

trägt, oder ob Hr. Traube<sup>1)</sup> berechtigt sein sollte, diese Folgerung für alt zu erklären, resp. für sich zu reclamiren.

Breslau.

#### 478. F. Beilstein und A. Kurbatow: Ueber Di- und Trichloranilin.

(Eingegangen am 13. December; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Vor einiger Zeit<sup>2)</sup> theilten wir ein Verfahren zur Darstellung von Dichloranilin mit, dem indessen der Uebelstand anhaftet, dass das erhaltene Dichloranilin stets mit Monochloranilin verunreinigt ist, von welchem Ersteres nur durch zeitraubende Trennungen befreit werden kann. In folgender Weise ist es uns gelungen, alle erwähnten Uebelstände zu beseitigen.

Man löst 1 Theil Acetanilid in 4 Theilen 90procentiger Essigsäure und leitet trocknes Chlorgas ein, bis der Apparat um 1.05 Theile zugenommen hat. Allzustarke Erhitzung ist durch Abkühlen des Gefäßes zu verhindern. Die Flüssigkeit wird dann durch Einbringen eines Krystallfragmentes von Dichloracetanilid zum Erstarren gebracht und die flüssigen Theile abgesogen. Das erhaltene Anilid ist blendend weiss und braucht nur einmal aus Alkohol umkrystallisirt zu werden, um absolut rein zu sein. Hat sich das Gemenge während des Chloreinleitens zu sehr erwärmt, so kann dem Anilid etwas freies Dichloranilin beigemischt sein und es schmilzt dann zu niedrig. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol kann es leicht gereinigt werden, oder man verflüchtet zunächst durch Kochen mit Wasser das Dichloranilin.

Indem wir concentrirte Essigsäure an Stelle der wässrigen anwenden, vermeiden wir die Bildung gefärbter oder harziger Produkte vollkommen. Die Ausbeute ist nahezu die theoretische. Dichloracetanilid  $C_6H_3Cl_2.NC_2H_3O.H$  schmilzt bei  $143^{\circ}$ . Den von O. Witt<sup>3)</sup> angegebenen Schmelzpunkt  $140^{\circ}$  beobachteten wir nur an nicht völlig reiner Substanz.

Bei anhaltendem Einleiten von Chlor in die Lösung des Acetanilids in 90procentiger Essigsäure bildet sich auch Trichloracetanilid  $C_6H_2Cl_3.NH.C_2H_3O$ , doch ist eine totale Ueberführung nur schwer zu erreichen. Selbst bei Gegenwart von Jod wird nur ein Theil des Acetanilids in das Trichlorderivat übergeführt. Eine Gewichts-

<sup>1)</sup> Diese Ber. VIII, S. 1397 schreibt Hr. Traube: „denn nur die Erforschung und Klarlegung der Sache selbst ist mir Hauptsache.“

<sup>2)</sup> Diese Berichte VII, 1761.

<sup>3)</sup> Dasselbst S. 1602.

zunahme des Kolbens findet nicht mehr statt, wenn noch lange nicht die theoretische Menge Chlor absorbiert ist. Beim Stehen in der Kälte krystallisiert meist reines Dichloracetanilid aus. Fällt man das Filtrat mit Wasser und krystallisiert den Niederschlag aus Alkohol um, so bemerkt man zwischen den Rhomben des Dichloranilids Nadeln des Trichloranilids. Durch Schlemmen lassen sich beide Arten von Krystallen trennen. Die Nadeln werden zunächst aus 90procentiger Essigsäure umkrystallisiert, dann in Aether gelöst, um sie von brauner, amorpher Materie zu befreien, der Aether verdunstet und der Rückstand aus 50procentiger Essigsäure krystallisiert. Viel einfacher erhält man den Körper durch Erhitzen von Trichloranilin mit Chloracetyl auf 100° und Umkrystallisieren des Produktes aus 50procentiger Essigsäure.

Trichloracetanilid  $C_6H_2Cl_3 \cdot N C_2H_3O \cdot H$  krystallisiert in Nadeln, die bei 204° schmelzen. Es löst sich sehr wenig in Aether, Schwefelkohlenstoff und Ligroin, leichter in Alkohol und Essigsäure.

Das freie Trichloranilin stellt sich am besten dar durch Einleiten von Chlor in die essigsäure Lösung des Anilins, bis eine Gewichtszunahme von 229 Theilen für je 100 Theile des angewandten Anilins erfolgt ist. Dann fällt man mit Wasser und destilliert den Niederschlag mit Natron. Das feste Destillat wird zunächst mit verdünnter und dann mit starker Salzsäure ausgekocht, um niedrigere Chlorstufen zu entfernen. Das Trichloranilin löst man hierauf in Ligroin und krystallisiert es nöthigenfalls noch aus 50procentiger Essigsäure um.

Trichloranilin krystallisiert aus Ligroin in prächtigen, langen Nadeln, welche meist die ganze Flüssigkeit durchsetzen. Es ist in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Ligroin leicht löslich, weniger in 50procentiger Essigsäure. Es schmilzt bei 77.5 und destilliert unzersetzt bei 260° (bei 752 Mm., Thermometer im Dampf). Es löst sich etwas in concentrirter Salzsäure und wird aus dieser Lösung durch Wasser gefällt.

Beim Behandeln des Trichloranilins mit salpetriger Säure erhält man ein neues Trichlorbenzol  $C_6H_3Cl_3$ , das in schönen Krystallen erhalten werden kann, bei 63.5° schmilzt und bei 208.2° (Therm. im Dampf), bei 763.8 Mm. siedet. Es löst sich leicht in Aether, Ligroin, Schwefelkohlenstoff und Benzol, schwer in kaltem Alkohol und Essigsäure (50 pCt.).

Jungfleisch erhielt ein bei 60° schmelzendes Trichlorbenzol durch Zerlegen des gechlorten Chlorbenzols  $C_6H_5ClCl_4$  mit alkoholischem Kali. Es wird wohl mit dem unsrigen identisch sein.

St. Petersburg, den 27. Novbr. (9. Decbr.) 1875.