

hyds über. Dieses wurde $\frac{1}{2}$ Stde. mit 20-proz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade erwärmt, worauf der gebildete Aldehyd mit Wasserdampf übergetrieben wurde. Ausb. 3 g. Sdp. 142—143°.

38.3 mg Subst.: 104.9 mg CO₂, 37.0 mg H₂O.

C₇H₁₂O. Ber. C 74.94, H 10.79. Gef. C 74.72, H 10.81.

Semicarbazon: Schmp. 160—161°.

3.593 mg Subst.: 0.742 ccm N (22°, 765 mm).

C₈H₁₅ON₃. Ber. N 24.80. Gef. N 24.84.

Überführung des 1-Methyl-1-formyl-cyclopentans in 2-Methyl-cyclohexanon.

3 g Aldehyd, in 10 ccm Cyclohexan gelöst, wurden mit 7 g frisch sublimiertem Aluminiumchlorid gerührt. Die Mischung erwärmte sich beträchtlich, es entwickelte sich Chlorwasserstoff, und das Aluminiumchlorid verflüssigte sich zu einer „unteren Schicht“. Nach 2 Stdn. wurde diese mit Eis zersetzt und das entstandene Öl mit Äther ausgezogen. Ausbeute an Rohprodukt 2.7 g. Sdp. 162—163°. Semicarbazon: Schmp. 193°. Der Mischschmelzpunkt mit einem Vergleichspräparat zeigte keine Erniedrigung.

341. Walter Theilacker: Über die Chlorierung von *o*- und *p*-Amino-phenolen. Ein Beitrag zur Theorie der Substitutions-regelmäßigkeiten.

(Aus d. Chem. Institut d. Universität Tübingen.]

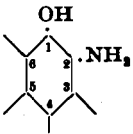
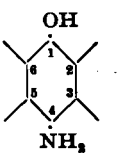
(Eingegangen am 5. September 1938.)

Für eine Untersuchung benötigten wir größere Mengen von 3-Chlor-4-amino-phenol. Da die bisherigen Verfahren zur Darstellung dieser Verbindung wenig befriedigten, suchten wir durch direkte Chlorierung des *p*-Amino-phenols zum Ziel zu gelangen. Nach A. F. Holleman¹⁾ ist das nicht möglich, denn in der von ihm aufgestellten Reihe der nach *ortho*-*para*-dirigierenden Substituenten OH > NH₂ > Cl > J > Br > CH₃ überwiegt die Wirkung der OH-Gruppe die der NH₂-Gruppe, bei der Chlorierung des 4-Amino-phenols müßte danach das Halogen in 2-Stellung eintreten. Nun hat aber bereits W. Fuchs²⁾ berechnigte Zweifel an der Richtigkeit dieser Hollemanschen Reihe geäußert, zumal infolge der Empfindlichkeit der Aminophenole gegenüber Oxydationsmitteln für die Beurteilung dieser Frage nur die Erfahrungen an Derivaten zur Verfügung standen. Tatsächlich konnte auch Fuchs bei der Bromierung des freien 4-Amino-phenols die Bildung des 3.5-Dibrom-Derivats durch Überführung in 3.5-Dibrom-4-amino-phenetol nachweisen. Danach wäre die orientierende Wirkung der NH₂-Gruppe größer als die der OH-Gruppe. Stellt man die Ergebnisse bei der Substitution von 2- und 4-Amino-phenol und ihren Derivaten zusammen³⁾ (s. Tafel), so ist auch daraus ersichtlich, daß die dirigierende Wirkung der NH₂-Gruppe der der OH-Gruppe überlegen ist, es findet Substitution in 3.5-Stellung statt.

¹⁾ „Die direkte Einführung von Substituenten in den Benzolkern“, Leipzig 1910, S. 465, 466. ²⁾ Monatsh. Chem. **88**, 331 [1917].

³⁾ Zusammengestellt nach den Angaben in Beilsteins Handb. d. organ. Chemie, 4. Aufl., Bd. XIII u. Ergänzungsband.

Ausnahmen — Substitution in 4- und 6-Stellung bzw. 2- und 6-Stellung — treten nur dann ein, wenn die substitutionserleichternde Wirkung der NH_2 -Gruppe durch Acylierung eine Schwächung erfährt⁴⁾ oder die orientierende Wirkung durch Salzbildung (in konz. Schwefelsäure) geändert wird⁵⁾.

Substituent	Cl	Br	NO_2	SO_3H
 O-Alkyl, NH_2 O-Alkyl, NHAc	5	3.5	$\left\{ \begin{array}{l} 4 \text{ u. } 5 \text{ ohne} \\ 4 \text{ u. } 4.5 \text{ mit} \end{array} \right\} \text{H}_2\text{SO}_4$	
 OH, NH_2 O-Alkyl, NH_2 OH, NHAc O-Alkyl, NHAc OAc, NHAc	2	2	$\left\{ \begin{array}{l} 3 \text{ ohne} \\ 2 \text{ mit} \end{array} \right\} \text{H}_2\text{SO}_4$ 3 u. 3.5 ⁶⁾	2 2 2

Damit ist der Weg für die Darstellung von in *o*- bzw. *p*-Stellung zur NH_2 -Gruppe chlorierten *o*- und *p*-Amino-phenolen gegeben. Da die Einwirkung von Chlor auf die freien Aminophenole zu energisch verläuft und zur Bildung von Tri- und Tetrachlorderivaten, Chloranil und Hexachlorcyclohexendionen führt⁷⁾, muß die NH_2 -Gruppe acetyliert werden. Um nun aber die dadurch erfolgte Schwächung der dirigierenden Wirkung der NH_2 -Gruppe auszugleichen, hat auch eine Acetylierung der OH-Gruppe zu erfolgen, d. h. man muß von den *O,N*-Diacetyl-Derivaten der *o*- und *p*-Amino-phenole ausgehen.

Um eine Verseifung der *O*-Acetyl-Gruppe während der Reaktion zu vermeiden, ist es notwendig, wasserfreie Lösungsmittel zu verwenden, man arbeitet deshalb am besten in trocknen Chlorkohlenwasserstoffen. Chloriert man *O,N*-Diacetyl-4-amino-phenol in der Kälte in Chloroformlösung, so entsteht in guter Ausbeute *O,N*-Diacetyl-3-chlor-4-amino-phenol vom Schmp. 130° und daraus durch Verseifen mit heißer konz. Salzsäure 3-Chlor-4-amino-phenol vom Schmp. 160°. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung stimmt überein mit den Literaturangaben⁸⁾, die entsprechende 2-Chlor-Verbindung schmilzt bei 153°, ihr *O,N*-Diacetyl-Derivat bei 124°⁹⁾. Die Einführung eines zweiten Chloratoms in *o*-Stellung zur Aminogruppe gelingt nur schwierig, bei der Chlorierung in Tetrachloräthanlösung bei 100° entsteht

⁴⁾ Anilin wird leichter substituiert als Acetanilid.

⁵⁾ Die NH_3^+ -Gruppe dirigiert nach *meta*, Anilin liefert bei der Halogenierung oder Nitrierung in konz. Schwefelsäure *m*-Substitutionsprodukte in reichlichen Mengen (Richter-Anschütz, „Chemie der Kohlenstoffverbindungen“, 12. Aufl., 1935, II, 2, S. 115, 117).

⁶⁾ Bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure Verseifung der *OAc*-Gruppe.

⁷⁾ Vergl. Beilstein, 4. Aufl., Bd. XIII, S. 355, 428, 429.

⁸⁾ Chem. Fabrik Griesheim-Elektron, Dtsch. Reichs-Pat. 143449 (C. 1908 II, 320); H. H. Hodgson u. A. Kershaw, Journ. chem. Soc. London 1928, 2704.

⁹⁾ A. Kollrepp, A. 234, 6 [1886]; W. G. Christiansen, Journ. Amer. chem. Soc. 45, 2193 [1923]; F. Kehrman u. H. Grab, A. 303, 8 [1898].

jedoch das *O,N*-Diacetyl-3,5-dichlor-4-amino-phenol neben der Monochlorverbindung. Die Verseifung mit heißer konz. Salzsäure liefert das 3,5-Dichlor-4-amino-phenol vom Schmp. 154°.

Für diese Verbindung sind in der Literatur 2 Schmelzpunkte angegeben; das aus 4-Nitro-3,5-dichlor-phenol durch Reduktion dargestellte Aminophenol schmilzt bei 154°¹⁰⁾, das aus Chinonoxim über ein Dichlorphenetidin erhaltene Aminophenol bei 175°¹¹⁾. Nimmt man nun an, daß die niedrigschmelzende Verbindung noch ein Gemisch ist, so könnte sie in diesem Falle nur mit 3,5-Dichlor-2-amino-phenol, das aus dem bei der Nitrierung gleichzeitig entstehenden 2-Nitro-3,5-dichlor-phenol stammt, verunreinigt sein. Da wir zur Darstellung des 3,5-Dichlor-4-amino-phenols vom 4-Aminophenol ausgehen, könnte eine Verunreinigung bei unserem Verfahren nur aus 2,5-Dichlor-4-amino-phenol bestehen. Nun erhält man aber nach beiden Verfahren ein Dichloraminophenol mit demselben Schmelzpunkt; es ist deshalb äußerst unwahrscheinlich, daß dem 3,5-Dichlor-4-amino-phenol vom Schmp. 154° ein höherer Schmelzpunkt zukommt, man muß vielmehr annehmen, daß die Verbindung vom Schmp. 175° eine andere Konstitution besitzt.

Auch die Chlorierung des *O,N*-Diacetyl-2-amino-phenols läßt sich in der Kälte in Chloroformlösung glatt durchführen, man erhält dabei in guter Ausbeute fast ausschließlich das *O,N*-Diacetyl-5-chlor-2-amino-phenol vom Schmp. 163—164°; das entsprechende 3-Chlor-Derivat konnte aus den Mutterlaugen nicht isoliert werden. Verseifung mit heißer konz. Salzsäure liefert auch in diesem Falle glatt das 5-Chlor-2-amino-phenol vom Schmp. 153°. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung und der ihres *O,N*-Dibenzoyl-Derivats (140°) stimmt mit den Literaturangaben¹²⁾ überein.

Aus diesen beiden Beispielen folgt, daß sich durch die Chlorierung der *O,N*-Diacetyl-Derivate von *o*- und *p*-Amino-phenolen allgemein Chloratome in *o*- und *p*-Stellung zur Aminogruppe einführen lassen. Auf Grund dieser Tatsache und der Daten der Tafel ist die Hollemansche Reihe umzuändern in: $\text{NH}_2 > \text{OH} > \text{NHAc} > \text{OAc}$.

Beschreibung der Versuche.

O,N-Diacetyl-3-chlor-4-amino-phenol.

O,N-Diacetyl-4-amino-phenol, aus technischem *p*-Amino-phenol nach H. Hähle¹³⁾ durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid dargestellt, bildet nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle fast farblose, blättrige Krystalle vom Schmp. 153—154°.

20 g *O,N*-Diacetyl-4-amino-phenol werden in 180 ccm alkoholfreiem Chloroform unter Erwärmen gelöst, in die auf Zimmertemperatur abgekühlte Lösung werden unter Kühlung mit kaltem Wasser 8 g Chlor in mäßigem Strom eingeleitet. Man läßt noch kurze Zeit stehen, destilliert das Lösungsmittel ab, preßt den Rückstand auf Ton ab und erhält so 20 g (85% d. Th.) Rohprodukt vom Schmp. 119—122°. Nach 1-maligem Umkrystallisieren aus Benzol schmilzt die Substanz bei 128—129° (13 g), nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Benzol ist sie rein und bildet fast farblose

¹⁰⁾ H. H. Hodgson u. J. S. Wignall, Journ. chem. Soc. London 1927, 2219.

¹¹⁾ C. Jaeger, B. 8, 896 [1875]; G. Bargellini u. P. Leone, C. 1929 I, 1441.

¹²⁾ K. v. Auwers u. G. Deines, Fortschr. Chem. Physik physik. Chem. 18, Heft 2, S. 28 [1924]; H. H. Hodgson u. A. Kershaw, Journ. chem. Soc. London 1928, 2705.

¹³⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 43, 62 [1891].

Nadeln vom Schmp. 130° (11 g), die sich leicht in Alkohol und heißem Benzol, schwer in kaltem Benzol lösen.

0.0659 g, 0.0503 g Sbst.: 2.92, 2.20 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO₃ (ter Meulen).

C₁₀H₁₀O₃NCl (227.6). Ber. Cl 15.58. Gef. Cl 15.71, 15.51.

Die Mutterlage von der Krystallisation des Rohprodukts hinterläßt nach dem Verjagen des Lösungsmittels eine braune, zähe, mit Krystallen durchsetzte Schmiere.

3-Chlor-4-amino-phenol.

16 g *O,N*-Diacetyl-3-chlor-4-amino-phenol vom Schmp. 128—129° werden in einem lose verschlossenen Erlenmeyer mit 25 ccm konz. Salzsäure 1 Stde. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt; dabei geht die Substanz zunächst in Lösung, nach 1 Stde. ist das Ganze jedoch fast vollkommen erstarrt. Man löst das Reaktionsprodukt in 150 ccm heißem Wasser, kühlt die Lösung schwach ab (bei starker Abkühlung krystallisiert das Chlorhydrat aus!) und neutralisiert sie mit konz. Natronlauge. Dann wird auf 0° abgekühlt, das abgeschiedene Aminophenol abgesaugt und mit wenig eiskaltem Wasser gewaschen. Man erhält so 9.4 g (93%) 3-Chlor-4-amino-phenol vom Schmp. 158—159°, das nach 1-maligem Umkrystallisieren aus Wasser oder Benzol unter Zusatz von Tierkohle rein ist und dann bei 160° unter Dunkel-färbung schmilzt. Aus Wasser krystallisiert die Substanz in langen, schwach bräunlichen Nadeln, aus Benzol in farblosen Flittern, sie ist leicht löslich in Alkohol, heißem Wasser und heißem Benzol, ziemlich löslich in kaltem Wasser, schwer in kaltem Benzol.

0.0525 g Sbst.: 3.67 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO₃ (ter Meulen).

C₆H₆ONCl (143.5). Ber. Cl 24.71. Gef. Cl 24.79.

Löst sich farblos in verd. Natronlauge, die Lösung wird rasch violett, nach einiger Zeit tief blaurot und nach längerem Stehenlassen dunkelbraun.

5 g *O,N*-Diacetyl-4-amino-phenol werden nach obiger Vorschrift chloriert, das erhaltene Rohprodukt wird ohne weitere Reinigung mit 10 ccm konz. Salzsäure im lose verschlossenen Erlenmeyer 1 Stde. auf dem siedenden Wasserbad erwärmt. Man nimmt das Reaktionsprodukt in 50 ccm heißem Wasser auf, neutralisiert mit konz. Natronlauge, kühlt auf 0° und saugt den entstehenden Niederschlag ab. Man erhält so 3.4 g (91%) grau gefärbtes 3-Chlor-4-amino-phenol vom Schmp. 149—150°, das sich nicht leicht reinigen läßt. Es schmilzt nach 3-maligem Umkrystallisieren aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle bei 156—157°, die Ausbeute geht dabei auf 1.4 g zurück.

O,N-Diacetyl-3.5-dichlor-4-amino-phenol.

Chloriert man *O,N*-Diacetyl-4-amino-phenol in heißer Chloroformlösung, so nimmt die Verschmierung zu, man erhält aber auch in diesem Falle fast ausschließlich das Monochlorderivat. Beim Verseifen des rohen Chlorierungsproduktes fiel eine geringe Menge einer in Säure unlöslichen, in Lauge löslichen Substanz vom Schmp. 182—183° an, die nach dem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol (1 : 1) unter Zusatz von Tierkohle schnee-weiße verfilzte Nadelchen vom Schmp. 184—185° bildet und ein *N*-Acetyl-trichlor-4-amino-phenol ist.

0.0513 g Sbst.: 6.07 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO₃ (ter Meulen).

C₈H₆O₂NCl₃ (254.4). Ber. Cl 41.81. Gef. Cl 41.95.

Zusatz von Jod oder Chlorierung des Monochlorderivats in heißer Chloroformlösung führt ebenfalls nicht zum Ziel; chloriert man in Eisessiglösung in der Kälte, so entsteht nur das Monochlorderivat in schlechter Ausbeute, Zusatz von Jod bewirkt vollkommene Verschmierung des Reaktionsproduktes. Dagegen bildet sich das Dichlor-

neben dem Monochlorderivat, wenn man *O,N*-Diacetyl-4-amino-phenol oder besser dessen Monochlorderivat in Tetrachloräthanlösung bei 100° chloriert.

8.5 g *O,N*-Diacetyl-3-chlor-4-amino-phenol (niedriger schmelzende Fraktionen aus den Mutterlaugen der Darstellung des Monochlorderivates) werden in 35 ccm Tetrachloräthan auf dem siedenden Wasserbad erhitzt, in die heiße Lösung wird 4 Stdn. langsam Chlor eingeleitet. Man destilliert dann das Lösungsmittel bei 100° unter vermindertem Druck ab, krystallisiert das schmierige Rohprodukt (8.9 g) aus Benzol um und erhält so 2.2 g vom Schmp. 171—172°. Aus der Mutterlauge erhält man noch 0.8 g, die aber bereits bei 111—113° schmelzen und ein Gemisch von Mono- und Dichlorderivat sind. Nach 3-maligem Umkrystallisieren aus Benzol ist die Substanz vom Schmp. 171—172° rein, sie schmilzt dann bei 182° und bildet weiße, verfilzte Nadelchen.

0.0444 g Stbst.: 3.40 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO₃ (ter Meulen).

C₁₀H₉O₃NCl₂ (262.0). Ber. Cl 27.07. Gef. Cl 27.15.

Die Mutterlauge liefert nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels eine braune Schmiere, die durch Erwärmen mit konz. Salzsäure verseift wird. Dabei bleibt eine geringe Menge eines Öls ungelöst, das sich in Chloroform aufnehmen läßt. Die Chloroformlösung, mit Sodalösung ausgeschüttelt und mit Kaliumcarbonat getrocknet, hinterläßt nach dem Verdampfen ein Öl, das rasch erstarrt. Die Substanz schmilzt nach dem Abpressen auf Ton bei 81—83°, nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 86—87° und ergibt mit Hexachlorcyclohexen-(1)-dion-(3.6)¹⁴⁾ vom Schmp. 86—87° keine Schmelzpunktsdepression.

3.5-Dichlor-4-amino-phenol.

0.9 g *O,N*-Diacetyl-3.5-dichlor-4-amino-phenol werden mit 5 ccm konz. Salzsäure im lose verschlossenen Erlenmeyer 3 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Es geht zunächst alles in Lösung, nach kurzer Zeit scheidet sich jedoch eine feste Substanz ab. Das Reaktionsprodukt wird in 30 ccm heißem Wasser gelöst, und die Lösung mit konz. Natronlauge auf p_H 4—5 gebracht. Der hellbraune Niederschlag wird abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und getrocknet: 0.45 g 3.5-Dichlor-4-amino-phenol (74% d. Th.) vom Schmp. 151—152°, das nach 1-maligem Umkrystallisieren aus Benzol unter Zusatz von Tierkohle rein ist und farblose Nadelchen vom Schmp. 154° bildet.

6.652, 7.656 mg Stbst.: 0.490, 0.555 ccm N (20.9, 13.4°, 718.9, 721.9 mm).

C₈H₅ONCl₂ (178.0). Ber. N 7.87. Gef. N 8.09, 8.07.

Gibt in alkalischer Lösung bei Luftzutritt dieselben Farberscheinungen wie 3-Chlor-4-amino-phenol.

O,N-Diacetyl-5-chlor-2-amino-phenol.

O,N-Diacetyl-2-amino-phenol wurde aus 50 g technischem *o*-Amino-phenol durch Eintragen in die 2 $\frac{1}{2}$ -fache Menge Essigsäureanhydrid und $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen zum gelinden Sieden dargestellt. Das Reaktionsprodukt wurde in Wasser gegossen und das abgeschiedene Rohprodukt durch Krystallisation aus Wasser gereinigt; man erhielt auf diese Weise 35 g (40% d. Th.) reines *O,N*-Diacetyl-Derivat vom Schmp. 125—126°.

In einer Lösung von 10 g *O,N*-Diacetyl-2-amino-phenol in 70 ccm alkoholfreiem Chloroform werden unter Kühlung mit kaltem Wasser 4 g Chlor in mäßigem Strom eingeleitet. Man destilliert dann das Lösungsmittel ab und erhält so 12 g Rohprodukt vom Schmp. 151—159°, das aus etwa

¹⁴⁾ Th. Zincke u. O. Fuchs, A. 267, 16 [1892], dargestellt durch Chlorieren von *p*-Amino-phenol-chlorhydrat.

600 ccm Benzol umkrystallisiert wird. Die erste Fraktion, 8.65 g vom Schmp. 163—164° (73% d. Th.), ist bereits rein, die zweite Fraktion (0.8 g = 7%) schmilzt bei 161—163°, die beiden nächsten Fraktionen (1.4 g = 12%) schmelzen zwischen 100° und 130°, der Rest ist eine braune Schmiere. Das Diacetylderivat vom Schmp. 163—164° krystallisiert aus Benzol in dünnen, weißen, verfilzten Nadeln.

0.0576 g Subst.: 2.53 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO₃ (ter Meulen).

C₁₀H₁₀O₃NCl (227.6). Ber. Cl 15.58. Gef. Cl 15.57.

5-Chlor-2-amino-phenol.

7.9 g *O,N*-Diacetyl-5-chlor-2-amino-phenol vom Schmp. 163° bis 164° werden mit 12 ccm konz. Salzsäure im lose verschlossenen Erlenmeyer 3 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt, wobei rasche Lösung eintritt. Der Kolbeninhalt, der beim Abkühlen erstarrt, wird in 40 ccm heißem Wasser gelöst, die Lösung abgekühlt, mit konz. Natronlauge neutralisiert und auf 0° abgekühlt. Man saugt den entstandenen Niederschlag ab, wäscht mit kaltem Wasser und trocknet. Man erhält so 4.8 g Rohprodukt vom Schmp. 149—151° (96% d. Th.) und daraus durch Umkrystallisieren aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle 3.8 g reines 5-Chlor-2-amino-phenol vom Schmp. 153°. Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser, ziemlich löslich in heißem Benzol und kaltem Wasser, schwer löslich in kaltem Benzol und krystallisiert aus Wasser in langen, schwach bräunlichen Spießen, aus Benzol in farblosen Nadelchen.

0.0700 g Subst.: 4.86 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO₃ (ter Meulen).

C₈H₈ONCl (143.5). Ber. Cl 24.71. Gef. Cl 24.62.

Löst sich farblos in verd. Natronlauge, die Lösung wird rasch rosa, dann schwach weinrot, hellbraun und nach längerem Stehenlassen dunkelbraun.

Das *O,N*-Dibenzoyl-Derivat, nach Schotten-Baumann dargestellt und aus Alkohol umkrystallisiert, schmilzt, wie K. v. Auwers u. G. Deines¹⁵⁾ angeben, bei 140°.

Wird die Verseifung mit konz. Salzsäure nicht lange genug durchgeführt, so fällt beim Verdünnen des Reaktionsproduktes ein in Säure unlöslicher, in Alkali löslicher Niederschlag vom Schmp. 180—183° aus, das *N*-Acetyl-5-chlor-2-amino-phenol. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol ist es rein, schmilzt dann bei 189—190°, ist leicht löslich in heißem Alkohol, ziemlich löslich in kaltem Alkohol und heißem Benzol, schwer löslich in Ligroin und kaltem Benzol. Mit einem aus 5-Chlor-2-amino-phenol durch kurzes Kochen mit Eisessig dargestellten *N*-Acetyl-Derivat vom Schmp. 189—190° ergibt die Substanz keine Schmelzpunktsdepression.

0.0572 g Subst.: 3.06 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO₃ (ter Meulen).

C₈H₈O₂NCl (185.5). Ber. Cl 19.11. Gef. Cl 18.97.

10 g *O,N*-Diacetyl-2-amino-phenol werden nach obiger Vorschrift chloriert, das Rohprodukt wird mit 20 ccm konz. Salzsäure im lose verschlossenen Erlenmeyer 3 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Man versetzt das Reaktionsprodukt mit 60 ccm heißem Wasser, kühlt ab, filtriert, neutralisiert mit konz. Natronlauge und kühlt auf 0° ab. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und getrocknet: 6.5 g Rohprodukt vom Schmp. 137—145° (87% d. Th.), das aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle in grauen Nadeln Schmp. 147—150° (4.7 g) krystallisiert. Nach nochmaligem Umlösen aus Benzol unter Zusatz von Tierkohle erhält man 3.6 g farblose Nadeln vom Schmp. 152—153°, aus der Mutterlauge noch weitere 0.5 g vom Schmp. 150—152°.

¹⁵⁾ Fortschr. Chem. Physik physik. Chem. 18, Heft 2, S. 28 [1924].