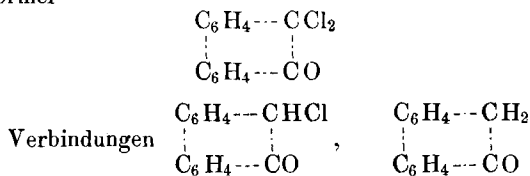


zustellen, diese primären Amine sofort liefert, also ohne dass Zwischenprodukte auftreten. Das Verfahren erinnert durchaus an die Synthese im Kern alkylierter Phenole nach Liebmann¹⁾ und lässt sich keinenfalls, wie Herr Paucksch dies thut, als eine Modification der bekannten A. W. Hofmann'schen Methode bezeichnen, nach der ja aromatische nicht primäre Amine durch sogenannte Verschiebung von Alkoholradikalen im Molekül in isomere primäre Amine übergeführt werden.

289. Br. Lachowicz: Ueber die successive Ersetzung der Ketonchloratome durch Wasserstoffatome.

(Eingegangen am 8. Mai.)

In einer, im Journal f. pr. Ch., B. 28, S. 168, veröffentlichten Arbeit habe ich mitgetheilt, dass das Dichlorphenanthron unter gewissen Bedingungen seine Chloratome successive gegen Wasserstoffatome austauschen kann, namentlich, dass man aus der Verbindung von der Formel



leicht erhalten könne. Ein solches Verhalten des Dichlorphenanthrons konnte a priori vorhergesehen werden und in eben dieser Richtung wurde die Einwirkung verschiedener Reduktionsmittel studirt. Fände sich ein solches Mittel, dessen reducirende Wirkung nach Belieben geregelt werden könnte von der Zeit an, in welcher es zu wirken beginnt, so lässt sich vorhersehen, dass beide Reduktionsprodukte gesondert erhalten werden können. Beim Austausch eines Chloratoms gegen ein Wasserstoffatom wird eine bestimmte chemische Energie verbraucht; der gebildete neue Körper bedarf zum Austausch seines zweiten Chloratoms einer Energie, die jedenfalls verschieden ist von der vorigen. Das Verhalten der Ketonchloride gegen Alkalien, sowie die Schwierigkeit, mit welcher man dieselben in Folge ihrer leichten Zersetzbarkeit in reinem Zustande erhält, lässt annehmen, dass das

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1842.

eine Chloratom in diesen Chloriden viel leichter abgetrennt werden kann, als das andere. Mit derselben Wahrscheinlichkeit lässt sich annehmen, dass die zum Austausch eines Chloratoms gegen ein Wasserstoffatom nöthige chemische Energie geringer sein müsse als die Energie, welche beim Austausch des zweiten Chloratoms verbraucht wird, was wirklich durch Experimente bestätigt wurde. Es blieb nur die Anwendung eines solchen Reduktionsmittels übrig, dessen Wirkung insofern geregelt werden könnte, dass die bei der Darstellung des ersten Reduktionsproduktes hervorgerufene chemische Energie nicht auch das zweite Chloratom ersetze.

Es zeigte sich nach vielen Untersuchungen, dass man mit Anwendung der Essigsäure und Eisenfeile am besten zum Ziele gelangt. Dieses Reduktionsmittel wirkt bei der gewöhnlichen Temperatur gar nicht ein; erst nach dem Erwärmen auf eine bestimmte Temperatur beginnt die Entwicklung des Wasserstoffs, dessen Wirkung desto energischer wird, je höher die Temperatur steigt. Die Wirkung anderer Reduktionsmittel, wie Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung, obwohl anscheinend sehr schwach, besitzt in Wirklichkeit schon bei gewöhnlicher Temperatur eine solche chemische Energie, dass sofort beide Chloratome ausgetauscht werden.

Die Reduktion des Dichlorphenanthrons hat ergeben, dass die Ersetzung eines Chloratoms durch ein Wasserstoffatom bei einer 100° nicht übersteigenden Temperatur erfolgt. Man erhält das Monochlorprodukt ganz rein, ohne Beimengung des Produktes weiterer Reduktion. Erst nach längerer Einwirkung wird ein Theil des Monochlorphenanthrons zu Phenanthron reducirt, was vollständig geschieht, wenn man die Temperatur von 100° auf 110° steigert.

Die Resultate, welche ich bei der Reduktion des Dichlorphenanthrons erhalten hatte, veranlassten mich, diese Untersuchungen auch auf andere Ketonchloride auszudehnen.

Die Bemühungen, das analoge Dichlorderivat des Anthrachinons darzustellen, blieben erfolglos, und ich beschäftigte mich zunächst mit dem Dichlorbenzil, dessen Struktur noch der des Dichlorphenanthrons am nächsten steht. Das Dichlorbenzil wurde auf die von Zinin¹⁾ angegebene Weise dargestellt. Aus Aether umkrystallisirt, schied es sich in farblosen dicken Prismen aus, deren Schmelzpunkt bei 61° gefunden wurde und nicht bei 71°, wie es Zinin, wahrscheinlich aus Versehen, angegeben hat. Die Elementaranalyse des bei 61° schmelzenden Dichlorbenzils bestätigte seine chemische Reinheit. Es wurden nämlich

	Gefunden	Berechnet
Cl	26.32	26.78 pCt.

1) Ann. Chem. Pharm. 119, 177.

Viele Untersuchungen, welche das Feststellen der Bedingungen der successiven Reduktion des Dichlorbenzils zum Ziele hatten, ergaben, dass die Chloratome dieser Verbindung, eines nach dem anderen, ebenso leicht, wie die des Dichlorphenanthrons, ausgetauscht werden können. Folgendes Verfahren hat sich als das vortheilhafteste erwiesen: Reines Dichlorbenzil wird in mässig verdünnter Essigsäure (3 Th. Essigsäure auf 1 Th. Wasser) gelöst und auf 70—80° erwärmt. Hierauf wird in kleinen Portionen Eisenpulver eingetragen. Je höher die Temperatur, desto kürzerer Zeit bedarf es zum Austausch eines Chloratoms. Am leichtesten gelangt man zum Ziele, wenn man mit kleinen, 5 g nicht übersteigenden Portionen des Dichlorbenzils operirt, zu dessen Reduktion eine bis zwei Minuten gänzlich hinreichend sind. Sobald die Reduktion eingetreten, wird die heisse Lösung durch ein Faltenfilter in Wasser filtrirt, wobei das neugebildete Produkt in Oeltröpfchen sich abscheidet. Man extrahirt mit Aether, destillirt den letzteren ab, und erwärmt zuletzt einige Zeit auf dem Wasserbade, um das Produkt von beigemengter Essigsäure zu befreien. Ist die Reduktion gut ausgeführt, so erhält man eine dicke, gelbliche Flüssigkeit, welche über Schwefelsäure getrocknet und der Analyse unterworfen, die Zusammensetzung des Benzoinchlorides hat:

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{11}OCl$
Cl	15.60	15.40 pCt.

Das gebildete Benzoinchlorid krystallisirt erst unter 0°, löst sich in jedem Verhältniss in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, ist aber in Alkalien unlöslich. Die Unlöslichkeit in Alkalien unterscheidet es von dem Monochlorphenanthron, welches in Alkalien löslich ist. Kalilauge wirkt erst nach längerem Erwärmen ein. Beim Destilliren zersetzt es sich unter Bildung harziger Produkte, indem Salzsäure frei wird. Wird das Benzoinchlorid längere Zeit und bei höherer Temperatur reducirt, so geht es quantitativ in Desoxybenzoin über. Die letztere Verbindung unterliegt schon nicht mehr der Einwirkung des angewandten Reduktionsmittels, während andere Reduktionsmittel, wie Zink und Salzsäure, oder Natriumamalgam, das Desoxybenzoin nach Limpricht und Schwanert¹⁾ in das Pinakon, $C_{28}H_{26}O_2$, verwandeln. Mit concentrirter Salpetersäure erwärmt, oxydirt sich das Benzoinchlorid zu Benzil.

Dauerte die Reduktion des Dichlorbenzils zu lange oder zu kurz, so erhält man das Monochlorprodukt im ersten Falle mit Desoxybenzoin, im zweiten mit Dichlorbenzil verunreinigt, und es ist unmöglich, mittelst Krystallisation aus Lösungsmitteln die Beimengungen zu entfernen. Dies lässt sich aber bewirken, wenn man die mit Aether

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 155, 59.

extrahirte und zuletzt von Essigsäure befreite ölige Flüssigkeit bei der Temperatur von 0° einige Zeit stehen lässt. Es scheiden sich alsdann die aufgelösten Beimengungen krystallinisch ab.

Obwohl die Reinigung dieser Verbindung grössere Schwierigkeiten darbietet, als die des Chlorphenanthrons, so lässt sich dennoch dieser Weg zur Darstellung der Monochloride mit Nutzen anwenden, um so mehr, als er manchmal der einzige sein kann, um zu diesen Körpern zu gelangen. Man erhält die Monochloride fast quantitativ, ohne Beimengungen secundärer Produkte, wenn nur vorerst die Bedingungen ihrer Bildung genau festgestellt sind.

Das Benzoinchlorid glaubte ich noch auf eine andere Weise erhalten zu können, und zwar durch die Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Benzoin. Der Versuch wurde in der Weise ausgeführt, dass das Benzoin in Benzollösung mit der nöthigen Menge von Phosphortrichlorid einige Zeit auf dem Wasserbade mit aufgerichtetem Kühler erwärmt wurde. Anstatt aber des erwarteten Benzoinchlorids wurde in reichlicher Menge ein weisser krystallinischer Körper erhalten. Dieser Körper schmilzt bei 185°, löst sich weder in Alkalien noch Säuren und sehr schwer in Alkohol. Vorläufige Proben haben darin keinen Chlor-, dagegen aber Phosphorgehalt erwiesen. Phosphortrichlorid unter denselben Bedingungen wirkt auch auf Phenanthrenchinon ein, wobei sich ebenfalls, wie ich schon früher berichtete (diese Berichte XVI, 332) eine phosphorhaltige Verbindung bildet. Ueber diese beiden Verbindungen hoffe ich nächstens berichten zu können.

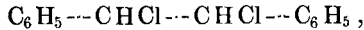
Die successive Reduktion des Dichlorphenanthrons, sowie des Dichlorbenzils, hat ergeben, dass der Wasserstoff in statu nascendi beide Chloratome nicht gleichzeitig angreift, sondern dass seine Einwirkung sich vorzugsweise gegen das eine Chloratom richtet. Der Umstand aber, dass unter bestimmten Bedingungen sich nur das Monochlorprodukt bildet, spricht dafür, dass die zwei Chloratome nicht mit derselben Kraft mit dem Kohlenstoffatom verbunden sind.

Es war noch die Frage zu beantworten, wie sich die Chloratome in den Chloriden der Diketone verhalten werden; ob namentlich der Wasserstoff in statu nascendi das eine Chloratom in einer Chlorketongruppe ersetzen kann, oder ob er beide Gruppen gleichzeitig angreift.

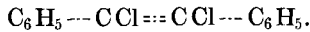
Der Versuch wurde mit Tolantetrachlorid, als einer mir am leichtesten zu beschaffenden Verbindung, ausgeführt. Das Tolantetrachlorid lässt sich quantitativ erhalten, wenn man das Dichlorbenzil mit Pentachlorphosphor in Phosphoroxychloridlösung in zugeschmolzenen Röhren bis 200° erwärmt.

Die Einwirkung des Wasserstoffes (aus Eisenpulver und Essigsäure) auf Tolantetrachlorid wurde unter verschiedenen Bedingungen studirt, von 90° angefangen bis zur Siedetemperatur der Essigsäure. Es ergab sich, dass der in der angegebenen Temperatur sich ent-

wickelnde Wasserstoff je ein Chloratom in jeder Chlorketongruppe wegreisst, dass aber seine Energie unter diesen Bedingungen zu schwach ist, um nach Entfernung der Chloratome die doppelte Condensation der Kohlenstoffatome zu verhüten. Man erhält nämlich anstatt des erwarteten Dichlorstilbens:



das Tolandichlorid:



Die Reaction verläuft glatt und quantitativ. Das Tolantetrachlorid wird in concentrirter Essigsäure aufgelöst und auf dem Wasserbade oder auch bis zum Sieden erwärmt. Hierauf wird in kleinen Portionen Eisenpulver eingetragen. Da das Tolandichlorid unter diesen Bedingungen weiterer Reduktion nicht unterliegt, so ist es einerlei, ob die Reduktion längere oder kürzere Zeit dauert. Man filtrirt in Wasser, sammelt den Niederschlag auf dem Filter und krystallisirt aus Eisessig um. Nach dem Erkalten der Lösung scheidet sich zuerst das α -Tolandichlorid in grossen, rhombischen Tafeln aus. In der Lösung bleibt das β -Tolandichlorid, welches in langen, bei 63° schmelzenden Prismen krystallisirt, und dessen Menge wenigstens fünfmal grösser ist, als die des α -Tolandichlorids. Alle anderen Eigenschaften des erhaltenen Produktes erwiesen die Identität mit Tolandichlorid. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Cl}_2$
Cl	28.40	28.51 pCt.

Die früheren Arbeiten Zinin's¹⁾, sowie die neuesten von Onufrowicz²⁾ ergaben, dass Tolantetrachlorid, mit Zink oder Kupfer erwärmt, in das Tolandichlorid übergeht. Beachtenswerth ist deswegen das ähnliche Verhalten des Tolantetrachlorids gegen Wasserstoff in statu nascendi, sowie die grosse Neigung der Kohlenstoffatome der Ketongruppen zur doppelten Condensation, die nicht einmal der Wasserstoff in status nascens verhüten kann.

Lemberg (Galizien), Universitätslaboratorium, Mai 1884.

¹⁾ Diese Berichte IV, 289.

²⁾ Diese Berichte XVII, 833.