

384. K. Gasiorowski und A. F. Wäyßs: Chlor- und Bromkohlenwasserstoffe aus aromatischen Aminen.

(Eingegangen am 11. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wir haben anlässlich einer kurzen Mittheilung in diesen Berichten XVIII, 337 erwähnt, dass beim Erhitzen des Chlorids und Bromids vom Diazobenzol mit überschüssiger Salzsäure beziehungsweise Bromwasserstoffsäure Chlor- und Brombenzol in reichlicher Menge entstehen.

Beobachtungen ähnlicher Art sind nun wohl auch früher gemacht, aber bis jetzt nicht eingehender verfolgt worden.

Hübner und Majert¹⁾ fanden, dass ein Gemisch von salzsaurem *p*-Toluidin und rauchender Salzsäure, wenn es mit Salpetrigsäuredampf behandelt und dann erhitzt wird, Chlortoluol aber daneben auch Kresol, Nitrokresol und Nitrotoluol liefert. Ueber die Ausbeute an Chlortoluol wird Nichts gesagt.

Liebermann²⁾ erhielt beim Erhitzen des β -Diazonaphtalinsulfats mit rauchender Salzsäure β -Chlornaphtalin, jedoch in nur geringer Menge.

Auf unsere Eingangs erwähnte Notiz hin, ist uns eine Abhandlung aus den »Proceedings of the american academy of arts and sciences« zugegangen, in welcher Herr C. Loring Jackson schon 1876 mittheilt, dass das Chlorid vom *o*-Diazotoluol mit überschüssiger Salzsäure, das Bromid des *p*-Diazotoluols mit überschüssiger Bromwasserstoffsäure beim Erhitzen Chlor- und Bromtoluol in bedeutender Ausbeute liefert.

Mit Bezug auf das Darstellungsverfahren wird angeführt, dass festes Kaliumnitrit allmählig in kleinen Portionen bis zur theoretischen Menge in das Gemisch der Toluidine mit den concentrirten Halogenwasserstoffsäuren eingetragen wurde, und ist jeweilen so lange geschüttelt worden, als rothe Dämpfe sich noch zeigten.

Wir wenden uns nun zu den eigenen Versuchen und besprechen zuerst die Ueberführung des Anilins in

Chlorbenzol.

10 g Anilin wurden mit 20 ccm 38procentiger Salzsäure, 30 ccm Wasser, und dann bei guter Eiskühlung mit 7 g Natriumnitrit in 30 ccm Wasser versetzt, die Mischung eine halbe Stunde sich selbst überlassen, worauf wir weitere 180 ccm concentrirter (38procentiger) Salzsäure zu derselben fügten.

¹⁾ Diese Berichte VI, 794.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 183, 270.

Irgendwelche Gasentwicklung war in der Kälte (Eiskühlung) nicht wahrzunehmen; sie trat bei Zimmertemperatur allmähig ein, blieb aber ganz unbedeutend, und war der Reactionsbetrag auch nach 24 Stunden ein nur geringer.

Als wir die Mischung erwärmten, nahm die Zersetzung zuerst bloß langsam zu, aber plötzlich erfolgte eine sehr lebhaft, fast stürmische Zersetzung, so dass Stickstoff in Strömen entwich und die Reaction nach wenigen Minuten vollständig war.

Während dieser kurzen Zeit hatten sich reichliche Mengen eines gelblichen, aromatisch, aber zugleich nach Phenol riechenden Oels aufschwimmend abgeschieden.

Das Oel ging beim Behandeln mit Wasserdampf durchaus farblos und bis auf einen spurweisen Rückstand vollständig über, wurde hierauf, um offenbar anwesendes Phenol wegzunehmen, tüchtig mit Natronlauge geschüttelt, dann mittelst Aether gesondert, unter Anwendung von Chlorcalcium getrocknet, und schliesslich für sich destillirt.

Wir erhielten derart ein farbloses, stark chlorhaltiges Oel, welches, ganz ebenso wie unter denselben Umständen das Chlorbenzol, von 128—129° siedete — und in der That auch, wie der Chlorbefund zeigte, dieser Körper war.

	Berechnet	Gefunden
Chlor	31.55	31.33 pCt.

Die Ausbeute an reinem Chlorbenzol auf oben erwähnte 10 g Anilin war 5 g.

Im alkalischen Auszug des rohen Chlorbenzols befand sich Phenol, welches durch Salzsäure in Freiheit gesetzt, mittelst Aether isolirt, dann für sich destillirt wurde, wobei es gegen 180° (uncorr.) als ein farbloses, bald nadelig-kristallinisch erstarrendes Oel übergang. Seine Menge betrug 2.5 g.

Verschiedene andere Versuche, bei welchen die diazotirte Mischung von 3—48 Stunden sich selbst überlassen, dann erst erhitzt wurde, übrigens der Säureüberschuss in nahezu gleicher Weise wie beim vorher beschriebenen Versuche bemessen war, ergaben nur wenig abweichende Resultate.

Wir erhielten z. B. auf 10 g Anilin u. s. w., als drei Stunden nach der Diazotirung erhitzt wurde, 5 g Chlorbenzol (und 2.5 g Phenol), wieder auf 10, dann auf 40 g Anilin, nach je 48stündigem Stehen, 5.2 g (zudem 2.3 g Phenol) und 18.5 Chlorbenzol.

Auch als auf 10 g Anilin nicht 200, sondern 400 ccm 38 procentige Salzsäure genommen und das Reaktionsgemisch nach 24 Stunden erhitzt wurde, war der Chlorbenzolertrag nicht wesentlich grösser, nämlich 5.3 g.

Durch einen reichlichen Zusatz von concentrirter Chlorzink- oder Chlorcalciumlösung zum diazotirten Anilin, übrigens ohne eine andere

Modification des Verfahrens, erfuhr die Ausbeute an Chlorkohlenwasserstoff keine erhebliche Beeinflussung, beziehungsweise wurden auf je 10 g Anilin 5 und 5.6 g reines Chlorbenzol erhalten.

Wir haben ferner untersucht, ob beim Erhitzen des Diazobenzolchlorids nicht auch dann, wenn freie Salzsäure gar nicht zugegen ist, doch nachweisbar Chlorbenzol entsteht. Aber ein mit 40 g Anilin vorgenommener Versuch lieferte kaum mehr denn Spuren eines vermuthlich aus Chlorbenzol bestehenden Oels, und war so gut wie alles Anilin in Phenol übergegangen.

Nicht unerwähnt bleibe, dass beim Erhitzen des Diazobenzolchlorids in salzsaurer Lösung, neben Chlorbenzol und Phenol, auch fast immer ein in feinen Nadeln krystallisirender, nur langsam flüchtiger, in Lauge leicht löslicher Körper auftrat und zwar relativ am meisten, wenn nur wenig freie Salzsäure zugegen war. Doch reichte seine Menge für eine nähere Untersuchung nicht aus.

Brombenzol.

Wir bereiteten Diazobenzolbromid unter Beobachtung derselben Cautelen wie bei dem entsprechenden Chlorid, setzten zur Reactionsmasse im Ueberschuss Bromwasserstoffsäure — auf 10 g Anilin kamen 150 ccm 47 procentige Säure — überliessen dann die Mischung bei Lufttemperatur während 10—12 Stunden sich selbst. Dieselbe entwickelte nur spärlich Stickstoff, aber doch etwas reichlicher als das Gemisch für Chlorbenzol, und hatte sich auch nach obiger Zeit unverkennbar mehr Oel abgeschieden. Beim Erwärmen erfolgte eine sehr lebhaft, also rasch verlaufende Gasentwicklung und ging mit dem Wasserdampf ein hellgelbes Oel über, welches, behufs Entfernung von anwesendem Phenol, mit Natronlauge geschüttelt und auch im Uebrigen nicht anders gereinigt wurde, als für das Chlorbenzol angegeben worden ist.

Das reine Präparat bildete ein stark bromhaltiges, farbloses, aromatisch riechendes Liquidum, welches in Uebereinstimmung mit Brombenzol von anderer Darstellung bei 148—149° (uncorr.) siedete und auch dem Brombefunde nach dieser Körper war.

	Berechnet	Gefunden
Brom	50.95	50.31 pCt.

Auf 10 g Anilin wurden 6, auf andere 10 g 6.2 g reines Brombenzol erhalten. Das mitentstandene Phenol wog 2.8 und 2.0 g.

Neben Halogenkohlenwasserstoff und Phenol gingen bei der Destillation der diazotirten Mischung mit Wasserdampf auch hier kleine weisse Nadeln über, aber wiederum in nicht fassbarer Menge.

o-Chlortoluol.

10 g *o*-Toluidin wurden in genau derselben Weise diazotirt, dann mit 38 procentiger Salzsäure versetzt, wie für die gleiche Menge Anilin mitgetheilt worden ist.

Das Reaktionsgemisch entwickelte bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam Stickstoff, schied aber in 12 Stunden doch einige Oeltropfen aus; als dann erhitzt wurde, trat starke Gasentwicklung ein und destillirte mit dem Wasserdampf eine beträchtliche Partie farbloses Oel über. Im Destillirkolben hinterblieb nur wenig dunkles Harz.

Das mit Natronlauge extrahirte und in der sonst üblichen Weise gereinigte Oel siedete von 152.5—155°, der Hauptmenge nach bei 155° (uncorr.), während das *o*-Chlortoluol bei 157° destilliren soll.

In der That stimmte der Chlorgehalt auf diese Substanz.

	Berechnet	Gefunden
Chlor	28.06	28.48 pCt.

Auf 10, wieder 10 und 20 g Toluidin erhielten wir 5, 5.2 und 11 g Chlortoluol. Dazu kommen in dem einen der zwei ersten Fälle 2 g, im dritten Fall 4 g von 184—186° siedendes *o*-Kresol.

p-Chlortoluol.

p-Toluidin wurde in derselben Weise diazotirt und weiter auf Chlorkohlenwasserstoff verarbeitet (gleicher Säureüberschuss), wie sein *o*-Isomeres und das Anilin.

Wir erhielten hierbei ein farbloses, bei niedriger Temperatur blätterig krystallinisch erstarrendes Oel, welches bei 157—158° (uncorr.) siedete (Siedepunkt des *p*-Chlortoluols 160°) und den Chlorgehalt des Chlortoluols zeigte.

	Berechnet	Gefunden
Chlor	28.06	28.11 pCt.

Die Ausbeute an reinem *p*-Chlortoluol betrug auf 10 und 10, dann 20 g *p*-Toluidin 5.15, 5.2 und 9.5 g.

Ausserdem wurden 2.5, 3 und 4.5 g in der Hauptsache bei 197° (uncorr.) kochendes *p*-Kresol erhalten.

 α -Chlornaphtalin.

Nach üblichem Verfahren wurden 10 g α -Naphtylamin diazotirt, dann mit überschüssiger 38 proc. Salzsäure (Totalmenge 200 ccm) versetzt.

Bei gewöhnlicher Temperatur war die Stickstoffentwicklung fast null; als nach 24 Stunden erwärmt wurde, trat eine lebhafte Reaction ein und entstand viel Oel, sowie zudem eine feste, harzartig aussehende Substanz.

Das Oel wurde mit Wasserdampf destillirt, wobei auch etwas krystallinische Substanz übergang, mit Natronlauge geschüttelt (Beseitigung von Naphtol), mit Aether isolirt und für sich destillirt.

Nahezu alles Oel kochte bei 247—248° (uncorr.), während das α -Chlornaphtalin nach Faust und Saame bei 250—252° sieden soll, und sprach auch der Chlorbefund für diese Substanz.

	Berechnet	Gefunden
Chlor	21.84	22.21 pCt.

Die Ausbeute an Chlornaphtalin betrug auf 10, 20, wieder 20 und 50 g α -Naphylamin 4.5, 8.6, 8.8 und 20 g.

Nebenbei wurden in den ersten drei Fällen 2.3, 5.5 und 5.6 g α -Naphtol (Schmelzpunkt 93°) erhalten. Ausserdem war auch indifferentes Harz entstanden.

β -Chlornaphtalin.

β -Naphtylamin wurde nach üblichem Verfahren (gleiche Mengenverhältnisse wie bei der isomeren α -Base) auf den ihm entsprechenden Chlorkohlenwasserstoff verarbeitet.

Hervorgehoben sei, dass das β -Diazonaphtalinchlorid beim Erwärmen weit energischer mit der überschüssigen Chlorwasserstoffsäure reagirt als die isomere α -Verbindung, so zwar, dass Stickstoff plötzlich und sehr stürmisch entweicht.

Unbedingt ist es vortheilhaft, das β -Diazochlorid erst nach längerem Stehen (etwa 48 Stunden) in salzsaurer Lösung zu erhitzen, weil sonst viel stärkere Harzbildung eintritt.

Bei Behandlung der Reaktionsmasse mit Wasserdampf ging ein im Kühlrohr zu einer röthlichen, krystallinischen Masse erstarrendes Oel über. Diese Masse wurde mit warmer Natronlauge geschüttelt (Entfernung von Naphtol), dann mit Wasserdampf destillirt. Jetzt erhielten wir einen vollständig weissen, festen, krystallinischen Körper.

Derselbe besass die Eigenschaften des β -Chlornaphtalins, schmolz bei 56.5° und siedete bei 251—252°, während Benzoësäure unter genau denselben Umständen bei 240° übergang.

Eine Chlorbestimmung bestätigte, dass das erwartete Naphtalin-derivat vorlag.

	Berechnet	Gefunden
Chlor	21.84	21.60 pCt.

Die Ausbeute an β -Chlornaphtalin auf 10, 20, wieder 20, dann 40 g β -Naphtylamin betrug 4.4, 10.8, 11 und 20 g.

Dazu kamen in den drei ersten Fällen, ausser harziger Substanz, noch 2.8, 3.2 und 7 g Naphtol.

β -Bromnaphthalin.

Um diese Verbindung zu erhalten, wurde β -Naphtylamin mit Wasser und Bromwasserstoffsäure vermischt, bei Eiskühlung diazotirt, hierauf weiter Bromwasserstoffsäure zugefügt, so dass die Gesamtmenge an 47 proc. Säure auf 10 g Base 100 ccm betrug.

Die Reaktionsmasse haben wir einige Stunden bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen, wobei nur ganz unbedeutende Gasentwicklung stattfand, dann erhitzt. Bald wurde die Zersetzung sehr lebhaft, aber doch nicht in gleichem Grade wie beim β -Diazonaphthalinchlorid, und schied sich ein rothbraunes Oel aufschwimmend aus.

Bei der Destillation mit Wasserdampf ging ein grau- bis röthlich-weisses Oel über, welches im Kühlrohr sofort erstarrte. Im Destillirkolben hinterblieb reichlich dunkles, viel Naphtol einschliessendes Harz.

Die destillierte Substanz wurde, nach Zusatz von überschüssiger Natronlauge, abermals mit Wasserdampf behandelt, wobei sie nun völlig weiss übergang.

Wie eine Brombestimmung bestätigte, war das erwartete Monobromnaphthalin entstanden.

	Berechnet	Gefunden
Brom	38.64	38.34 pCt.

Das β -Bromnaphthalin krystallisirt aus warmem Weingeist, worin es sich reichlich löst, in weissen, lebhaft glänzenden, dünnen Blättchen, welche, nahezu so wie Brunel¹⁾ angiebt, bei 58—59° schmelzen. Der Siedepunkt wurde zu 272° bis 272.5° befunden, während α -Bromnaphthalin unter völlig gleichen Umständen bei 270—271° destillierte. Charakteristisch ist der aromatische, übrigens auch etwas an Naphtalin erinnernde Geruch der Bromverbindung. Von Aether, Benzol, Chloroform wird sie sehr leicht gelöst.

Die Ausbeute an Bromnaphthalin auf 10 g β -Naphtylamin variierte, je nach der Zeitdauer von der Diazotirung an bis zum Erhitzen der Reaktionsmasse (6—24 Stunden) und nach der angewandten Bromwasserstoffmenge (100—160 ccm 48 proc. Säure), von 3—4 g. Längeres Stehen und vergrösserter Säureüberschuss erwiesen sich als förderlich.

Noch sei erwähnt, dass wir aus dem Benzidin das ihm entsprechende Dichlordiphenyl dargestellt haben.

Das Präparat besass alle Eigenschaften des schon bekannten *p*-Dichlordiphenyls (Schmelzpunkt übereinstimmend 148°), doch war die Ausbeute relativ gering; sie betrug etwa 20 pCt. vom Gewicht des Ausgangsmaterials.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 1179.

Weiter ist aus der salzsauren *m*-Amidobenzoësäure, nach dem üblichen Verfahren, *m*-Chlorbenzoësäure bereitet worden. Die Ausbeute liess jedoch zu wünschen übrig, während dagegen Gries, nach einer vor Kurzem erschienenen Mittheilung¹⁾, bei Anwendung des festen Sulfats obiger Amidosäure und von Salzsäure sehr gute Resultate erzielt hat.

Zusammenfassung.

Werden salzsaure, aromatische Amine in ihre Diazokohlenwasserstoffchloride verwandelt und diese mit stark überschüssiger Salzsäure erhitzt, so entstehen nicht blos, wie in Abwesenheit von überschüssiger Säure, Phenole, sondern zudem, und wie es scheint allgemein, auch die den Aminen entsprechenden Chlorkohlenwasserstoffe.

Die Diazobromderivate der Amine und concentrirte Bromwasserstoffsäure liefern unter sonst gleichen Umständen Bromkohlenwasserstoffe.

Nach solchem Verfahren wurden bezogen auf je 100 Theile Anilin, *o*- und *p*-Toluidin, α - und β -Naphthylamin im Durchschnitt erhalten: 53 Theile Chlor-, 60 Theile Brombenzol, 52 Theile *o*-Chlor-, 60 Theile *p*-Chlortoluol, 45 Theile α -Chlor-, 50 Theile β -Chlornaphthalin und 37 Theile β -Bromnaphthalin.

Universität Zürich. Laboratorium des Hrn. Prof. V. Merz.

385. R. Anschütz und Peter Meyer: Ueber Amido- und Oxyphenanthrenchinon.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 16. Juli.)

Die nachfolgende Arbeit wurde im Anschluss an die Versuche unternommen, die der eine von uns in Gemeinschaft mit Hrn. v. Siemienski²⁾ begann und die von Hrn. J. Strassburger³⁾ weiter geführt wurden. Die früher mit verschiedenen Reduktionsmitteln vergeblich versuchte Ueberführung des *p*-Mono- und des *p*-Dinitrophenanthrenchinons in die entsprechenden Amidoverbindungen gelang neuerdings unter Anwendung von Zinn und Salzsäure.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 961.

²⁾ Diese Berichte XIII, 1179.

³⁾ Diese Berichte XVI, 2346; XVII, 107.