

gewesen sei. Herr Lovin muss meine Angaben<sup>1)</sup> über Schwefelmilchsäure nur flüchtig gelesen haben, sonst hätte er erkennen müssen, dass dieselben mit den von ihm<sup>2)</sup> über Dithiodilactylsäure mitgetheilten vollkommen übereinstimmen, jedoch vollständiger sind. Der Grund, weshalb ich die Thiomilchsäure nicht beschreibe, obwohl ich dieselbe erhalten habe und seit Jahren aufbewahre, giebt sich bei Lectüre meiner Notizen sofort zu erkennen.

Die Dithiodilactylsäure liefert, das sei noch bemerkt, mit Eisenchlorid auch nach Zugabe von Alkali keine Reaction, kein »saurer Kaliumsalz« und wird von kochender ammoniakalischer Silberlösung in Schwefelwasserstoff, Kohlensäure und Essigsäure gespalten.

Worms a/Rh., 27. April 1883.

**211. A. Pierson und K. Heumann: Einwirkung von Aethyldichloramin auf aromatische Amine und auf Hydrazobenzol.**  
(Eingegangen am 15. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Zur Gewinnung des Phosphobenzols wurde von Hrn. Michaelis die Einwirkung von Phosphenylchlorür,  $C_6H_5PCl_2$ , auf Phenylphosphin,  $C_6H_5PH_2$ , wie bekannt mit ausgezeichnetem Erfolge benutzt, doch hat diese so glatt verlaufende Reaction in der Stickstoffreihe bis jetzt nicht zu analogem Resultate geführt. Die HHrn. V. Meyer und Ambühl<sup>3)</sup> erwähnten zwar im Jahre 1875 die Absicht, die Darstellung von Azokörpern aus Dichloräthylamin und Aminen zu versuchen, doch wurde der Zweck nicht erreicht<sup>4)</sup>. Es schien uns trotzdem von Interesse, die Einwirkung des genannten Reagenses auf Amine etwas näher zu untersuchen, da das Aethyldichloramin (wir ziehen diesen Namen der Bezeichnung Dichloräthylamin vor, da er den Charakter der Verbindung klarer erkennen lässt) seiner Constitution nach eine aussergewöhnliche Reaktionsfähigkeit erwarten liess.

Wir bereiteten das Aethyldichloramin nach Tscherniak's<sup>5)</sup> Angabe aus Aethylaminchlorhydrat und Chlorkalk, und fanden in der That, dass das Produkt mit grösster Heftigkeit auf Anilin, Toluidin u. s. w. reagirt. Ueber den Verlauf der bei den verschiedenen Aminen nicht

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm., Bde. 188 und 196. Siehe auch meine analytischen Angaben.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI, 789.

<sup>3)</sup> Diese Berichte VIII, 1073.

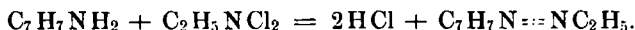
<sup>4)</sup> Constam, Dissertation, Zürich 1882.

<sup>5)</sup> Diese Berichte IX, 147.

in analoger Weise erfolgenden Reaktionen seien hier einstweilen einige Beispiele mitgetheilt.

### Aethylchloramin und *p*-Toluidin.

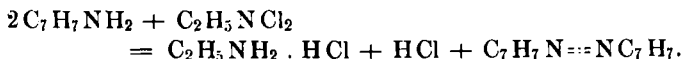
Fügt man zu *p*-Toluidin einige Tropfen Aethylchloramin, so färbt sich die Masse unter starker Temperaturerhöhung dunkelbraun. Obwohl aus dem Reaktionsprodukte sich braune Krystalle isoliren liessen, so sahen wir uns doch veranlasst, zur Vermeidung allzu starker Harzbildung das Toluidin in Ligroin zu lösen, und nach und nach unter guter Kühlung das Aethylchloramin zuzufügen. Wir verwandten gleiche Moleküle beider Reagentien entsprechend der Gleichung:



Nach Beendigung der Reaktion wurde das Ligroin durch Verdunstung entfernt und nun das erhaltene Produkt zur Beseitigung etwa unveränderten Toluidins mit verdünnter Salzsäure ausgezogen und der Rückstand in Aether gelöst. Dieser hinterliess beim Verdunsten rothgelbe Nadeln, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Aether einen Schmelzpunkt von 141° besaßen und bei der Analyse folgende Zahlen ergaben:

	Gefunden		Berechnet für Azotoluol
C	79.68	—	80.00 pCt.
H	7.02	—	6.66 »
N	—	13.33	13.33 »

Es hatte sich hiernach *p*-Azotoluol gebildet, dessen Schmelzpunkt nach Petriew<sup>1)</sup> bei 144°, nach F. Melms<sup>2)</sup> bei 137° liegt, während eine von uns aus *p*-Toluidin mit Permanganat dargestellte Probe bei 142° schmolz. Es war also nicht die in obiger Gleichung angegebene Reaktion eingetreten, sondern folgende:



Hiernach musste sich neben dem Azotoluol Aethylaminchlorhydrat gebildet haben. In der That wurde seine Anwesenheit in dem salzsauren Auszug des Reaktionsproduktes nachgewiesen. Natronlauge trieb aus dieser Lösung das durch seinen Geruch charakterisirte Aethylamin aus, und Platinchlorid erzeugte ein orangegelbes krystallinisches Doppelsalz, welches sich als dasjenige des Aethylaminchlorhydrats erwies:

	Gefunden	Ber. f. $(C_2H_5NH_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$
Platin	39.38	39.24 pCt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte VI, 556.

<sup>2)</sup> Diese Berichte III, 550.

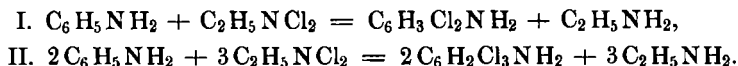
Das Aethyldichloramin reagirt also in gleicher Weise wie Chlor-  
kalk und Kaliumpermanganat auf *p*-Toluidin.

#### Aethyldichloramin und Anilin.

Bei der Einwirkung des Aethyldichloramins auf Anilin wäre nun ebenfalls zu erwarten gewesen, dass Azobenzol oder ein gemischter Azokörper erhalten würde, die Reaktion verlief aber in ganz anderem Sinne. Die Einwirkung des Reagenses auf Anilin geschah in höchst stürmischer Weise und unter Erzeugung von theerartigen Produkten und selbst bei der Verdünnung mit Ligroin schien die Reaktion ungünstig zu verlaufen. Jedoch wurde bei Anwendung von salzsaurem Anilin ein reineres Reaktionsprodukt erhalten, das auch hier zuerst mit Salzsäure ausgezogen wurde. Der Rückstand ergab dann durch Umkrystallisiren aus Alkohol weisse Nadeln, welche, durch Sublimation gereinigt, bei 78—79° schmolzen und sich als chlorhaltig erwiesen.

Die Chlorbestimmung ergab 54.41 pCt. Es war also gewöhnliches Trichloranilin ( $\text{NH}_2 : \text{Cl} : \text{Cl} : \text{Cl} = 1 : 2 : 4 : 6$ ) entstanden, dessen Chlorgehalt 54.19 pCt. beträgt und das nach Beilstein und Kurbatow<sup>1)</sup> bei 77.5° schmilzt. Die salzsaure Lösung gab auf Zusatz von Natronlauge Entwicklung von Aethylamin neben einem aus weissen Kryställchen bestehenden Niederschlag, welcher nach dem Auswaschen aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Die erhaltene Base erwies sich stark chlorhaltig und zeigte den Schmelzpunkt des Dichloranilins 63—64°.

Auf Anilin reagirt das Aethyldichloramin also gerade wie freies Chlor, nur wird im vorliegenden Falle der aus dem Benzolreste austretende Wasserstoff zur Bildung von Aethylamin verbraucht. Die stattfindenden Reaktionen lassen sich durch folgende Gleichungen ausdrücken:

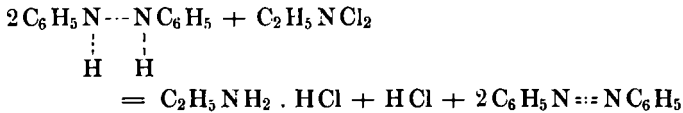


#### Aethyldichloramin und Hydrazobenzol.

Es lag die Möglichkeit vor, dass bei dem Zusammentreffen dieser beiden Agentien ein Körper von der Constitution  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \begin{array}{l} \nearrow \text{N C}_6\text{H}_5 \\ \vdots \\ \searrow \text{N C}_6\text{H}_5 \end{array}$  gebildet würde, indess wirkte das Aethyldichloramin einfach Wasserstoff abspaltend auf Hydrazobenzol ein und überführte dasselbe in Azobenzol. Alkohol löste aus dem Reaktionsprodukte orangefarbene monokline Blättchen vom Schmelzpunkt 68°.

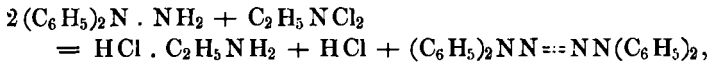
<sup>1)</sup> Diese Berichte VIII, 1655.

Auch hier bildete sich Aethylaminchlorhydrat, so dass die Reaktion durch die Gleichung:

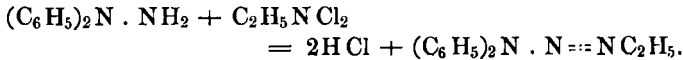


ausgedrückt werden kann.

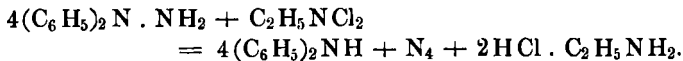
Auch auf Diphenylhydrazin,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{NH}_2$ , liessen wir Aethyldichloramin einwirken, wobei entweder, ähnlich der Reaktion mit Hydrazobenzol, Tetraphenyltetrazon,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{N} \equiv \text{N} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  erwartet werden konnte, nach der Gleichung:



oder ein Körper von der Formel  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{N} \equiv \text{N} \text{C}_2\text{H}_5$ , wenn die Reaktion nach folgender Gleichung verlief:



Eine dritte Möglichkeit würde die Bildung von Diphenylamin sein nach der Gleichung:



Im ersten und letzten Falle würde das Aethyldichloramin in gleicher Weise auf Diphenylhydrazin einwirken, wie dies nach Fischer<sup>1)</sup> durch Oxydationsmittel geschieht. Es wurden indessen hierbei keine der erwarteten Produkte erhalten, sondern — neben einem tiefviolettrothen Farbstoffe — ein bis jetzt noch nicht näher untersuchter, in langen weissen Nadeln krystallisirender Körper, der im Aeusseren dem Tetraphenyltetrazon glich, sich aber in concentrirter Schwefelsäure farblos löste und einen bedeutenden Chlorgehalt aufwies.

Zürich, Chem. techn. Laborat. des Polytechnikums.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 190, 132.