reiner Sand zugegeben. Darauf erhitzt man unter Anwendung eines langen Rückflusskühlers über kleiner Flamme, sodass die Stickstoffentwicklung langsam vor sich geht. Dieselbe ist nach etwa 2 Stunden beendigt. Das gebildete Phenol sammelt sich am Boden des Gefässes als dunkel gefärbtes Oel. Man lässt hierauf erkalten, äthert aus, destillirt den Aether ab und unterwirft den Rückstand der Dampfdestillation. Es geht ein etwas gelblich gefärbtes Oel über, welches in der Vorlage erstarrt. Im Siedekolben verbleibt eine geringe Menge Harz (2 g). Aus dem Destillat äthert man das Phenol aus und reinigt es durch einmalige Destillation. Beim Erkalten erstarrt es zu einer farblosen, strahlig-krySTALLINISCHEN Masse. Ausbeute 40 g = 90 pCt. der Theorie.

p-Dichlorphenol ist leicht löslich in Benzol, Alkohol, Aether, wenig löslich in Wasser. Es hat einen sehr starken und anhaltenden Phenolgeruch. In verdünntem Alkohol gelöst, röthet es blaues Lakmuspapier, es zersetzt beim Kochen mit Wasser kohlen saure Alkalien; seine wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid kaum eine Färbung. Schmp. 58° . Sdp. 211° bei 744 mm Druck.

Ber. C 44.20, H 2.46, Cl 43.52.

Gef. » 44.17, » 2.73, » 43.30, 43.45.

p-Dichlorphenyl-hydrazin, $C_6H_3Cl_2.NH.NH_2$, lässt sich auf folgende Weise leicht erhalten.

25 g *p*-Dichloranilin wurden in 250 ccm verdünnter Salzsäure 1:5 in der Wärme gelöst, die Lösung in 400 ccm concentrirter Salzsäure eingerührt, das Ganze auf 5° abgekühlt und mit einer concentrirten, wässrigen Lösung von 11 g Natriumnitrit diazotirt. Die klare Diazolösung wurde hierauf in eine kalt gehaltene Lösung von 80 g Zinnchlorür in 100 ccm concentrirter Salzsäure in dünnem Strahle einfließen gelassen. Nach 24-stündigem Stehen wurde das ausgeschiedene, weisse, sehr voluminöse Zinndoppelsalz des Dichlorphenylhydrazins gesammelt, mit wenig gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und mit Natronlauge übergossen. Das dadurch erhaltene Gemisch von Hydrazinbase und Zinnhydroxyd wurde in Wasser suspendirt und das Hydrazin im Scheidetrichter mit Aether extrahirt. Die abgetrennte ätherische Lösung wurde mit geglühter Pottasche getrocknet und der Aether darauf verjagt. Die Ausbeute an ungereinigtem, etwas bräunlich gefärbtem Hydrazin betrug

22 g = 81 pCt. der Theorie. Zur Reinigung wurde das *p*-Dichlorphenylhydrazin aus heissem Wasser umkrystallisirt:

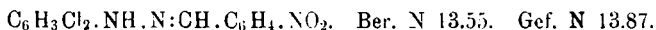
Feine, weisse Nadeln, Schmp. 105°. *p*-Dichlorphenylhydrazin besitzt einen schwach aromatischen Geruch; es färbt sich bei längerem Liegen an der Luft gelblich. Ziemlich löslich in heissem Wasser, leicht löslich in Aether, Alkohol und Eisessig. Reducirt bereits in der Kälte Fehling'sche Lösung. Das salzsaure Salz krystallisirt aus verdünnter Salzsäure in Form von weissen Nadelchen.



Es wurde bereits von Zettel (loc. cit.) durch Reduction von Tetra-chlordiazoamidobenzol erhalten.

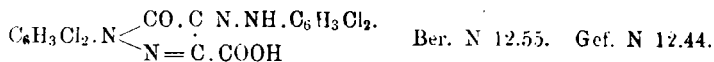
Zettel gelang es nicht, Verbindungen mit Aldehyden zu gewinnen. Mit Benzaldehyd waren wir auch nicht glücklicher, aber mit *p*-Nitro- und Dimethyl-*p*-amido-Benzaldehyd bekamen wir schön krystallisirte Hydrazone.

3 g Hydrazin und 2 g 5 *p*-Nitro-benzaldehyd wurden getrennt in Eisessig gelöst und die vereinigten Lösungen zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich das Hydrazone aus; es wird durch Umkrystallisiren in orangefarbenen Nadeln vom Schmp. 220° erhalten. Schwerlöslich in Aether und Alkohol, leichter in Aceton, Benzol und Eisessig.



Nimmt man die entsprechende Menge *p*-Dimethylamidobenzaldehyd, so erhält man ein gelbes, derbe Krystalle bildendes Hydrazone, Schmp. 120°, schwer löslich in Alkohol, leicht in den anderen organischen Lösungsmitteln.

Das der Dioxyweinsäure entsprechende Osazon wird erhalten durch Mischung der Lösungen von 2 g Hydrazin in 30 ccm verdünnter Salzsäure und 50 ccm Wasser einerseits und 6 g technischem dioxyweinsäurem Natrium in 20 ccm Wasser und 20 ccm concentrirter Salzsäure andererseits. Das Osazon, erkenntlich an der rothen Reaction mit Ferrichlorid, scheidet sich aus. Erhitzt man jetzt eine Zeitlang auf dem Wasserbade, so geht es in das Pyrazolon über, welches abfiltrirt und mit heissem Wasser ausgewaschen wird. Es ist in Wasser, Alkohol, Aether schwer löslich, leichter in Benzol, Eisessig und Acetanhydrid, von dem es nicht acetylirt wird. Aus letzterem Lösungsmittel erhält man es in feinen, orangefarbenen Nadeln vom Schmp. 236° unter Zersetzung. Löslich in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe.



p-Dichlorphenyl-Nitrosaminnatrium bzw. -Isodiazotat. Durch Eingiessen einer ca. 15-procentigen Dichlorbenzoldiazoniumlösung in eine eiskalte, ca. 7½-proc. Aetznatronlösung, und allmähliches Erhitzen bis auf 60°. Ein Theil des Salzes scheidet sich aus, ein weiterer wird durch Sättigen der Flüssigkeit mit festem Aetznatron gewonnen. Man krystallisirt aus Alkohol und erhält längliche, gelbgefärbte Krystalle, welche die bekannten Eigenschaften der Isodiazotate zeigen. Sie sind wasserfrei.

$C_6H_3Cl_2N_2ONa$. Ber. N 13.14. Gef. N 13.2.

Mit Essigsäure wird das freie Nitrosamin bzw. Isodiazohydrat erhalten als voluminöser, schwer löslicher, weisser Niederschlag.

Das Tetrachlor-diazoamidobenzol ist schon von Zettel durch Einwirkung von Amylnitrit auf eine alkoholische Lösung von Dichloranilin erhalten worden. Es bildet sich auch, wenn man Dichloranilin in Gegenwart ungenügender Säuremengen diazotirt. Am einfachsten erhält man es, wenn man zu der salzsauren Lösung von 2 Mol. Dichloranilin 1 Mol. Nitrit hinzufügt und dann die überschüssige Säure mit Acetat abstumpft. Bei der Reduction liefert es, wie Zettel angibt, Dichloranilin und Dichlorphenylhydrazin, welches mit dem oben beschriebenen identificirt wurde.

Die Ueberführung in Tetrachlor-amidoazobenzol gelingt auf folgende Weise.

2 g krystallisiertes, salzsaures *p*-Dichloranilin, 3.5 g Tetrachlordiazoamidobenzol und 14 g *p*-Dichloranilin wurden während 45 Min. auf dem Oelbade auf 105–110° erhitzt. Die anfangs hellbraune Schmelze färbt sich allmählich tief dunkelroth. Nach dem Erkalten wurde sie in heissem Alkohol gelöst und mit heissem Wasser versetzt, bis eine Trübung entstand. Beim Abkühlen krystallisirt Tetrachloramidoazobenzol aus, während *p*-Dichloranilin in Lösung bleibt. Die Trennung des Amidoazokörpers von der überschüssigen Base lässt sich auch durch Wasserdampfdestillation bewerkstelligen. Das Tetrachloramidoazobenzol reinigt man durch wiederholtes Umkrystallisiren zuletzt aus 98-proc. Alkohol; schöne, gelbrothe Nadeln, Schmp. 196°. Ausbeute 2.5 g. Leicht löslich in Aether und Benzol, schwerer in Alkohol, unlöslich in Wasser. Concentrirte Schwefelsäure nimmt es mit tieferer Farbe auf; das schwefelsaure Salz wird durch Wasserzusatz dissociirt. Versetzt man eine concentrirte schwefelsaure Lösung des Tetrachloramidoazobenzols mit der berechneten Menge Nitrosylsulfat und erwärmt etwas auf dem Wasserbade, so gelingt es leicht, das Tetrachloramidoazobenzol zu diazotiren. Bei gewöhnlicher Temperatur findet keine Einwirkung des Nitrosylsulfates statt. Durch Verdünnen der concentrirten, schwefelsauren Diazolösung mit Eis und Kuppeln mit alkalischem β -Naphthol erhält man einen granatrothen Farbstoff.

$C_6H_3Cl_2.N:N.C_6H_2Cl_2.NH_2$. Ber. N 12.54, Cl 42.38.

Gef. » 12.79, » 42.49.

Bei der Reduction erhält man Dichloranilin und Dichlor-*p*-phenylendiamin, Schmp. 170°.

Zur Herstellung der Monosulfosäure wurden 40 g Dichloranilin in 120 g stark gekühltes Oleum von 18 pCt. Schwefelsäureanhydrid eingetragen und die Mischung sodann im Oelbade auf 170—180° während etwa 2 Stunden erhitzt, bis alle Base verschwunden war. Durch Giessen auf Eis wird die Sulfosäure abgeschieden. Aus heissem Wasser, in welchem sie ziemlich löslich ist, umkrystallisirt, bildet sie weisse, glänzende Nadeln, welche sich als wasserfrei erwiesen.

$C_6H_2Cl_2(SO_3H)NH_2$. Ber. Cl 29.34, N 5.78, S 13.22.

Gef. » 29.50, » 5.97, » 13.55.

Das Natriumsalz, $C_6H_2Cl_2(SO_3Na)NH_2 + 5 H_2O$, welches in Wasser leicht löslich ist, bildet, weisse, glänzende Blättchen.

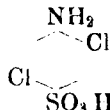
Ber. H_2O 25.42, Na 6.49.

Gef. » 25.27, » 6.45.

Das Baryumsalz krystallisirt wasserfrei.

Ber. Ba 17.59. Gef. Ba 17.53

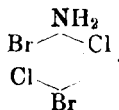
Die Constitution dieser Säure als



wurde bewiesen

einerseits durch ihre Oxydation zu Dichlorchinon, Schmp. 161°, an-

dererseits durch Ueberführung in Dibromdichloranilin



10 g des krystallisirten Natriumsalzes, in 80 g Wasser gelöst, wurden mit 6 g Kaliumbichromat, gelöst in 50 Wasser, und 15 ccm concentrirter Schwefelsäure vermischt und am absteigenden Kühler zum Sieden erhitzt, während gleichzeitig Wasserdampf durchgeleitet wurde, wobei das 2.5-Dichlor-chinon überdestillirt.

Das 2.4-Dibrom-3.6-dichlor-anilin wird durch Zusatz von Brom in geringem Ueberschuss zu der wässrigen Lösung der Sulfosäure erhalten. Dasselbe bildet sich auch aus dem Dichloranilin selbst mit Brom. Aus 50-proc. Essigsäure erhält man weisse Nadeln vom Schmp. 108°, welche in Wasser und verdünnten Mineralsäuren sozusagen unlöslich, in den organischen Lösungsmitteln ziemlich löslich sind.

$C_6H_3Cl_2Br_2N$. Ber. N 4.37, Cl + Br 72.20.

Gef. » 4.43, » 72.49.

Durch Zusatz von Nitrit zu der fein vertheilten Suspension der Sulfosäure in verdünnter Salzsäure erhält man das Diazoniumanhydrid in glänzenden weissen Krystallen, die recht beständig sind.

Trägt man die aus 19 g des Natriumsalzes bereitete Suspension des Diazoniumanhydrids in eine Lösung von 65 g Zinnchlorür in 75 cem conc. Salzsäure ein, so erhält man die Dichlor-phenylhydrazin-sulfosäure in Form weisser feiner Nadelchen, die man durch Umkrystallisiren aus schwach salzsäurehaltigem Wasser reinigt. Die Säure ist wasserfrei und in ihrem Verhalten der Phenylhydrazin-sulfosäure in jeder Beziehung ähnlich. Das Tartrazin färbt sehr schön kanariengelb.

$C_6H_2Cl(NH.NH_2)(SO_3H)$. Ber. Cl 27.62, S 12.45, N 10.89.
Gef. » 27.48, » 12.36, » 11.05.

Das Natriumsalz, weisse, fettglänzende Schuppen, enthält $3\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser (Ber. H_2O 18.42. Gef. H_2O 18.44), welche bei 155° vollständig entweichen. Im trocknen Salz wurden 8.22 pCt. Natrium gefunden, ber. 8.28.

Durch Nitriren von *p*-Dichloracetanilid mit rauchender Salpetersäure haben Beilstein und Kurbatow¹⁾ ein Gemisch der *p*- und *o*-Nitroverbindungen erhalten. Die Verseifung führt man zweckmässig durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade aus. Die Trennung der Isomeren bewirkten Beilstein und Kurbatow durch Behandeln der Nitroacetverbindungen mit Benzol, worin die *o*-Verbindung sehr schwer, die *p*-Verbindung leicht löslich ist. Man erhält ca. 1 Theil *o*- auf 5 Teile *p*-Verbindung. Die Trennung der Basen kann auch durch Destillation mit Wasserdampf, womit die *o*-Verbindung flüchtig ist, bewerkstelligt werden.

Bei dem ganz analog constituirten *p*-Xylidin hatten Nölting und Holzach beobachtet, dass die Ausbeute an *o*-Derivat erhöht wird, wenn man die Acetverbindung in concentrirter Schwefelsäure löst und bei ca. 50° nitriert. Hier ist dies merkwürdiger Weise nicht der Fall.

10 g Dichloracetanilid wurden bei ca. 45° in 40 g Schwefelsäure von 66° Bé. gelöst und allmählich mit 20 cem Nitrirsäure (200 g Salpetersäure in 1000 g Schwefelsäure) versetzt. Nach $\frac{1}{4}$ Stunde wurde auf Eis gegossen und nach dem Filtriren und Trocknen mit Benzol behandelt.

Es hatte sich nur das bei $145-146^\circ$ schmelzende *p*-Nitroderivat gebildet. Durch Erhitzen der beiden Chlornitroaniline mit Anilin auf 180° werden keine Diphenylamin-Derivate gebildet; die Ausgangsmaterialien bleiben unverändert.

¹⁾ Ann. d. Chem. 196, 222.

Bei der Reduction liefert das Dichlor-*p*-nitroanilin das schon bekannte Dichlor-*p*-phenylendiamin, dessen Schmelzpunkt wir bei 170° fanden.

Ber. N 15.82. Gef. N 15.99.

Die Diacetylverbindung schmilzt bei 294—296°. Ber. N 10.73. Gef. N 10.99.

Aus dem Dichlor-*o*-nitroanilin wird durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure oder mit Zinkstaub und Natronlauge, nach Hinsberg, diese Berichte 28, 2947 [1895], das entsprechende Diamin erhalten, welches noch nicht bekannt ist.

p-Dichlor-*o*-phenylendiamin ist in den organischen Lösungsmitteln äusserst leicht löslich, nur Ligroin und Wasser lösen es etwas schwerer. Aus allen Lösungen, am schönsten aus heissem Wasser, scheidet es sich in äusserst feinen, zu Büscheln verwachsenen Nadeln ab, welche allerdings beim Filtriren infolge ihrer fadenähnlichen Biegsamkeit zu einer recht unansehnlichen teigigen Masse sich zusammenballen. Etwas grössere Krystalle erhält man aus heissem Alkohol, dem man etwa $\frac{1}{3}$ seines Volumens an Wasser zugiebt. Die beste Reinigung geschieht jedoch durch Sublimation, welche bei vorsichtigem Erhitzen der Substanz auf etwas über die Schmelzpunkttemperatur in reichlichem Maasse stattfindet. Wir erhielten es auf diese Weise in glänzend weissen Nadeln, welche bei 100° schmelzen und auch bei längerem Aufbewahren ihre Farbe nicht verändern.

$C_6H_6Cl_2N_2$. Ber. N 15.82. Cl 40.11.

Gef. » 16.08. » 40.03.

Durch Erhitzen einer alkoholischen Lösung von 1 g Diamin und 2 g Phenanthrenchinon erhält man das Phenanthro-dichlorphenazin,

$C_6H_2Cl_2$ $\begin{cases} N:C_6H_4 \\ N:C_6H_4 \end{cases}$ in weichen, hellgelben Nadeln, Schmp. 289°, die in Alkohol und Aether fast unlöslich, in heissem Benzol, Xylol, Eisessig, löslich sind.

Ber. N 8.02. Gef. N 8.24.

Mülhausen i./E. Chemieschule.