

längeren Nadeln. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich; die Lösung besitzt eine rothe Farbe. Es schmilzt bei  $141^{\circ}$ .

Giesst man die von dem rohen Tetrachloroxazobenzol abfiltrirte alkoholische Flüssigkeit in Wasser und säuert mit Salzsäure an, so sammelt sich am Boden des Gefässes eine dunkelgefärbte, dicke Flüssigkeit, welche aus einem Gemenge von Dichloranilin und Chlornitrophenol besteht. Man trennt beide durch Behandlung mit Natronlauge. — Das Dichloranilin  $C_6H_3Cl_2 \cdot NH_2$  wurde durch Umkrystallisiren seines salzs. Salzes gereinigt und daraus durch Natronlauge wieder abgeschieden. Es besass die Eigenschaften des von Jungfleisch<sup>1)</sup> und von Lesimple<sup>2)</sup> durch Behandlung von Dichlornitrobenzol mit Zinn und Salzsäure dargestellten Dichloranilins. Es schmolz bei  $49.5^{\circ}$ . — Das aus dem reinen Natriumsalz abgeschiedene Chlornitrophenol  $C_6H_3Cl(NO_2)(OH)$  krystallisirt aus der heissen wässrigen Lösung in gelben, platten Nadeln, schmilzt bei  $86^{\circ}$  und ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Das Natriumsalz  $C_6H_3Cl(NO_2)(ONa) + H_2O$  bildet glänzende, carminrothe Nadeln. Das Silbersalz  $C_6H_3Cl(NO_2)(OAg)$  fällt auf Zusatz von salpeters. Silber zu der Lösung des Natriumsalzes als zinnoberrother Niederschlag aus und krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen, glänzenden, bräunlichrothen Nadeln. Es ist in Wasser schwer löslich. Dieses Chlornitrophenol ist demnach sehr wahrscheinlich identisch mit dem von Faust und Saame<sup>3)</sup> beschriebenen Chlornitrophenol vom Schmelzp.  $86 - 87^{\circ}$ . Ich werde diese Frage durch ein vergleichendes Studium der beiden Körper entscheiden.

Schliesslich will ich bemerken, dass auch alkoholisches Ammoniak auf Dichlornitrobenzol beim Erhitzen damit auf  $200^{\circ}$  einwirkt. Die Reaction scheint glatt zu verlaufen, und es entsteht ein in orangegelben Nadeln krystallisirender Körper, welcher wohl nichts Anderes als Chlornitroanilin sein wird.

Ich setze die nähere Untersuchung der genannten Verbindungen fort.

Giessen, Universitäts-Laboratorium, 19. November 1874.

#### 459. Otto N. Witt: Zur Kenntniss des 1,3 Dichlorbenzols und seiner Derivate.

(Eingegangen am 23. November; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim).

Den Ausgangspunkt der nachfolgenden Versuche bildete das 1, 2, 4 Dichloranilin, welches ich mir aus Acetanilid bereitete. Chlor-

<sup>1)</sup> Jahresber. f. 1868, 348.

<sup>2)</sup> Ibid. 735.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. Suppl. VII, 190.

gas wurde in Kölbchen geleitet, welche in Wasser suspendirtes Acetanilid enthielten. Eine Erhitzung der Kölbchen, welche im Anfang der Operation gern eintritt, wurde thunlichst vermieden. Die Chlorirung vollendet sich nur langsam und unvollkommen. Das Produkt ist eine gelbe, schmierige Masse, welche abfiltrirt, in wenig eiskaltem Alkohol aufgeschlemmt und so lange mit solchem gewaschen wird, bis das Filtrat hell und der Niederschlag weisslich erscheint. Aus dem Filtrat fällt Wasser ein gelbes, schmieriges, nach Chinon riechendes Oel und unvollständig chlorirtes Acetanilid. Der Niederschlag, der bei der Waschung im Filter blieb, löst sich in kochendem Alkohol mit bräunlicher Farbe und krystallisirt beim Erkalten in Form glänzender rhomboëdrischer Körner, welche nach dem Waschen mit kaltem Alkohol und später mit Wasser ziemlich reines Dichloracetanilid bilden. Schmelzpunkt  $140^{\circ}$ . Durch Kochen mit Salzsäure werden dieselben sehr leicht verseift, und man erhält durch Ausfällen der salzsauren Lösung mittelst Ammoniak einen schneeweissen Niederschlag von 1, 2, 4 Dichloranilin.

Dasselbe löst sich leicht in Alkohol und schießt aus demselben in schönen Nadeln an. Aus Wasser, in dem es wenig löslich ist, krystallisirt es in glänzenden, flachen und sehr biegsamen Nadeln. Es schmilzt bei  $62.5^{\circ}$  und siedet unzersetzt bei  $239^{\circ}$ . Das Destillat erstarrt meist erst bei Berührung mit einem spitzen Körper oder mit einer Spur schon festen Produktes.

Dichloranilinchlorhydrat krystallisirt aus der stark salzsauren Lösung in sternförmig vereinigten, sehr glänzenden Nadeln, die sich in Berührung mit Wasser vollständig in Salzsäure und die freie Base spalten.

Eine Chlorbestimmung der destillirten Base ergab folgende Zahlen:

Berechnet für $C_6 H_3 Cl_2 NH_2$ .	Gefunden.
43.83	43.38.

Aus dem Dichloranilin wurde das

#### 1, 3 Dichlorbenzol

erhalten. Dichloranilin wurde in einem Kolben mit einer bedeutenden Menge Salpetrigäthers übergossen. Es löste sich unter Stickstoffentwicklung. Nach erfolgter Lösung wurde noch längere Zeit auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt, dann die Masse in Wasser gegossen. Es schied sich ein gelbes Oel aus, welches mit Wasserdämpfen destillirt und rectificirt wurde. Die ziemlich constant zwischen  $170$  und  $171^{\circ}$  siedende Fraction des Destillates wurde analysirt und ergab:

Berechnet für $C_6 H_4 Cl_2$ .	Gefunden.
48.30	47.65.

Die gefundenen Zahlen sowohl für das Anilin, als auch das vorliegende Produkt sind etwas zu niedrig. Das liegt wohl an einer geringen Beimengung von Monochlorderivat, welche sich indessen auch bei wiederholtem Abdampfen der Base mit Salzsäure (wobei übrigens grosse Verluste durch Verflüchtigung der Base mit Wasserdämpfen entstehen) nicht beseitigen lässt.

Ganz rein erhielt neuerdings Körner<sup>1)</sup> dieses Dichlorbenzol durch Destillation des Platindoppelchlorides des dem Binitrobenzol entsprechenden 1, 3 Diazochlorbenzols.

Farbloses, stark lichtbrechendes Oel vom Siedepunkt 172 (Körner) und angenehmem Geruch.

Nitrit liefert dasselbe ein krystallinisches Produkt, dessen nähere Untersuchung dasselbe wohl als 1, 2, 4 Dichlornitrobenzol kennen lehren wird.

Die Structur der vorstehenden Körper erklärt sich, wenn man weiss, dass das gewöhnliche Dichlorbenzol 1, 4 und ein zweites von Beilstein und Kurbatow dargestelltes 1, 2 ist, zu 1, 3. Ausserdem hat Wurster für das aus Acetanilid entstehende Dibromanilin die Stellung 1, 2, 4 nachgewiesen, und es ist kein Grund für eine andere Annahme bei den Chlorderivaten vorhanden.

#### Dichlornitranilin.

Dichloracetanilid wurde in Portionen von je 5 Gramm durch Eintragen in eiskalte Salpetersäure von 1.510 nitrit, das Gemisch sofort in Eiswasser gegossen, schnell abfiltrirt und auf einem Tuche mit Eiswasser bis zur völlig neutralen Reaction gewaschen. Die erhaltene weisse Masse wurde aus kochendem Alkohol umkrystallisirt und zuerst mit eiskaltem Alkohol, dann mit Wasser gewaschen. Das Produkt bildete kleine Prismen oder weiche Nadeln und erwies sich bei der Analyse als Dichlormononitracetanilid. S. P. 188<sup>o</sup>.

Berechnet für $C_6 H_3 Cl_2 NO_2 NHC_2 H_3 O$ .	Gefunden.	
	Prismen.	Nadeln.
28.51	28.72	28.36.

Die Verseifung dieses Körpers gelingt nur schwer. Kochen mit Salzsäure liefert selbst nach längerer Zeit nur Gemische, die Wirkung der Alkalien ist eine noch weniger glatte, Erhitzen mit Ammoniak im zugeschmolzenen Rohr nach Remmers<sup>2)</sup> lieferte mir ebenfalls stets nur Gemische. Dagegen führt vorsichtiges Digeriren mit Salzsäure im geschlossenen Rohr bei 150—180<sup>o</sup> rasch und sicher zum Ziele. Höheres Erhitzen oder mehr als zweistündige Einwirkung hat theilweise Zersetzung und Bildung schmieriger Substanzen zur Folge.

<sup>1)</sup> Gazzetta chimica, Heft VI, VII, VIII.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VII, 349.

Das entstandene Produkt krystallisirt aus Alkohol in büschligen Nadeln von orangegelber Farbe und vom Schmelzpunkt  $100^{\circ}$ , deren Analyse die gewünschte Zusammensetzung bewies:

Berechnet für $C_6H_2Cl_2NH_2NO_2$ .	Gefunden.
34.30	34.22.

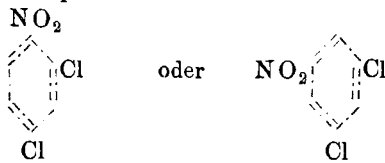
#### Dichlornitrobenzol.

Aus dem beschriebenen Dichlornitranilin entsteht bei der Behandlung, wie sie für Dichlorbenzol angegeben wurde, Dichlornitrobenzol.

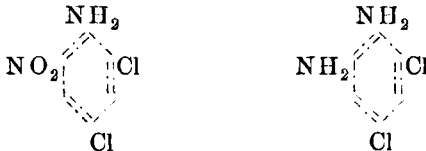
Berechnet für $C_6H_3Cl_2NO_2$ .	Gefunden.
Cl 36.97 pCt.	Cl 37.51.

Lange, prachtvolle, seidenglänzende Nadeln, oft büschlig vereinigt, mit Wasserdämpfen ungemein leicht flüchtig. Schmilzt bei  $47.5^{\circ}$ , siedet unter geringer Zersetzung gegen  $240^{\circ}$  (zu einer genauen Bestimmung reichte das vorhandene Material nicht aus).

Für diesen Körper sind blos zwei Constitutionsformeln denkbar:



In Anbetracht seiner Entstehungsweise, seiner grossen Widerstandsfähigkeit gegen Oxydationsmittel und des Umstandes, dass sein Schmelzpunkt bei  $49^{\circ}$ , der des aus Dichlorbenzol durch Nitration erhaltenen Körpers bei  $88^{\circ}$  liegt, dass der vorliegende Körper durch Reduction ein bei  $51^{\circ}$  schmelzendes Amid (dessen Untersuchung mich soeben beschäftigt) liefert, während 1, 2, 4 Dichloranilin bei  $62.5^{\circ}$  schmilzt, erlaube ich mir vorläufig die symmetrische Formel vorauszusetzen, und ergeben sich alsdann für das Dichlornitroamidobenzol und das daraus entstehende Dichlorphenylendiamin folgende Constitutionsformeln:



#### Dichlorphenylendiamin.

Durch Reduction des Dichlornitranilins mittelst Zinn und Salzsäure erhält man breite Nadeln eines Zindoppelsalzes, welches in Wasser gelöst, durch  $H_2S$  von Zinn befreit, mit Ammoniak gefällt und aus Alkohol umkrystallisirt wurde.

Lange, sehr biegsame, atlasglänzende, schneeweisse Nadeln vom Schmelzpunkt  $60.5^{\circ}$ , deren Analyse folgende Zahlen ergab:

Berechnet für  $C_6 H_2 Cl_2 (NH_2)_2$ .  
Cl 40.11

Gefunden.  
Cl 40.00.

Ich gedenke diese Untersuchungen fortzusetzen und werde über ihren weitem Verlauf seiner Zeit berichten.

Hard, bei Zürich, 20. November 1874.

## Untersuchungen über die synthetische Darstellung der aromatischen Verbindungen durch Wasserentziehung.

(Aus dem chem. Universitäts-Laboratorium Strassburg.)

### XI.

#### 460. Julijan Grabowski: Ueber Dinaphtylmethan und einige seiner Derivate.

(Verlesen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

##### Dinaphtylmethan.

Naphtalin reagirt mit Methylal unter Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure ausserordentlich stark. Es war daher ziemlich schwer, die Bedingungen zu finden, bei welchen man leicht die Bildung von weiteren Condensationsprodukten vermeiden kann. Die Verdünnung mit Eisessig hat sich bei weitem als unzureichend erwiesen, und man musste andere Verdünnungsmittel suchen, bei welchen die Reaction besser gemässigt werden konnte. Die beste Darstellungsmethode ist die folgende. In 20 Thl. Chloroform werden 5 Thl. Naphtalin aufgelöst und mit 1 Thl. Methylal zusammengemischt, dann mit kaltem Wasser abgekühlt und unter fortwährendem Abkühlen 10 Tbl. conc. Schwefelsäure in kleinen Quantitäten zugesetzt. Bei dem Zusetzen von Schwefelsäure muss das Ganze stark geschüttelt werden; hat man alle Schwefelsäure zugesetzt, so bleibt die ganze Mischung unter öfterem Umschütteln bei gewöhnlicher Temperatur 12 Stunden sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit werden ungefähr 30 Thl. Wasser zugesetzt, das Chloroform abdestillirt, der Rückstand auf dem Seihtuche abgeseiht, mit Wasser ausgewaschen, mit Aether ausgekocht, der ätherische Auszug durch das Seihtuch abfiltrirt, auf dem Scheidetrichter vom Wasser getrennt und der Aether auf dem Wasserbade vollkommen abdestillirt. Die zurückbleibende Masse wird auf freiem Feuer aus einer Retorte destillirt, bis die Temperatur über  $300^{\circ}$  steigt; dann wird die Retorte abgekühlt, die erhaltene pechartige, schwarze Masse in eine kleinere Retorte gebracht und weiter auf freiem Feuer destillirt.

Auf diese Weise erhält man ein dunkelgelb gefärbtes Destillat, das beim Zusammenreiben mit Alkohol vollkommen krystallinisch erstarrt und nach dem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol schon