

wenn die hier besprochenen Divergenzen in der Deutung experimenteller Ergebnisse dazu führen könnten, die Ausgleichung dieser chemischen Streitfrage nicht in diesen Berichten, sondern in collegialem, brieflichen Verkehre anzustreben, um vielleicht späterhin gemeinschaftlich weiteren Aufschluss zu ertheilen.

Zürich, den 31. Januar 1875.

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

(Zweite Mittheilung.)

(Eingegangen am 8. Februar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Beim Durchlesen der Körner'schen Abhandlung ¹⁾ fand ich, dass dieser Forscher durch Behandlung von Nitranilin mit Chlor harzige Massen erhalten hatte, in denen er das symmetrische Dichlornitroanilin



vermuthete. Da es ihm nicht gelang, diesen Körper zu isoliren, behandelte er das erhaltene Rohprodukt mit Salpetrigäther und vermochte so einen Kohlenwasserstoff darzustellen, dessen Analyse ihm die erwartete Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{NO}_2$ bestätigte. Offenbar musste dieser Körper identisch mit dem von mir erhaltenen und kürzlich ²⁾ beschriebenen Kohlenwasserstoff sein. Indessen fiel es mir auf, dass der von Körner gegebene Schmelzpunkt (65.4) nicht mit dem von mir gefundenen (47.5—48) übereinstimmte, und ich habe daher mir den Körner'schen Körper dargestellt und mit dem von mir gefundenen verglichen. Es ist mir bei dieser Arbeit gleichzeitig gelungen, eine Methode zur bequemen und glatten Darstellung des von Körner gesuchten Dichlornitroanilins aufzufinden. Da mir nämlich bekannt war, dass gasförmiges Chlor stets energischer wirkt als Chlorwasser, versuchte ich die Einwirkung des letzteren und fand, dass dasselbe allerdings aus 1.4 Nitranilin ganz glatt und ohne Schmierbildung den gewünschten Körper erzeugt, wenn man das Nitroanilin in einem grossen Ueberschuss Salzsäure löst, stark abkühlt und ziemlich rasch so lange Chlorwasser zusetzt, bis die Flüssigkeit deutlich nach Chlor riecht und einen citronengelben Niederschlag abscheidet. — Indessen misslingt bei einigermaassen erheblichen Quantitäten

¹⁾ *Gazetta chimica*, Octoberheft 1874.

²⁾ Diese Ber. VII, 1604.

der Versuch sehr oft, weil dann leicht die Temperatur zu hoch wird und Schmierbildung eintritt. Ich habe daher einen anderen Weg eingeschlagen und stelle mir nun den gesuchten Körper auf folgende einfache Weise dar. Acetanilid wird nach der Methode von Körner in Portionen von je 6 Grm. durch Eintragen in Salpetersäure von 1.465 (je 20 Grm.) nitrit; das Nitroacetanilid wird gut ausgewaschen, abgepresst, mit wenig ganz concentrirter Salzsäure zum Sieden erhitzt und nach vollendeter Verseifung Wasser bis zur beginnenden Trübung zugesetzt. Beim Erkalten scheiden sich alle gebildeten harzigen Nebenprodukte ab, und die filtrirte Flüssigkeit ist eine Auflösung von reinem salzsauren Nitranilin. Man vermischt nun diese Flüssigkeit abermals mit dem gleichen Volumen concentrirter Salzsäure und setzt von einer kaltgesättigten, concentrirten Auflösung von chloresurem Kali so lange hinzu, bis die anfangs entstehende, dunkelbraune Färbung der Flüssigkeit verschwunden und ein citronengelber Niederschlag entstanden ist. Man wartet einige Minuten, giesst in viel Wasser, sammelt den Niederschlag auf einem Sehtuch und krystallisirt ihn, nachdem er gehörig abgepresst, aus einem Gemisch von Essigsäure und Alkohol um ¹⁾. Die abgeschiedenen Krystalle haben eine citronengelbe Farbe und bilden ein wirres Gemisch kurzer, feiner Nadelchen. Das Dichlornitranilin schmilzt bei 188°, also weit höher als sein Isomeres.

Berechnet für $C_6 H_2 Cl_2 NH_2 NO_2$.
Cl = 34.30

Gefunden.
34.15.

Durch längeres Kochen mit Chloracetyl am Rückflusskühler geht es in das entsprechende Dichlornitracetanilid über. Dieses bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, prachtvolle, sehr glänzende, grosse, sternförmig gruppirte Nadeln und Prismen vom Schmelzpunkt 210°.

Berechnet für $C_6 H_2 Cl_2 NO_2 NHC_2 H_3 O$.
Cl = 28.514

Gefunden.
28.32.

Behandelt man das beschriebene Dichlornitranilin mit Salpetrigäther, so fällt Wasser aus der alkoholischen Lösung einen Körper, der schon nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt 65° zeigt (Körner 65.4°). Eine genaue Vergleichung dieses Körpers mit dem früher von mir beschriebenen hat die Identität beider ausser Zweifel gesetzt. Die Differenz der Schmelzpunkte rührt daher, dass bei der Darstellung aus dem früher beschriebenen Dichlornitranilin (1, 2, 4, 6) gleichzeitig stets ganz geringe Mengen eines

¹⁾ Bei dieser Gelegenheit will ich bemerken, dass es auch gelingt, nach der angeführten Methode fast reines Dichloracetanilid zu erhalten. Man löst das Acetanilid in warmer Essigsäure, setzt Salzsäure und später eine Auflösung von chloresurem Kali hinzu und fällt durch Wasser. Es ist mir indess bis jetzt nicht gelungen, die Verhältnisse festzustellen, unter denen dieser Versuch jederzeit gelingt.

äusserst niedrig schmelzenden Körpers entstehen, der sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol nicht von dem Hauptprodukt trennen lässt. Dagegen erhält man das Dichlornitrobenzol alsbald rein und bei 64—65° schmelzend, wenn man die warm gesättigte Lösung des mit Wasserdämpfen übergetriebenen Rohproduktes in Petroleumbenzin stark abkühlt. Das Nebenprodukt bleibt so in den Mutterlaugen zurück. Zur Reindarstellung desselben und zur Untersuchung seiner Eigenschaften reichte die erhaltene Menge bei weitem nicht aus. Durch Zinn und Salzsäure scheint dieser Körper durchaus nicht verändert zu werden. Durch dieses Verhalten ist die von vorn herein unwahrscheinliche Annahme, er sei ein Isomeres des Hauptproduktes, widerlegt. — Das Dichlornitrobenzol krystallisirt aus Alkohol in langen Nadeln, aus Petroleumbenzin in hübschen Prismen von ansehnlicher Grösse.

Durch nascirenden Wasserstoff entsteht daraus das Zinndoppelsalz des

1, 3, 5 Dichloranilin.

Es ist dies ein zweites Dichloranilin mit derselben Stellung der beiden Chloratome wie in dem aus Acetanilid erhaltenen. Versuche zur Darstellung des dritten möglichen Isomeren würden bei ihrem Gelingen die 1, 3 Stellung des neulich beschriebenen Dichlorbenzols unabhängig von jeder andern Verbindung beweisen und sind deshalb bereits in Angriff genommen worden. Das vorliegende Dichloranilin bildet, aus Wasser, in dem es ziemlich leicht löslich ist, krystallisirt, lange schneeweisse, etwas brüchige Nadeln vom Schmelzpunkt 50.5°.

Berechnet für $C_6 H_3 Cl_2 NH_2$.

Cl = 43.80

Gefunden.

43.62.

Die Acetylverbindung krystallisirt in hübschen, strahligen Nadelaggregaten und ist leicht in Alkohol löslich. (Die Löslichkeit der Acetylverbindung des 1, 2, 4 Dichloranilins ist geringer. Dieselbe krystallisirt in Rhomboëdern). Mit Salpetrigäther entwickelt das vorliegende Anilin Stickstoff, und Wasser fällt aus der Lösung Dichlorbenzol in feinen Tröpfchen.

Unterwirft man das vorstehend beschriebene 1, 2, 6, 4 Dichlornitroanilin der energisch reducirenden Einwirkung von Zinn und Salzsäure, so krystallisirt das Zinndoppelsalz des

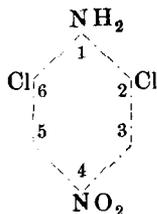
1, 2, 6, 4 Dichlorphenylendiamin

in silberglänzenden Blättchen. Aus seiner Lösung in warmem Wasser fällt Schwefelwasserstoff das Zinn, und es krystallisirt das salzsaure Salz der Base in schönen, langen Nadeln. Durch Ammoniak wird die Base selbst in Freiheit gesetzt. Dieselbe krystallisirt in glänzenden, flachen Nadeln, welche in feuchtem Zustande sich leicht bräunen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 123.5°; ihre Zusammensetzung ward durch die Analyse bestätigt:

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

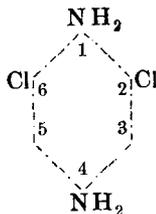
Gefunden.
40.06.

Was nun die Strukturformeln der oben beschriebenen Verbindungen anbelangt, so dürften dieselben kaum einem Zweifel unterliegen. Dieselben sind:

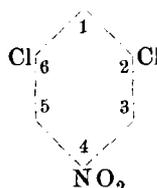


Dichlornitroanilin.

daraus

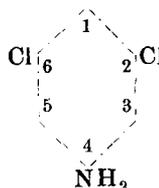


Dichlorphenylendiamin.



Dichlornitrobenzol.

daraus



Dichloranilin.

Ich beabsichtige, diese Untersuchungen fortzusetzen.
Zürich, 5. Februar 1857.

44. Adolf Baeyer: Zur Geschichte des Eosins.

(Aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium Strassburg.)

(Verlesen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Die Untersuchung der Phtalsäurefarbstoffe, welche ich im Jahre 1871 begonnen und zum Theil mit meinen Schülern, HH. F. Grimm und E. Fischer, zum Theil mit meinem Freunde, Hrn. Heinrich Caro in Mannheim ¹⁾, weitergeführt habe, hat in Folge des verschiedenartigen Verhaltens der in Anwendung gekommenen Substanzen aus der Phenolgruppe solche Dimensionen angenommen, dass ich trotz des besten Willens bisher nicht im Stande gewesen bin, den Abschluss herbeizuführen. Ich bin indessen, soweit es die geringe Zahl der mit mir vereinten Kräfte erlaubt hat, unausgesetzt daran thätig

¹⁾ A. Baeyer, diese Ber. IV, 457. 555. 658.

F. Grimm, diese Ber. VI, 506.

A. Baeyer und H. Caro, diese Ber. VII, 968.

E. Fischer, diese Ber. VII, 1211. Ausführlicher in dessen Inauguraldissertation. Selbstverlag des Verfassers.