

## Für die Bibliothek sind als Geschenk eingegangen:

- H. v. Fehling. Neues Handwörterbuch der Chemie. Band III, Liefg. 1 u. 3. (Vom Herausgeber.)  
 Otto Lindemann. Ueber die quantitative Bestimmung des Vanadins in Eisenerzen. Inaug.-Dissert. Goslar 1878. (Vom Verf.)  
 Arthur Christiani. Ueber das Verhalten von Phenol, Indol und Benzol im Thierkörper. Sep.-Abdr. (Vom Verf.)  
 A. W. Cronquist och Albert Seberg. Bränvinstillverkningen i Sverige. Stockholm 1878. (Von den Verf.)  
 Cannizzaro e Valente. Sopra alcuni derivati della Santonina. Sep.-Abdr. (Von den Verf.)

Der Schriftführer:  
A. Pinner.

Der Vorsitzende:  
C. Liebermann.

---

## Mittheilungen.

488. F. Beilstein und A. Kurbatow: Ueber Chloraniline.  
(Eingegangen am 20. October; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

### Dichloraniline $C_6H_3Cl_2 \cdot NH_2$ .

Von den sechs theoretisch möglichen Dichloranilinen waren bis jetzt nur drei bekannt: das zweifach-gechlorte Anilin (Schmlzp.  $63^{\circ}$ ), das Dichloranilin aus p-Dichlorbenzol (Schmlzp.  $50^{\circ}$ ) und das symmetrische Dichloranilin (Schmlzp.  $64^{\circ}$ ). Es ist uns gelungen, die noch fehlenden isomeren Formen darzustellen. Ihre Constitution ergibt sich aus der Bildungsweise und den Zersetzungsprodukten. Zu näherer Charakterisirung haben wir noch die Acetylderivate dargestellt. Diese gewinnt man am besten, wenn man die Base mit (1 Mol.) Eisessig übergiesst und dann langsam (1 Mol.) Chloracetyl zusetzt. Man kocht, bis die Salzsäureentwicklung nachlässt, und giesst in Wasser aus. Der Niederschlag wird aus Alkohol, Benzol oder besser aus 50procentiger Essigsäure umkrystallisirt.

Die Zerlegung der Acetylderivate führen wir durch Erwärmen mit conc. Schwefelsäure auf dem Wasserbade aus. Man versetzt mit Wasser, übersättigt nöthigenfalls mit Alkali (oder Kalk) und gewinnt die freie Base durch Destillation mit Wasser, Ausschütteln mit Aether oder Chloroform u. s. w.

Für die Terminologie der gechlorten Aniline erscheint es am zweckmässigsten, von der relativen Stellung der Chloratome auszugehen. Wir bezeichnen daher als p-Dichloranilin das Derivat des p-Dichlorbenzols u. s. f. Um die häufig wiederkehrenden Ausdrücke symmetrisch, unsymmetrisch und benachbart abzukür-

zen, wenden wir die Buchstaben s (symmetrisch), a (unsymmetrisch) und v (benachbart) an.

p-Dichloranilin  $\text{NH}_2 \text{Cl Cl}$ . Schmlzp.  $50^\circ$ , Sdp.  $251^\circ$  (Jungfleisch). — Für das Acetylderivat fanden wir den Schmelzpunkt  $132^\circ$ .

o-Dichloraniline. 1) Unsymmetrisches  $\text{NH}_2 \text{Cl Cl}$ . Entsteht aus dem entsprechenden Nitrodichlorbenzol (Schmlzp.  $43^\circ$ ) oder beim Chloriren von m-Chloranilin. — Lange Nadeln. Schmlzp.  $71.5^\circ$ , Sdp.  $272^\circ$ . Beim Austausch von  $\text{NH}_2$  gegen Cl entsteht gewöhnliches a-Trichlorbenzol.

Das Acetylderivat schmilzt bei  $120.5^\circ$ .

2) Benachbartes  $\text{NH}_2 \text{Cl Cl}$ . Entsteht durch Reduction des correspondirenden Nitrodichlorbenzols, welches wir nicht chlorirt haben, das sich aber beim Chloriren von Nitrobenzol, in Gegenwart von  $\text{Sb Cl}_3$ , bildet. Die hierbei erhaltenen, bei  $250$ — $270^\circ$  siedenden Antheile wurden reducirt, die freien Basen fractionirt und das bei  $240$  bis  $260^\circ$  Siedende in eine Kältemischung gebracht. Es schied sich p-Dichloranilin aus, welches abgesogen wurde. Die flüssigen Antheile lösten wir in stark verdünnter Salzsäure unter Erwärmen. Was beim Erkalten auskrystallisirte, wurde mit Natron zerlegt, fractionirt, in das Acetylderivat übergeführt und letzteres aus Essigsäure (von  $50$  pCt.) und dann aus Benzol umkrystallisirt. Das völlig reine Acetylderivat wurde endlich zerlegt.

Nadeln. Schmlzp.  $23$ — $24^\circ$ , Sdp.  $252^\circ$ . Liefert nach bekannten Methoden v-Trichlorbenzol.

Das Acetylderivat schmilzt bei  $56$ — $57^\circ$ .

m-Dichloraniline. 1) Unsymmetrisches  $\text{NH}_2 \text{Cl Cl}$ . Schmlzp.  $63^\circ$ , Sdp.  $245^\circ$ .

Das Acetylderivat schmilzt bei  $143^\circ$ .

2) Symmetrisches  $\text{NH}_2 \text{Cl Cl}$ . Schmlzp.  $50.5^\circ$  (Witt). Den Siedepunkt fanden wir bei  $259$ — $260^\circ$  (im Dampf), bei  $740.6$  mm.

Das Acetylderivat schmilzt bei  $186$ — $187^\circ$ .

3) Benachbartes  $\text{NH}_2 \text{Cl Cl}$ . Entsteht durch Reduction des entsprechenden Nitrodichlorbenzols. Schmlzp.  $71^\circ$ .

Nadeln. Schmlzp.  $39^\circ$ .

Das Acetylderivat schmilzt bei  $175^\circ$ .

Beim Chloriren von p- oder o-Chloranilin entsteht das gewöhnliche m-Dichloranilin. Beim Chloriren von m-Chloranilin werden p- und (a)-o-Dichloranilin (Schmlzp.  $71.5^\circ$ ) gebildet.

Trichloraniline  $C_6H_2Cl_3.NH_2$ .

1) Gewöhnliches (s)-Trichloranilin  $NH_2 \underset{1}{Cl} \underset{2}{Cl} \underset{4}{Cl} \underset{6}$ . Entsteht beim Chloriren von Anilin in essigsaurer Lösung. Zu seiner Darstellung geht man am besten vom Acetanilid aus, führt dies in Dichloracetanilid über und leitet in die essigsaurer Lösung von Dichloranilin (1 Mol.) Chlor ein.

Lange Nadeln. Schmlzp.  $77.5^\circ$ , Sdp.  $262^\circ$  (im Dampf), bei  $746.0$  mm.

Das Acetylderivat schmilzt bei  $204^\circ$ .

2) Symmetrisches a-Trichloranilin  $NH_2 \underset{1}{Cl} \underset{2}{Cl} \underset{4}{Cl} \underset{5}$ . Bildet sich beim Reduciren von Nitro-Trichlorbenzol (Schmlzp.  $58^\circ$ ) (Lesimple), ferner beim Chloriren von p-, (a)-o-Dichloranilin und m-Chloranilin. Zu seiner Darstellung verwendet man p-Dichlorbenzol, führt dies in  $C_6H_3Cl_2(NO_2)$  und dann in p-Dichloranilin über, bindet Letzteres an Acetyl und leitet in die essigsaurer Lösung von p-Dichloracetanilid (1 Mol.) Chlor ein.

Dicke Nadeln (aus Ligroin). Schmlzp.  $95-96^\circ$ . Beim Austausch von  $NH_2$  gegen Cl entsteht gewöhnliches (s)-Tetrachlorbenzol.

Das Acetylderivat schmilzt bei  $184-185^\circ$ .

3) v-Trichloranilin  $NH_2 \underset{1}{Cl} \underset{2}{Cl} \underset{3}{Cl} \underset{4}$ . Entsteht beim Chloriren von (a)-o-Dichloranilin und m-Chloranilin neben a-Trichloranilin. Man löst die Acetylverbindung des m-Chloranilins in Essigsäure (von 90 pCt.), leitet (2 Mol.) Chlor ein und trennt die Acetylivate der beiden gebildeten Trichloraniline durch Auskochen mit Essigsäure (von 50 pCt.); v-Trichloracetanilid ist darin viel leichter löslich.

Nadeln. Schmlzp.  $67.5^\circ$ , Sdp.  $292^\circ$  (im Dampf) bei  $774.0$  mm. Beim Austausch von  $NH_2$  gegen Cl entsteht v-Tetrachlorbenzol.

Das Acetylderivat schmilzt bei  $120-122^\circ$ .

Tetrachloraniline  $C_6HCl_4.NH_2$ .

1) a-Tetrachloranilin  $NH_2 \underset{1}{Cl} \underset{2}{Cl} \underset{3}{Cl} \underset{4}{Cl} \underset{6}$ . Entsteht beim Chloriren von m-Chloranilin.

Nadeln. Schmlzp.  $88^\circ$ . Giebt beim Behandeln mit Aethylnitrit a-Tetrachlorbenzol (Schmlzp.  $50-51^\circ$ ).

Das Acetylderivat stellten wir durch Erhitzen von Tetrachloranilin mit Chloracetyl auf  $100-125^\circ$  dar. Es schmilzt bei  $173-174^\circ$  und wird selbst beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure nicht gespalten.

2) v-Tetrachloranilin  $NH_2 \underset{1}{Cl} \underset{2}{Cl} \underset{3}{Cl} \underset{4}{Cl} \underset{5}$  erhielten wir durch Reduction von Nitro-v-Tetrachlorbenzol. Es schmilzt bei  $118^\circ$ .

3) s-Tetrachloranilin  $\text{NH}_2 \text{Cl Cl Cl Cl}$  entsteht nach Le-simple<sup>1)</sup> bei der Reduction von Nitro-s-Tetrachlorbenzol. Schmelzpunkt 90°.

St. Petersburg, Technologisches Institut.

#### 489. Hermann Körner: Ueber Paradipropylbenzol und einige Derivate desselben.

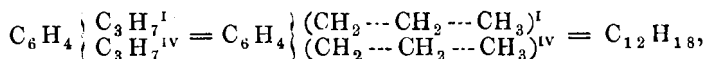
(Eingegangen am 21. October; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die im Nachstehenden beschriebene Darstellung des Paradipropylbenzols vom p-Dibrombenzol (Schm. 89°) aus, vermitteltst Normalpropylbromids und Natrium, sowie das Studium der hauptsächlichsten Derivate dieses neuen Kohlenwasserstoffes, geschah auf Veranlassung und unter Leitung des Hrn. Paul Jannasch, und zwar im Anschluss an eine ausführlichere Untersuchung des p-Diäthylbenzols aus p-Dibrombenzol, Jodäthyl und Natrium, worüber demnächst einer der Schüler des genannten Chemikers nähere Mittheilungen machen wird.

Bei der Darstellung des Paradipropylbenzols stellte sich heraus, dass die beste Ausbeute statthat unter Beachtung folgender Verhältnisse. Bei Anwendung von Propyljodid zeigte sich die Ausbeute nicht so ergiebig, wie bei der des Brompropyls, zweitens begann, wenn letzteres angewandt wurde, die Reaction schon von selbst bei gewöhnlicher Temperatur und verlief regelmässiger. Ein Verdünnen der Mischung von Propylbromid und p-Dibrombenzol mit reinem Benzol empfiehlt sich ebenfalls als vortheilhaft. In Kolben mit hohen, weiten Steigeröhren wurden je (1 Mol.) 25.0 g p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>, (3 Mol.) 39.0 g C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Br und (6 Mol.) 14.6 g Na, letzteres in frisch geschnittenen, dünnen Scheiben, mit 10 g reinem Benzol gemischt und 24 Stunden hingestellt, welche Zeit im Durchschnitt ausreichte zur Vollendung der freiwillig eintretenden Reaction. Darauf wurde der Inhalt jedes Kolbens mit noch 10 g Propylbromid versetzt und am aufgerichteten Kühler durch Quecksilber abgesperrt, im Paraffinbade zwei Stunden lang auf 120° C. erhitzt.

Nach beendetem Erhitzen destillirte ich mit freier Flamme ab und trennte das gewonnene Kohlenwasserstoffgemisch durch fractionirte Destillation. Aus 150.0 g p-Dibrombenzol erhielt ich 11.0 g chemisch reines Paradipropylbenzol, welches bei 220—222° C. constant siedete, ohne hierbei Natrium im Geringsten anzugreifen.

Das p-Dipropylbenzol,



<sup>1)</sup> Zeitschrift f. Chemie 1868, 227.