

# Über die Nitrierung des 3, 5-Dichlor-Benzaldehyds und der 3, 5-Dichlor-Benzoessäure

Von

FRITZ ASINGER

Aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. Oktober 1933)

Bei der direkten Nitrierung des vor kurzem <sup>1</sup> beschriebenen 3, 5-Dichlor-Benzaldehyds mit rauchender Salpetersäure ( $d = 1.48$ ) bei  $0^\circ$  entsteht in fast quantitativer Ausbeute 2-Nitro-3, 5-Dichlor-Benzaldehyd. Die Stellung der Nitrogruppe geht aus der Tatsache hervor, daß der neue Dichlor-Nitro-Benzaldehyd mit Azeton und verdünnter Natronlauge quantitativ den 5, 7-5', 7'-Tetrachlor-indigo liefert <sup>2</sup>, der bereits im F. P. 315. 180 (1901) beschrieben ist (er wurde aus 3, 5-Dichlor-Phenylglyzin-*o*-Karbonsäure hergestellt <sup>3</sup>) und von E. GRANDMOUGIN und P. SEYDER näher untersucht wurde <sup>4</sup>.

Durch Oxydation des Dichlor-Nitrobenzaldehyds mit verdünnter Permanganatlösung erhält man ferner eine Nitro-Dichlor-Benzoessäure, welche bei der Reduktion mit Ferrosulfat und Ammoniak quantitativ in die bekannte 3, 5-Dichlor-Anthranilsäure übergeht. 3, 5-Dichlor-Anthranilsäure wurde von mir auch durch direkte Chlorierung von Anthranilsäure nach ELION hergestellt <sup>5</sup> und ein Mischschmelzpunkt der beiden Dichlor-Amino-Benzoessäuren gab keine Depression.

Ebenso liefert 3, 5-Dichlor-Benzoessäure beim Eintragen in rauchende Salpetersäure ( $d = 1.48$ ) bei  $60-70^\circ$  in zirka 80% Ausbeute 2-Nitro-3, 5-Dichlor-Benzoessäure, die beim Erkaltenlassen der Salpetersäure sofort rein auskristallisiert und mit der durch Oxydation des 3, 5-Dichlor-2-Nitro-Benzaldehyds erhaltenen Säure völlig identisch ist. Durch Reduktion mit Ferrosulfat und

<sup>1</sup> Monatsh. Chem. 62, 1933, S. 344, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 142, 1933, S. 150.

<sup>2</sup> Vgl. BAYER und DREWSSEN, Ber. D. ch. G. 15, 1882, S. 775—781.

<sup>3</sup> Vgl. D. R. P. 148.615, 1901, S. 615.

<sup>4</sup> Ber. D. ch. G. 47, 1901, S. 2365.

<sup>5</sup> Rec. trav. chim. 44, 1925, S. 1106—1108.

Ammoniak konnte auch sie quantitativ in 3, 5-Dichlor-Anthranilsäure übergeführt werden.

An Derivaten wurden hergestellt: Das Oxim und das Hydrazon des 3, 5-Dichlor-2-Nitro-Benzaldehyds, das 2-Nitro-3, 5-Dichlor-Benzalchlorid, die 2-Nitro-3, 5-Dichlor-Zimtsäure, der 2-Amino-3, 5-Dichlor-Benzaldehyd und dessen Phenylhydrazon und Oxim, der 5, 7-5', 7'-Tetrachlorindigo, das 2-Nitro-3, 5-Dichlor-Benzoylchlorid, das 2-Nitro-3, 5-Dichlor-Benzamid, der 2-Nitro-3, 5-Dichlor-Benzoesäuremethyl- und Äthylester.

### Beschreibung der Versuche.

#### 1. Nitrierung des 3, 5-Dichlor-Benzaldehyds.

10 g 3, 5-Dichlor-Benzaldehyd vom Schmelzpunkt 65° werden portionenweise in 100 cm<sup>3</sup> auf 0° gekühlte rauchende Salpetersäure ( $d = 1.48$ ) eingetragen, wobei der Aldehyd sofort in Lösung geht. Nach 3—4stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wird das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen und der in farblose Flocken ausfallende 2-Nitro-3, 5-Dichlor-Benzaldehyd säurefrei ausgewaschen. Man erhält so 12.4 g vom Rohschmelzpunkt 90°, d. s. 99% der Theorie. Nach dem Umkristallisieren aus Eisessig oder Ligroin schmilzt der Aldehyd bei 91.5°.

0.2717 g Substanz gaben 0.3794 g CO<sub>2</sub> und 0.0322 g H<sub>2</sub>O

0.1182 g „ „ 6.6 cm<sup>3</sup> N bei 747 mm und 16°

0.1472 g „ „ 0.1917 g AgCl (CARIUS).

C<sub>7</sub>H<sub>3</sub>O<sub>3</sub>NCl<sub>2</sub>. Ber.: C 38.19, H 1.36, N 6.36, Cl 32.27%.

Gef.: C 38.08, H 1.32, N 6.48, Cl 32.22%.

Der 2-Nitro-3, 5-Dichlor-Benzaldehyd ist leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwerer in Ligroin oder Petroläther. Er kristallisiert aus Eisessig in derben Spießeln, aus Benzol-Petroläther in feinen farblosen Nadeln und ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig.

### Oxydation.

1 g 2-Nitro-3, 5-Dichlor-Benzaldehyd vom Schmelzpunkt 91.5° wird mit 0.5 g Kaliumpermanganat, gelöst in 50 cm<sup>3</sup> Wasser, übergossen und einige Minuten am Wasserbad erwärmt. Nach dem Ansäuern erhält man 0.8 g 2-Nitro-3, 5-Dichlor-Benzoesäure vom Schmelzpunkt 193°. Durch Umkristallisieren aus Benzol erhält man farblose Würfelchen vom Schmelzpunkt 194° korr.

Derivate des 2-Nitro-3, 5-Dichlor-Benzaldehyds.

*Darstellung des Aldoximes.*

1 g Aldehyd wird in 15 cm<sup>3</sup> Äthanol gelöst und mit einer Lösung von 0.4 g Hydroxylaminchlorhydrat und 0.35 g wasserfreier Soda in 10 cm<sup>3</sup> Wasser versetzt. Nach dem Aufkochen läßt man in einer flachen Schale verdunsten, wobei das Oxim in feinen, verfilzten Nadeln vom Schmelzpunkt 97° auskristallisiert. Umkristallisieren aus Benzol-Petroläthergemischen oder verdünnter Essigsäure hatte keine Schmelzpunktsteigerung zur Folge. Mischschmelzpunkt mit 2-Nitro-3, 5-Dichlor-Benzaldehyd vom Schmelzpunkt 91.5° lag bei 60—65°.

0.1069 g Substanz gaben 11.1 cm<sup>3</sup> N bei 748 mm und 15°.

C7H4O3N2Cl2. Ber.: N 11.93%.

Gef.: N 12.11%.

*Darstellung des Phenylhydrazons.*

1 g 2-Nitro-3, 5-Dichlor-Benzaldehyd wurde in 10 cm<sup>3</sup> Äthanol gelöst, mit 0.5 g Phenylhydrazin versetzt und die Lösung nach dem Aufkochen langsam erkalten lassen. Es bilden sich blutrot gefärbte Nadelchen vom Schmelzpunkt 175°. Umkristallisieren aus Benzol-Ligroin hatte keine Schmelzpunktsteigerung zur Folge. Das 2-Nitro-3, 5-Dichlor-Benzalphenylhydrazon ist in allen organischen Lösungsmitteln außer Ligroin und Petroläther leicht löslich.

0.1284 g Substanz gaben 14.6 cm<sup>3</sup> N bei 751 mm und 15°.

C13H9O2N3Cl2. Ber.: N 13.55%.

Gef.: N 13.3%.

2-Nitro-3, 5-Dichlor-Benzalchlorid.

Dieses Derivat des Benzalchlorids konnte sowohl aus dem 2-Nitro-3, 5-Dichlor-Benzaldehyd und Phosphorpentachlorid in Benzollösung hergestellt werden, als auch durch Nitrierung des 3, 5-Dichlor-Benzalchlorids mit rauchender Salpetersäure (*d* = 1.48) bei 0°.

Beim Zusammenbringen von 2-Nitro-3, 5-Dichlor-Benzaldehyd und Phosphorpentachlorid tritt Verharzung ein, während in Benzollösung die Reaktion ziemlich glatt vonstatten geht.

2 g 2-Nitro-3, 5-Dichlor-Benzaldehyd werden in 15 cm<sup>3</sup> Benzol gelöst und unter Kühlung mit 2 g Phosphorpentachlorid versetzt. Nach dem Abdestillieren des Benzols und Phosphoroxy-

chlorids im Vakuum hinterbleibt ein dunkelbraunes Öl, welches allmählich erstarrt.

Das Benzalchlorid ist in allen organischen Lösungsmitteln äußerst leicht löslich und deshalb sehr schwer zu reinigen. Durch Lösen in Methanol oder Petroläther und Abkühlen der Lösung auf  $-20^{\circ}$  konnten schwach gelblich gefärbte Kristalle vom Schmelzpunkt  $45^{\circ}$  abgeschieden werden. Die direkte Nitrierung von 3,5-Dichlor-Benzalchlorid, welche so durchgeführt wurde, wie bei der Nitrierung des Aldehyds beschrieben ist, lieferte in 87% Ausbeute ein Produkt vom Schmelzpunkt  $40^{\circ}$ , welches nach der oben beschriebenen Reinigung den konstanten Schmelzpunkt  $45^{\circ}$  zeigte. Ein Mischschmelzpunkt beider, bei  $45^{\circ}$  schmelzenden Substanzen, gab keine Depression.

0·0954 g Substanz gaben 0·1979 g AgCl (CARIUS).

$C_7H_3O_2NCl_4$ . Ber.: Cl 51·60%.

Gef.: Cl 51·32%.

#### 2-Nitro-3,5-Dichlor-Zimtsäure.

3 g 2-Nitro-3,5-Dichlor-Benzaldehyd vom Schmelzpunkt  $91\cdot5^{\circ}$  wurden mit 1·4 g Essigsäureanhydrid und 1·2 g Natriumazetat 7 Stunden auf  $180^{\circ}$  erhitzt. Durch Destillation der sodaalkalischen Lösung im Wasserdampfstrom wurde der nicht in Reaktion getretene Aldehyd abgetrieben, und nach dem Aufkochen des Destillationsrückstandes mit Tierkohle und Filtration wurde die 2-Nitro-3,5-Dichlor-Zimtsäure mit verdünnter Salzsäure ausgefällt. Man erhält 2·3 g braune Kristalle vom Rohschmelzpunkt  $212$  bis  $215^{\circ}$ , d. s. 65% der Theorie. Nach dem Umkristallisieren aus Eisessig oder Methanol erhält man bei  $227^{\circ}$  schmelzende, schwach gelb gefärbte, seidenglänzende Nadelchen. Der Mischschmelzpunkt mit 2-Nitro-3,5-Dichlor-Benzoessäure vom Schmelzpunkt  $194^{\circ}$  lag bei  $165$ — $170^{\circ}$ .

0·1439 g Substanz gaben 0·1579 g AgCl (CARIUS).

$C_9H_5O_4NCl_2$ . Ber.: Cl 27·09%.

Gef.: Cl 27·14%.

#### 5,7-5',7'-Tetrachlor-Indigo.

8 g 3,5-Dichlor-2-Nitro-Benzaldehyd werden in 18 g Azeton gelöst und bei  $-5^{\circ}$  mit 8·5 g einer 1%igen Natronlauge unter Rühren versetzt. Hierauf läßt man die Temperatur bis auf  $25^{\circ}$  steigen, setzt 200 g einer 1%igen Natronlauge zu und rührt noch 3 Stunden lang. Nach sechsstündigem Stehen wird filtriert, mit

Azeton gewaschen und getrocknet. Ausbeute 7·1 g, d. s. 97% der Theorie. Nach dem Umkristallisieren aus Nitrobenzol erhält man violettschillernde, feine Nadelchen, deren Eigenschaften mit den von GRANDMOUGIN und SEYDER über 5,7-5',7'-Tetra-Chlorindigo gemachten Angaben völlig übereinstimmen <sup>4</sup>.

0·1111 g Substanz gaben 0·1566 g AgCl (CARIUS).

$C_{16}H_8O_2N_2Cl_4$ . Ber.: Cl 35·46%.

Gef.: Cl 34·87%.

Bei der Oxydation des Tetrachlor-Indigos in Eisessiglösung mit rauchender Salpetersäure wurde in Übereinstimmung mit GRANDMOUGIN 5,7-Dichlor-Isatin vom Schmelzpunkt 222° gebildet.

### 2 - A m i n o - 3, 5 - D i c h l o r - B e n z a l d e h y d.

3 g 2-Nitro-3,5-Dichlor-Benzaldehyd vom Schmelzpunkt 91·5° werden in 60  $cm^3$  Äthanol gelöst und mit einer Lösung von 30 g Ferrosulfat in 100  $cm^3$  Wasser versetzt. Hierauf fügt man bei 90 bis 100° 100  $cm^3$  Ammoniak unter kräftigem Umschütteln portionenweise hinzu und unterwirft hernach das Reaktionsgemisch gleich der Destillation im Wasserdampfströme. Der zuerst übergehende Alkohol wird mit Wasser versetzt, wodurch etwas Aminoaldehyd ausfällt (0·4 g). Der Hauptteil des Aldehyds geht erst über, wenn der Alkohol abdestilliert ist. Man erhält 2·2 g Gesamtausbeute, d. s. 84% der Theorie, vom Rohschmelzpunkt 118—120°. Durch Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol oder Benzol-Ligroin erhält man schwach gelb gefärbte Nadelchen vom Schmelzpunkt 123°.

0·1672 g Substanz gaben 10·4  $cm^3$  N bei 745 mm und 17°

0·0838 g „ „ 0·1261 g AgCl (CARIUS).

$C_7H_5ONCl_2$ . Ber.: N 7·36, Cl 37·37%.

Gef.: N 7·17, Cl 37·23%.

2-Amino-3,5-Dichlor-Benzaldehyd ist leicht löslich in Alkohol oder Benzol, schwerer in Ligroin oder Petroläther.

### 2 - A m i n o - 3, 5 - D i c h l o r - B e n z a l d o x i m.

1·2 g 2-Amino-3,5-Dichlor-Benzaldehyd vom Schmelzpunkt 123° werden in 20  $cm^3$  Äthanol gelöst und mit einer Lösung von 0·8 g Hydroxylaminchlorhydrat und 0·8 g wasserfreier Soda in 10  $cm^3$  Wasser versetzt und 15 Minuten am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten der Lösung fällt das Oxim in farblosen,

seidenglänzenden Nadeln aus, die nach dem Kristallisieren aus verdünntem Alkohol oder Benzol den Schmelzpunkt  $175^{\circ}$  zeigen.

3·002 mg Substanz gaben  $0\cdot370\text{ cm}^3$  N bei 742 mm und  $23^{\circ}$ .

$\text{C}_7\text{H}_6\text{ON}_2\text{Cl}_2$ . Ber.: N 13·65%.

Gef.: N 13·60%.

## 2 - A m i n o - 3, 5 - D i c h l o r - B e n z a l p h e n y l h y d r a z o n .

1·5 g Dichloramino-Benzaldehyd werden in  $15\text{ cm}^3$  Äthanol gelöst, mit 0·9 g Phenylhydrazin versetzt und 20 Minuten am Rückflußkühler gekocht. (Bei kürzerer Kochdauer ist die Hydrazonbildung unvollständig.) Das Phenylhydrazon schmilzt nach dem Kristallisieren aus verdünntem Alkohol oder Benzol-Ligroin bei  $118^{\circ}$ . Es kristallisiert in gelblichgrünen Nadelchen, der Mischschmelzpunkt mit 2-Amino-3, 5-Dichlor-Benzaldehyd vom Schmelzpunkt  $123^{\circ}$  liegt bei zirka  $85\text{—}90^{\circ}$ .

2·760 mg Substanz gaben  $0\cdot370\text{ cm}^3$  N bei 748 mm und  $24^{\circ}$ .

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{Cl}_2$ . Ber.: N 15·00%.

Gef.: N 14·88%.

## 2. Nitrierung der 3, 5 - D i c h l o r - B e n z o e s ä u r e .

10 g 3, 5-Dichlor-Benzoesäure vom Schmelzpunkt  $188^{\circ}$  werden portionenweise bei  $70\text{—}80^{\circ}$  in  $80\text{ cm}^3$  rauchende Salpetersäure ( $d = 1\cdot48$ ) eingetragen. Die Säure geht sofort in Lösung, wobei nitrose Gase ausgestoßen werden. Nach dem alle Säure eingetragen ist, läßt man noch 2—3 Stunden bei zirka  $70^{\circ}$  stehen und hernach langsam erkalten, wobei 9·4 g bereits schmelzpunktreine ( $194^{\circ}$ ) 2-Nitro-3, 5-Dichlor-Benzoesäure ausfallen, d. s. 75% der Theorie. Das Filtrat wird auf Eis gegossen, wobei ein gelblich gefärbtes, bei zirka  $185^{\circ}$  schmelzendes Produkt ausfällt, welches nach mehrmaliger Kristallisation aus Eisessig und aus Benzol bei  $193^{\circ}$  schmilzt. Ausbeute 1 g, d. s. 8% der Theorie. Zusammen also 83% der Theorie. Es scheint unter diesen Bedingungen beim Nitrierungsvorgang ein Teil der Substanz vollständig zu verbrennen, da keine weiteren Produkte isoliert werden konnten. Eine Nitrierung bei niedrigerer Temperatur ( $20^{\circ}$ ) ergab ein unvollständig nitriertes Säuregemisch.

0·2109 g Substanz gaben  $0\cdot2744\text{ g CO}_2$  und  $0\cdot0238\text{ g H}_2\text{O}$

0·1086 g „ „ „  $5\cdot7\text{ cm}^3$  N bei 749 mm und  $16^{\circ}$

0·1146 g „ „ „  $0\cdot1386\text{ g AgCl}$  (CARIUS).

$\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_4\text{NCl}_2$ . Ber.: C 35·60, H 1·28, N 5·93, Cl 30·07%.

Gef.: C 35·48, H 1·26, N 6·10, Cl 29·92%.

2-Nitro-3, 5-Dichlor-Benzoessäure kristallisiert aus verdünntem Alkohol in feinen Nadelchen, aus Benzol in Würfeln und zeigt den konstanten Schmelzpunkt  $194^{\circ}$  korr. Ein Mischschmelzpunkt mit 3, 5-Dichlor-Benzoessäure vom Schmelzpunkt  $188^{\circ}$  lag bei  $153$  bis  $160^{\circ}$ , ein Mischschmelzpunkt mit der durch Oxydation des 2-Nitro-3, 5-Dichlor-Benzaldehyds erhaltenen Säure vom Schmelzpunkt  $194^{\circ}$  lag ebenfalls bei  $194^{\circ}$ .

Das *Kalziumsalsz* (hergestellt durch Kochen von 2-Nitro-3, 5-Dichlor-Benzoessäure mit Kalziumkarbonat) ist in Wasser und heißem Alkohol leicht löslich und kristallisiert in feinen, seiden-glänzenden farblosen Nadeln. Es enthält  $4\frac{1}{2}$  Mole Kristallwasser.

0·2840 g Substanz gaben einen Trockenverlust ( $170$ — $180^{\circ}$ ) von 0·0395 g

0·3673 g „ „ 0·0854 g  $\text{CaSO}_4$ .

$\text{C}_{14}\text{H}_4\text{O}_5\text{N}_2\text{Cl}_4\text{Ca} \cdot 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Ber.:  $\text{H}_2\text{O}$  13·7, Ca 6·78%.

Gef.:  $\text{H}_2\text{O}$  13·9, Ca 6·77%.

Das *Bariumsalsz* wurde ebenso wie das Kalziumsalsz hergestellt. Es kristallisiert in verfilzten farblosen Nadeln mit  $2\frac{1}{2}$  Molen Kristallwasser und ist im Gegensatz zum Kalziumsalsz sehr schwer in Wasser löslich.

0·5301 g Substanz gaben einen Trockenverlust ( $170$ — $180^{\circ}$ ) von 0·0384 g

0·3744 g „ „ 0·1350 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_{14}\text{H}_4\text{O}_5\text{N}_2\text{Cl}_4\text{Ba} \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Ber.:  $\text{H}_2\text{O}$  6·88, Ba 21·07%.

Gef.:  $\text{H}_2\text{O}$  7·24, Ba 21·22%.

Das *Silbersalsz* der 2-Nitro-3, 5-Dichlor-Benzoessäure wurde hergestellt durch Versetzen der wässrigen Lösung des Ammonsalzes mit Silbernitratlösung und stellt ein schwach gelb gefärbtes Pulver dar. Es ist in allen Lösungsmitteln unlöslich.

0·1739 g Substanz gaben 0·0720 g  $\text{AgCl}$ .

$\text{C}_7\text{H}_2\text{O}_4\text{NCl}_2\text{Ag}$ . Ber.: Ag 31·46%.

Gef.: Ag 31·16%.

## 2 - A m i n o - 3, 5 - D i c h l o r - B e n z o e s s ä u r e.

5 g 2-Nitro-3, 5-Dichlor-Benzoessäure vom Schmelzpunkt  $194^{\circ}$  werden in  $22\text{ cm}^3$  Ammoniak gelöst und diese Lösung in eine heiße Lösung von 20 g Ferrosulfat in  $100\text{ cm}^3$  Wasser auf einmal eingegossen. Nach einmaligem Aufkochen wird filtriert und das Filtrat mit verdünnter Salzsäure versetzt, wobei 3, 5-Dichlor-Anthraxisäure ausfällt, die, aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, bei  $230$ — $231^{\circ}$  schmilzt. Ausbeute 4·3 g, d. s. 98% der Theorie.

Derivate der 2-Nitro-3,5-Dichlor-Benzoesäure.

2-Nitro-3,5-Dichlor-Benzoylchlorid.

5 g 2-Nitro-3,5-Dichlor-Benzoesäure vom Schmelzpunkt  $194^{\circ}$  werden mit  $25\text{ cm}^3$  Benzol und 4.5 g Phosphorpentachlorid versetzt. Das Reaktionsgemisch erwärmt sich allmählich und es tritt vollständige Lösung ein. Durch nachheriges kurzes Erwärmen am Wasserbad wird die Reaktion vervollständigt. Nach dem Abdestillieren des Benzols und Phosphoroxychlorids im Vakuum hinterbleiben 5 g glänzende Kriställchen, die nach dem Umkristallisieren aus Ligroin den konstanten Schmelzpunkt  $94.5^{\circ}$  zeigen, d. s. 94% der Theorie.

0.1112 g Substanz gaben 0.1888 g AgCl (CARIUS).

$\text{C}_7\text{H}_2\text{O}_3\text{NCl}_3$ . Ber.: Cl 41.82%.

Gef.: Cl 42.00%.

2-Nitro-3,5-Dichlor-Benzoylchlorid ist leicht löslich in Benzol, Äther und Azeton, schwerer in Ligroin und Petroläther. Mit Methanol und Äthanol reagiert es unter Bildung der betreffenden Ester.

Verseifung.

1 g 2-Nitro-3,5-Dichlor-Benzoylchlorid wurde mit  $5\text{ cm}^3$  Eisessig und  $10\text{ cm}^3$  Wasser 30 Minuten gekocht. Man erhält 0.9 g 2-Nitro-3,5-Dichlor-Benzoesäure vom Schmelzpunkt  $194^{\circ}$ , d. s. 97% der Theorie.

2-Nitro-3,5-Dichlor-Benzamid.

3 g 2-Nitro-3,5-Dichlor-Benzoylchlorid vom Schmelzpunkt  $94.5^{\circ}$  wurden in  $40\text{ cm}^3$  Benzol gelöst und in diese Lösung trockenes Ammoniakgas eingeleitet. Es kommt sofort zur Bildung eines Niederschlages, welcher nach dem Filtrieren und Auskochen mit Äthanol 2.6 g seidenglänzende Nadelchen vom Schmelzpunkt  $180^{\circ}$  liefert. Ausbeute 96% der Theorie.

0.1081 g Substanz gaben  $11.1\text{ cm}^3$  N 748 mm und  $18^{\circ}$ .

$\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3\text{N}_2\text{Cl}_2$ . Ber.: N 11.9%.

Gef.: N 11.85%.

2-Nitro-3,5-Dichlor-Benzamid ist leicht löslich in Äthanol, Methanol und Azeton, schwerer in Essigester und Äther, sehr schwer löslich in Benzol-Petroläther und Ligroin. Als vorzügliches Kristallisationsmittel erwies sich Essigester. Beim Kochen mit verdünnter Lauge wird unter Ammoniakentwicklung 2-Nitro-3,5-Dichlor-Benzoesäure gebildet.

2 - Nitro - 3, 5 - Dichlor - Benzo es ä u r e m e t h y l -  
e s t e r.

3 g 3, 5-Dichlor-Benzoylchlorid werden mit 10  $cm^3$  Methanol versetzt, wobei starke Erwärmung und Lösung des Chlorids eintritt. Nach einmaligem Aufkochen und nachherigem Erkaltenlassen erhält man perlmutterglänzende Schuppen, die nach dem Umkristallisieren aus Ligroin bei 73° schmelzen. Mischschmelzpunkt mit 2-Nitro-3, 5-Dichlor-Benzoylchlorid vom Schmelzpunkt 94·5°, 52—56°. Ausbeute 2·2 g, d. s. 75% der Theorie.

0·2584 g Substanz gaben 0·3563 g CO<sub>2</sub> und 0·0444 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>NCl<sub>2</sub>. Ber.: C 38·40, H 2·01%.

Gef.: C 38·13, H 1·95%.

## 2 - Nitro - 3, 5 - Dichlor - Benzo es ä u r e ä t h y l e s t e r.

Dieser Ester wurde genau so hergestellt wie der Methylester. Ausbeute 2·4 g aus 3 g Säurechlorid, d. s. 77% der Theorie. Nach dem Kristallisieren aus Ligroin schmilzt der Äthylester bei 69°. Mischschmelzpunkt mit dem Methylester vom Schmelzpunkt 73°, zirka 50°.

0·2652 g Substanz gaben 0·3949 g CO<sub>2</sub> und 0·0604 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>NCl<sub>2</sub>. Ber.: C 40·91, H 2·67%.

Gef.: C 40·61, H 2·54%.