

# Über Chlor-*m*-Phenylendiamin

von

Dr. Paul Cohn und Dr. Armin Fischer.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Dr. Ed. Lippmann an der  
k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. Februar 1900.)

Von den drei theoretisch vom *m*-Phenylendiamin ableitbaren Monochlorsubstitutionsproducten ist nur ein einziges in der Literatur beschrieben. Es ist dies das 4-Chlor-*m*-Phenylendiamin, über welches Beilstein und Kurbatow<sup>1</sup> nur sehr dürftige Angaben machen. Dieselben haben das 4-Chlor-*m*-Phenylendiamin durch Reduction von 4-Chlor-*m*-Dinitrobenzol mit Zinn und Salzsäure erhalten und beschreiben es als einen bei 86° schmelzenden Körper, der aus Ligroin krystallisiert und in Alkohol und Chloroform löslich ist. Es ist auch nur eine einzige Chlorbestimmung der Substanz angeführt.

Wie hieraus zu ersehen ist, bedurften diese Angaben einer wesentlichen Ergänzung, da weder Substitutionsproducte, noch Salze beschrieben sind. Während unsere Untersuchung im Gange war, entnahmen wir einer Mittheilung der Chemikerzeitung,<sup>2</sup> dass der Actiengesellschaft für Anilinfabrication in Berlin die Darstellung eines neuen symmetrischen Chlor-*m*-Phenylendiamins (1-3-5) vom Schmelzpunkte 103° gelungen sei, und dass dieser Körper unter dem Namen »Nerogen *D*« in den Handel gebracht werde, um als Entwickler für Sambesischwarz-*D*-Färbungen Anwendung zu finden. Durch diese Mittheilung angeregt, beschäftigten wir uns mit dem Nerogen *D* und erkannten, dass diesem Producte nicht die im

---

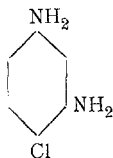
<sup>1</sup> Ann., 197, S. 76.

<sup>2</sup> Jahrg. XXIII, S. 1085 (30. December 1899).

französischen Patente Nr. 286.888 vom 16. März 1899 angegebene symmetrische Constitution zukomme, sondern dass es mit dem von uns bearbeiteten 4-Chlor-*m*-Phenylendiamin identisch sei, was auch die krystallographische Untersuchung, die Herr Hofrath Prof. Lang vorzunehmen die Freundlichkeit hatte, bestätigte.

Den Angaben der Fabrik zufolge sollte das neue symmetrische Chlor-*m*-Phenylendiamin durch Reduction des schon von Bader<sup>1</sup> auf anderem Wege erhaltenen und nur kurz beschriebenen 1-3-5-Dinitrochlorbenzols zu erhalten sein, welcher Körper nach jener Mittheilung durch Behandlung von *m*-Dinitrobenzol bei Gegenwart eines Chlorüberträgers mit gasförmigem Chlor und Einhaltung der Temperatur von 95° bis 100° gewonnen werden sollte. Es gelang uns jedoch nicht, diese Angaben zu bestätigen, obwohl wir mehrere Chlorüberträger zur Anwendung brachten. So führten Chlorierungsversuche von tagelanger Dauer mit absolut trockenem Chlor unter Verwendung von Eisendraht, von Eisenpulver und von Aluminiumchlorid als Überträger zu keinem Resultate; es gelang nicht, aus der Reaktionsmasse, die übrigens selbst bei tagelangem Einleiten nur wenig Chlor aufnahm und zum allergrößten Theile unverändertes *m*-Dinitrobenzol enthielt, das gewünschte Chlor-*m*-Dinitrobenzol zu erhalten. Die Arbeit wird nach dieser Richtung fortgesetzt.

#### Darstellung von 4-Chlor-*m*-Phenylendiamin.



Bei der Darstellung der Base verfahren wir folgendermaßen:

9 g 4-Chlor-(1-3)-Dinitrobenzol wurden in äußerst kleinen Portionen in eine salzsaure Lösung (conc. HCl) von 20 g krystallisiertem Zinnchlorür eingetragen und etwa 2 Minuten

<sup>1</sup> Berl. Ber., XXIV, 1665 ff. (1891).

lang erwärmt, bis ein Öl an der Flüssigkeitsoberfläche erschien. Es wurde hierauf kräftig umgeschüttelt, so lange bis das Öl im Reaktionsgemische verschwunden war. Eine eventuell zu große Temperatursteigerung musste man durch Wasserkühlung vermeiden. Es wurde nach Beendigung der Reduction mit der acht- bis zehnfachen Wassermenge verdünnt, das Zinn durch Einleiten von Schwefelwasserstoff ausgefällt, hierauf das Schwefelzinn durch Filtration entfernt und die Base mit Natronlauge frei gemacht. Durch Schütteln mit Äther wurde das Chlorphenylendiamin aus dem Gemische aufgenommen, der Äther wieder abdestilliert und die zurückbleibende Base aus Chloroform umkrystallisiert. Das so dargestellte 4-Chlor-*m*-Phenylendiamin krystallisiert in schönen, wohlausgebildeten Krystallen.

Herr Hofrath Prof. Lang hatte die Güte, eine Messung derselben vorzunehmen und theilt uns hierüber Folgendes mit: »An den in das rhombische System gehörenden Krystallen herrschen die Flächen der Zone [001] vor, in welchen die Formen (110) und (100) vorkommen. Die letztere Fläche ist nun entweder sehr stark entwickelt, und dann haben die Krystalle einen plattenförmigen Habitus, oder sie tritt ganz untergeordnet auf, in welchem Falle die Krystalle lange Nadeln bilden, die sich nicht zur Messung eignen. Die plattenförmigen Krystalle, welche noch die Form (110) zeigen, konnten dagegen mit genügender Genauigkeit gemessen werden; ihr Axenverhältnis ist:

$$a : b : c = 1 : 0.7106 : 0.6375.$$

Die Ergebnisse der optischen Untersuchung sprechen ebenfalls für das rhombische System«.

Die Base ist in vollkommen reinem Zustande farblos, hat aber Neigung, sich röthlich zu färben; diese Färbung rührt von der Oxydation her, welche sie an der Luft erleidet. In vollkommen trockenem Zustande hält sich die Substanz lange unverändert. Der Körper ist schwer löslich in kaltem, viel leichter in heißem Wasser, aus welchem er gut krystallisiert. In Alkohol ist das Chlorphenylendiamin sehr leicht löslich, etwas schwerer in Äther, noch schwerer in Benzol. Die schönsten Krystalle der Substanz sind aus heißer Chloroformlösung zu

erhalten. Den Schmelzpunkt der Base fanden wir trotz vielfacher Umkrystallisierung aus verschiedenen Lösungsmitteln bei  $91^\circ$ , während Beilstein und Kurbatow ihn bei  $86^\circ$  angeben. Zum Zwecke der genauen Feststellung des Schmelzpunktes wurde analysiertes 4-Chlor-*m*-Phenylendiaminoxalat mittels Kalilauge zerlegt und der Schmelzpunkt der so frei gewordenen Base nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Chloroform bestimmt, und liegt derselbe gleichfalls bei  $91^\circ$ .

Die heiße wässrige Lösung reduciert Silbernitratlösung. Versetzt man die heiße, wässrige, angesäuerte Lösung des 4-Chlor-*m*-Phenylendiamins mit einem Tropfen Eisenchlorid, so erfolgt rasche Oxydation, und die farblose Lösung wird orangeroth, kirschroth, dann dunkelroth. Dieselbe Erscheinung erfolgt bei Zusatz eines Tropfens Kaliumbichromat zur angesäuerten, erwärmten wässrigen Lösung.

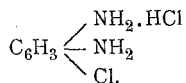
Analyse:

- I. 0·1605 g Substanz ergaben, mit Kupferoxydasbest verbrannt, 0·2960 g Kohlensäure und 0·0740 g Wasser.
- II. 0·2490 g Substanz ergaben bei der Chlorbestimmung nach Carius 0·2480 g Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_6H_7N_2Cl$	Gefunden
C . . . . .	50·25	50·28
H . . . . .	4·91	5·12
Cl . . . . .	24·91	24·60

Chlorhydrat.



In die ätherische Lösung von 4-Chlor-*m*-Phenylendiamin wurde trockene Salzsäure eingeleitet. Es fiel ein weißer seidenglänzender Niederschlag, der, mit Alkohol und Äther gut nachgewaschen, im Vacuumexsiccator getrocknet wurde.

Eigenschaften. Das Chlorhydrat bildet weiße feine Nadelchen, die in Wasser leicht löslich sind. Geringer ist die

Löslichkeit in Alkohol. In Äther ist die Substanz unlöslich. Erhitzt man dieselbe, so tritt gegen 205° Zersetzung unter Schwarzfärbung ein. Die wässrige erwärmte Lösung färbt sich bei Zusatz eines Tropfens Eisenchlorid oder Kaliumbichromat erst orange, dann immer tiefer roth.

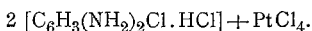
Analyse:

0·1815 g Substanz ergaben nach Carius 0·2930 g Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_6H_8N_2Cl_2$	Gefunden
Cl. ....	39·58	39·78

Platindoppelsalz.



Man versetzt die concentrirte wässrige Lösung des salzsauren 4-Chlor-*m*-Phenylendiamins mit concentrirter wässriger Platinchloridlösung. Es fällt nach längerem Reiben mit dem Glasstab das Platindoppelsalz in kleinen, glänzenden, gelb gefärbten Krystallen aus, die abgesaugt und gut mit Alkohol und Alkohol-Äther gewaschen werden.

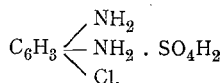
Analyse:

0·3720 g Substanz gaben 0·1051 g Platin.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{12}H_{16}N_4Cl_2Pt$	Gefunden
Pt. ....	28·08	28·23

Sulfat.



5 g 4-Chlor-*m*-Phenylendiamin wurden in Äther gelöst und hierauf eine Lösung von 3·5 g concentrirter Schwefelsäure in Äther allmählich zugefügt. Es fiel in weißen Massen das Sulfat aus, das gut mit Äther gewaschen wurde. Aus heißem Wasser ließ sich das Salz in sehr schönen, weißen, manchmal schwach röthlichen Nadeln umkrystallisieren.

Eigenschaften. Schöne farblose Nadeln, leicht löslich in heißem Wasser, viel schwerer in kaltem, in Alkohol sehr schwer löslich. Beim Erhitzen erfolgt gegen  $155^\circ$  Zersetzung, mit Eisenchlorid oder Kaliumbichromat die bereits beschriebene Rothfärbung, welche Reaction allen Salzen des Chlorphenylen-diamins zukommt.

Vom Sulfat wurde eine Schwefelbestimmung nach Carius durchgeführt.

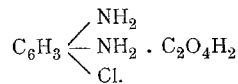
Analyse:

0·1710 g Substanz gaben 0·1635 g Bariumsulfat.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_6H_9N_2O_4ClS$	Gefunden
S .....	13·30	13·19

Oxalat.



Man vereinigte die möglichst concentrirten alkoholischen Lösungen von 3 g Chlorphenylen-diamin und 2·6 g krystallisierter Oxalsäure. Es fiel das Oxalat in weißen Massen aus, die abfiltrirt, mit Alkohol gut nachgewaschen und aus heißem Alkohol umkrystallisirt wurden.

Eigenschaften. Weiße, seidenglänzende, feine Nadeln. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in warmem. Unlöslich in Äther und Benzol, leicht löslich in Wasser.

Erhitzt man das Oxalat, so erfolgt gegen  $185^\circ$  Zersetzung. Mit Eisenchlorid oder Kaliumbichromat geben die warmen, wässerigen Lösungen die schon oben beschriebene Rothfärbung.

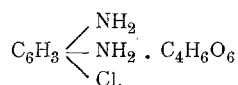
Analyse:

0·3340 g geben nach Carius, im Druckrohr erhitzt, 0·2455 g Silberchlorid.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_6H_9N_2O_4Cl$	Gefunden
Cl .....	15·27	15·16

## Tartrat.



Es wurden die möglichst concentrirten Lösungen von 5 g Chlor-Phenylendiamin und 5.4 g Weinsäure in Alkohol vereinigt. Es fiel sofort das Tartrat als weißer voluminöser Niederschlag, der aus heißem Alkohol umkrystallisiert wurde.

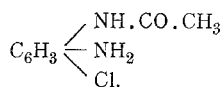
Eigenschaften. Schöne weiße Nadeln, die Neigung zur Röthlichfärbung besitzen. Leicht löslich in Wasser, schwer in heißem Alkohol. In Äther und Benzol unlöslich. Mit Eisenchlorid oder Kaliumbichromat in wässriger Lösung erwärmt, erfolgt Rothfärbung.

Analyse:

0.2895 g Substanz gaben, nach Carius im Rohre erhitzt, 0.1401 g Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_6\text{Cl}$	Gefunden
Cl . . . . .	12.09	11.94

Monoacetyl-4-Chlor-*m*-Phenylendiamin.

Bei der Acetylierung des Chlorphenylendiamins gelang es uns, ein einheitliches Acetylderivat nur nach der Methode von Hinsberg<sup>1</sup> zu gewinnen. 10 g Chlorphenylendiamin wurden, fein gepulvert, in einem Kölbchen mit etwas Wasser und Natronlauge versetzt und allmählich unter Eiskühlung und Schütteln gegen 16 g Acetanhydrid zugefügt. Zum Schlusse der Einwirkung reagierte das Reactionsgemisch noch alkalisch. Der abgeschiedene Acetylkörper wurde abfiltriert und mit Wasser gut gewaschen. Hierauf wurde er aus heißem Wasser

<sup>1</sup> Berl. Ber., XXIII, 1890, S. 2962.

unter Zusatz einer kleinen Menge Thierkohle behufs gänzlicher Entfärbung umkrystallisiert. Wie die Analyse ergab, hatten wir das Monoacetyl-4-Chlor-*m*-Phenylendiamin erhalten, obgleich genügend Anhydrid zur Bildung des Diacetylderivates bei der Darstellung vorhanden war.

Eigenschaften. Sehr schöne, weiße Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem, leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Benzol und Äther, ebenso in Chloroform, doch daraus in schönen Nadeln zu erhalten. Der Schmelzpunkt des Körpers liegt bei 170°. Mit Eisenchlorid oder Kaliumbichromat erfolgt in der erwärmten wässrigen Lösung nur nach dem Ansäuern erst Gelb-, dann Rothfärbung.

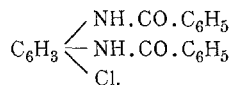
Analyse:

0·2391 g Substanz geben, nach Carius behandelt, 0·1825 g Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_8H_9N_2OCl$	Gefunden
Cl . . . . .	19·17	18·86

#### Dibenzoyl-4-Chlor-*m*-Phenylendiamin.



Die Benzoylierung erfolgte nach der Methode von Schotten-Baumann. 5 g Substanz wurden fein gepulvert, mit Wasser und Natronlauge versetzt und mit Benzoylchlorid geschüttelt. Hierauf wurde der Benzoylkörper abfiltriert, mit Wasser gut nachgewaschen, mit warmer verdünnter Essigsäure angerieben, um eventuell vorhandenes unverändertes Chlorphenylendiamin zu lösen, abfiltriert, getrocknet und aus Benzol umkrystallisiert.

Eigenschaften. Der so erhaltene Benzoylkörper krystallisiert in schönen weißen Nadeln vom Schmelzpunkte 178°. Er ist leicht löslich in Benzol, Alkohol, Chloroform, schwer in Äther, unlöslich in Wasser.

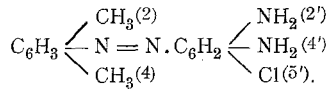


Analyse:

0·2801 g Substanz gaben nach Carius 0·1105 g Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{20}H_{15}N_2O_2Cl$	Gefunden
Cl . . . . .	10·09	9·75

**As. *m*-Xylol-azo-4-Chlor-*m*-Phenylendiamin.**

6 g as. *m*-Xylidin wurden mit circa 40  $cm^3$  Wasser versetzt und unter Kühlung 10  $cm^3$  concentrirte Salzsäure zugefügt. Das ausfallende salzsaure *m*-Xylidin gieng bei der nun folgenden Diazotierung mit Natriumnitrit in berechneter Menge wieder in Lösung. Es wurden ungefähr 18  $cm^3$  einer zehnpotentigen Nitritlösung verbraucht. Das Ende der Diazotierung war in üblicher Weise mit Jodkali-Stärkepapier nachzuweisen.

Es wurden außerdem 2 g Chlorphenylendiamin in verdünnter Salzsäure gelöst, mit krystallisiertem essigsauren Natron versetzt und mit der hergestellten Diazolösung combinirt. Die Reaction war zu Ende, als eine Probe der Chlorphenylendiaminlösung mit einer kleinen Menge Diazolösung am Filterpapier nicht mehr kuppelte. Der gebildete Azofarbstoff wurde abgesaugt, mit kaltem Wasser nachgewaschen, getrocknet und aus Alkohol umkrystallisirt.

Eigenschaften. Der so erhaltene Farbstoff krystallisirt in schönen rothgelben Nadeln, ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, schwer löslich in kaltem Wasser, viel leichter in heißem. Schmelzpunkt 150°.

Analyse:

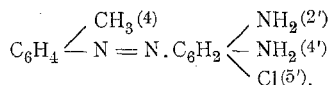
0·3369 g Substanz gaben 0·1764 g Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{14}H_{15}N_4Cl$	Gefunden
Cl . . . . .	12·89	12·93

In ganz analoger Weise wurden noch folgende Azokörper erhalten:

***p*-Toluol-azo-4-Chlorphenylendiamin.**



Die Darstellung dieses Körpers erfolgte genau so wie die des vorstehenden, nur wurde statt *m*-Xylidin *p*-Toluidin diazotiert und mit Chlorphenylendiamin gekuppelt.

Eigenschaften. Der so erhaltene Farbstoff krystallisiert aus Alkohol in schönen orangeröthen Blättchen vom Schmelzpunkte 172°. Er ist leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform, schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser.

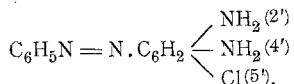
Analyse:

0·4160 g Substanz gaben 0·2252 g Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet für <u>C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>N<sub>4</sub>Cl</u>	Gefunden
Cl . . . . .	13·58	13·36

**Benzol-azo-4-Chlor-*m*-Phenylendiamin.**



Zur Darstellung wurde Diazobenzolchlorid mit Chlorphenylendiamin gekuppelt.

Eigenschaften. Der so erhaltene Körper ist orangeröth, glänzend und in schönen Blättchen aus Alkohol zu erhalten. Er ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem. Schmelzpunkt 151°.

Analyse:

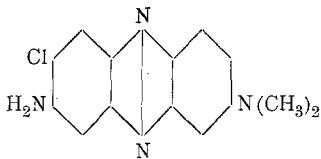
0·3903 g Substanz gaben 0·2241 g Chlorsilber.

In 100 Theilen:

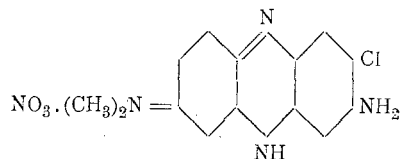
	Berechnet für <u>C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>N<sub>4</sub>Cl</u>	Gefunden
Cl . . . . .	14·35	14·12

## Chinonimidderivate.

Wie zu erwarten war, reagiert das 4-Chlor-*m*-Phenylendiamin so wie das Phenylendiamin und seine Homologen mit den Nitrosoverbindungen aromatischer tertiärer Amine unter Bildung von Chinonimid-Farbstoffen, von Eurhodinen. Als Beispiel sei die Einwirkung von *p*-Nitroso-Dimethylanilin auf Chlor-*m*-Phenylendiamin angeführt: 7·1 g 4-Chlor-*m*-Phenylendiamin wurden in wenig Alkohol gelöst und hierauf wurden 9·3 g *p*-Nitrosodimethylanilin-Chlorhydrat zugefügt. Es erfolgte intensive Blaufärbung, die nach etwa 20 Minuten langem Erhitzen ins Blauviolette umschlug. Es wurde hierauf mit Wasser verdünnt und dann der Alkohol durch Erhitzen auf dem Wasserbade abgekocht. Durch Aussalzen mit Natriumnitrat schied sich eine schmierige Masse ab, die nach dem Abgießen der überstehenden Flüssigkeit in wenig heißem Wasser gelöst wurde; nach circa 10 Tagen krystallisierte daraus der Farbstoff, der durch nochmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt wurde. Durch Natronlauge kann man aus Farbstofflösungen die freie Farbbase als braunen Niederschlag fällen, der in Äther mit gelber Farbe löslich ist. Der Bildungsweise nach kommt ihr die nachstehende Formel zu:



Dimethyldiaminochlorphenazin.

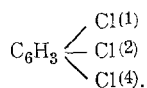
Chinonimidfarbstoff (*p*-Chinonformel).

Der Farbstoff selbst, das salpetersaure Dimethyldiaminochlorphenazin, besitzt folgende Eigenschaften: er ist leicht löslich in Wasser und Alkohol und ist aus diesen Lösungsmitteln krystallisiert zu erhalten. Durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf die Farbstofflösung erfolgt intensive Blaufärbung, die durch Zusatz von Wasser ins Violette übergeht. Ebenso wirkt concentrirte Salzsäure und nachheriges Verdünnen mit Wasser. Diese Farbenumschläge beruhen darauf, daß die Farbbase ähnlich wie bei anderen Eurhodinen z. B.

Neutralviolett mit Säuren mehrere Reihen von Salzen bildet, von denen nur die einsäurigen, hier violetten, gegen Wasser beständig sind. Der Farbstoff färbt tannierte und mit Brechweinstein gebeizte Baumwolle schön rothviolett an. Schon  $\frac{1}{2}\%$  Ausfärbungen sind verhältnismäßig dunkel.

Wir versuchten nun durch Diazotieren und Behandlung mit Kupferchlorür nach Sandmeyer zum 1-2-4-Trichlorbenzol zu gelangen, das bereits auf anderem Wege hergestellt worden war,<sup>1</sup> und so auf andere Weise die Constitution des Chlorphenylendiamins festzustellen.

### Darstellung von Trichlorbenzol.



14 g Chlor-*m*-Phenylendiamin wurden in concentrirter Salzsäure gelöst und circa 10 g frisch bereitetes Kupferchlorür zugegeben. Hierauf wurde mit einer Lösung von Natriumnitrit diazotiert. Die Diazotierung wurde derartig durchgeführt, dass man die Nitritlösung vermittels eines Tropftrichters unterhalb des Flüssigkeitsniveaus einfließen ließ, um Gasabsorption zu erzielen. Auch musste für ausreichende Kühlung gesorgt sein. Das Reactionsproduct wurde mit Wasserdampf überdestilliert, das Trichlorbenzol ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet, der Äther verdunstet und der Rückstand fractioniert. Zwischen 208 bis 210° gieng der Hauptantheil über (Ausbeute 11 g).

Eigenschaften. Das so erhaltene Product ist ein schwach gelbliches Öl, von pyridinähnlichem Geruche. Schmelzpunkt 16° bis 18°, Siedepunkt 207° bis 208°, bei 213° corr. In der oben angeführten Literatur wird der Schmelzpunkt mit 16°, der Siedepunkt mit 213° corr. angegeben.

Die Analyse zeigte, dass der Körper Trichlorbenzol war.

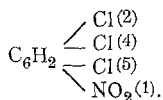
Analyse:

0·2421 g Substanz gaben 0·5715 g Chlorsilber.

<sup>1</sup> Jungfleisch, Ann. de chimie et de phys. [4] 15, 264; Beilstein und Kurbatow, Ann., 192, S. 229.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_6H_3Cl_3$	Gefunden
Cl . . . . .	58·56	58·33

**Darstellung von 1-Nitro-(2-4-5)-Trichlorbenzol.**

Zur weiteren Identificierung des erhaltenen Trichlorbenzols wurde durch Nitrieren das schon beschriebene 1-Nitro-(2-4-5)-Trichlorbenzol dargestellt,<sup>1</sup> und verfahren wir folgendermaßen: 5 g Trichlorbenzol wurden in einer Schüttelflasche mit ungefähr 10 cm<sup>3</sup> concentrirter Salpetersäure (erhalten aus rauchender Salpetersäure durch Erhitzen bis zur Entfärbung) und mit 20 cm<sup>3</sup> Schwefelsäure versetzt und etwa 20 Minuten unter Kühlung gut geschüttelt. Die Temperatur des Reaktionsgemisches wurde nicht über 30° bis 35° steigen gelassen. Sobald sich ein fester Körper abschied, war die Einwirkung vollendet; es wurde das Nitrierungsgemenge in kaltes Wasser eingetragen, das abgeschiedene Nitroproduct abfiltriert, gut nachgewaschen und endlich aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Das Product war in Ligroin, Äther und Schwefelkohlenstoff leicht löslich. Es zeigte den Schmelzpunkt von 55°. In der Literatur ist für das 1-Nitro-(2-4-5)-Trichlorbenzol der Schmelzpunkt 57° angegeben. Durch Behandlung des Nitrotrichlorbenzols mit Natronlauge ist es uns gelungen, zu einem Phenol zu gelangen, worüber wir demnächst berichten werden.

Im präparativen Theile der vorliegenden Arbeit wurden wir von Herrn J. Pollak unterstützt, dem wir an dieser Stelle bestens danken.

<sup>1</sup> Lesimple, Ann, 137, 123; vergl. Vohl, Zeitschr. für Chemie von Beilstein, Hübner und Fittig, 1867, 122; ferner Beilstein und Kurbatow, Ann., 192, 229 ff.