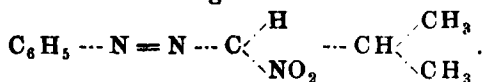


von Isonitrobutankalium. Sie scheidet sich dabei als gelbes Oel ab, welches sich in Alkalien mit schön gelbrother Farbe löst. Vermuthlich hat es die Zusammensetzung:



Da es nicht, wie seine niederen Homologen krystallisirt, musste auf seine Reindarstellung verzichtet werden. Es verdient bemerkt zu werden, dass die Krystallisationsfähigkeit der Nitrolsäuren, und gemischten Azokörper, welche sich von den Nitroetanen ableiten, mit der Propylreihe abschliesst. Von der Butylreihe aufwärts sind, soweit bis jetzt bekannt, die betreffenden Körper Oele.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

### 533. F. Beilstein u. A. Kurbatow: Ueber Dichloraniline.

(Eingegangen am 3. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. Eng. Sell.)

Von den 6 möglichen Isomeren des Dichloranilins sind drei bekannt: 1) Das Para-Dichloranilin  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{NH}_2$  (Schmlzp.  $50^\circ$ ; Sdp.  $251^\circ$ ), welches sich vom p-Dichlorbenzol ableitet. 2) Gewöhnliches Dichloranilin<sup>1)</sup>  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{NH}_2$  (Schmlzp.  $63^\circ$ ; Sdp.  $245^\circ$ ). 3) Symmetrisches Dichloranilin<sup>2)</sup>  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{NH}_2$  (Schmlzp.  $50.5^\circ$ ). Die beiden letzten Dichloraniline leiten sich vom m-Dichlorbenzol ab.

Es ist uns gelungen die zwei Amidoderivate, welche sich vom o-Dichlorbenzol ableiten, darzustellen.

Zunächst constatirten wir, dass das gewöhnliche Dichlorbenzol nicht nur beim Chloriren von p-Chloranilin, sondern auch von o-Chloranilin entsteht.

Beim Chloriren von m-Chloranilin entstehen zwei Dichloraniline, das schon bekannte p-Dichloranilin (Schmlzp.  $50^\circ$ ) und ein neues, das wir als o-Dichloranilin bezeichnen. Zur Darstellung desselben löst man Acet-m-Chloranilid  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{H}$  in etwa 3 Theilen Essigsäure von 90 pCt. und leitet (2 Mol.) Chlor hindurch. Man zerlegt die gechlorten Anilide mit Natronlauge, giebt zu dem Gemisch der freien Basen die äquivalente Menge Schwefelsäure und destillirt so lange mit Wasser, als noch Oeltropfen übergehen. Versetzt man nun den Retortenrückstand mit Natronlauge, so geht o-Dichloranilin über, das man nur noch einmal aus Ligroin umzukrystallisiren braucht.

<sup>1)</sup> Liebig's Annalen 182, 95.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VIII, 145.

Die öligen Basen des Destillates werden durch verdünnte Salzsäure (1 Mol. HCl von 1.12 und 2 Mol. Wasser) von einem Gehalte an Trichloranilin befreit und dann fractionirt. Die bei 250—260° übergehenden Antheile scheiden, beim Stehen in der Kälte für sich, oder in 40procentigen Alkohol gelöst, p-Dichloranilin aus.

o-Dichloranilin entsteht ebenfalls beim Reduciren von Nitro-o-Dichlorbenzol  $C_6H_3Cl_2(NO_2)$  (Schmlzp. 43°).

o-Dichloranilin  $C_6H_3Cl_2(NH_2)$  krystallisirt aus Ligroin, worin es schwer löslich ist, in langen, glänzenden Nadeln. Schmlzp. 71.5°; Sdp. 272°.

Es löst sich leicht in schwacher Salzsäure und ist eine verhältnismässig starke Base, wie aus dem Verhalten gegen verdünnte Schwefelsäure in der Siedehitze zu entnehmen ist.

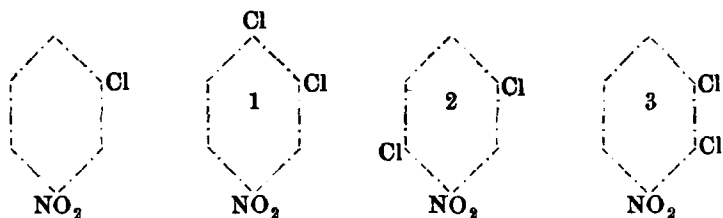
Das Acetylderivat  $C_6H_3Cl_2 \cdot N(C_2H_5O) \cdot H$  krystallisirt aus 50procentiger Essigsäure in kleinen Nadeln. Es löst sich ziemlich leicht in solcher Säure. Schmlzp. 120.5°.

Wir haben das o-Dichloranilin in ein Diazoderivat übergeführt und aus letzterem Trichlorbenzol dargestellt. Wie zu erwarten stand erhielten wir das gewöhnliche, unsymmetrische Trichlorbenzol. Benachbartes o-Dichloranilin  $C_6H_3Cl_2(NH_2)$ . Durch Chloriren von Nitrobenzol, bei Gegenwart von  $SbCl_5$ , behufs Darstellung von m-Chlornitrobenzol, erhielten wir eine ansehnliche Menge höher siedender Portionen, die wir fractionirten. Das bei 250—270° Aufgefangene wurde mit Zinn und Salzsäure reducirt und die in Freiheit gesetzten Basen in verdünnter Salzsäure gelöst, um beigemengtes  $C_6H_2Cl_4$  und  $C_6HCl_5$  zu entfernen. Die solchergestalt gereinigten Basen fractionirten wir und brachten die bei 240—250° und 250—200° siedenden Antheile in eine Kältemischung. Dadurch konnte p-Dichloranilin abgeschieden werden. Die abgepressten obigen Basen wurden nun in schwacher Salzsäure (1 Vol. HCl von 1, 2 und 5 Vol.  $H_2O$ ) unter Erwärmen gelöst und die beim Erkalten sich ausscheidenden Krystalle abfiltrirt. Aus diesem salzsauren Salze konnten wir nun leicht ein constant siedendes Dichloranilin abscheiden. In den salzsauren Filtraten fanden wir viel m-Chloranilin und o-Dichloranilin (Schmelzp. 71.5°).

Das benachbarte o-Dichloranilin gewannen wir völlig rein durch Ueberführen desselben in die Acetylverbindung und Zerlegen der letzteren mit Natron. Es schmilzt bei 23—24° und siedet bei 252° (Thermometer im Dampf). Nach dem Schmelzen erstarrt es zu grossen Prismen. Es löst sich leicht in Weingeist oder 50procentiger Essigsäure, schwer in Ligroin.

Das Acetylderivat  $C_6H_3Cl_2 \cdot N(C_2H_3O)H$  wurde zunächst aus 50procentiger Essigsäure und dann aus Benzol (Sdp. 80—85°) krystallisirt. Es krystallisirt in langen Nadeln, löst sich ziemlich schwer in 50procentiger Essigsäure oder Benzol, sehr schwer in Ligroin, leichter in Alkohol. Schmelzp. 156—157°.

Das benachbarte o-Dichloranilin verdankt offenbar seine Entstehung einem entsprechenden Nitrodichlorbenzol, das wir aus dem Gemisch von gechlorten Körpern wohl schwerlich hätten isoliren können. Da dieses  $C_6H_3Cl_2(NO_2)$  aber aus m-Nitrochlorbenzol entsteht, so ist damit auch die Constitution desselben sowie des Dichloranilins erschlossen. Beim Chloriren von m-Chlornitrobenzol können nun 3 Nitrodichlorbenzole entstehen:



Die Bildung eines symmetrischen Nitrodichlorbenzols bleibt — als gegen alle Erfahrung streitend — ausgeschlossen. Durch Reduction des 1. und 2. Nitrodichlorbenzols kommen wir auf p- und o-Dichloranilin. Da unser neues Dichloranilin aber von diesen beiden durchaus verschieden ist, so kann ihm nur die Formel 3 zukommen.

Wir haben diese Schlussfolgerung geprüft. Das neue o-Dichloranilin wurde in das Diazoderivat übergeführt und das Platindoppelsalz des letzteren mit Soda geglüht. Wir erhielten benachbartes Trichlorbenzol mit allen seinen charakteristischen Eigenschaften. Es wurde daraus auch noch  $C_6H_2Cl_3(NO_2)$  (Schmelzp. 55—56°) dargestellt.

Um die Reihe der Dichloraniline abzuschliessen, fehlt also nur noch das benachbarte m-Dichloranilin  $C_6H_3Cl(NH_2)Cl$ .

#### 534. Max Kretzschmar: Zur Analyse des Butterfettes.

(Aus dem Laboratorium der Versuchsstation Bonn.)

(Eingegangen am 6. Decbr.; verlesen in der Sitzung von Hrn. Eug. Sell.)

Bei der regen Theilnahme, welche die Untersuchung der für den Lebensmittel-Markt bestimmten Produkte momentan erfährt, fehlt es nicht an Vorschlägen, welche die Analyse dieser Produkte vereinfachen resp. denselben eine zuweilen vermisste absolute Zuverlässigkeit verleihen sollen.