

471. W. Hentschel: Ueber die Einwirkung von Chlorstickstoff auf Anilin, Methyl- und -Dimethyl-Anilin.

(Eingegangen am 5. November.)

Chlorstickstoff und Anilin wirken in Benzol-Lösung lebhaft, aber durchaus controllirbar auf einander ein. Lässt man eine 5—10-procentige Chlorstickstoff-Lösung in eine ebenso starke Anilin-Lösung tropfen, so findet ziemliche Erwärmung statt, und man beobachtet zunächst das Auftreten einer schmutzig-grünen, später rothbraunen Färbung. Gleichzeitig scheidet die Lösung Flocken von salzsaurem Anilin und Chlorammonium ab und erstarrt demzufolge zu einem schwerbeweglichen Brei. Setzt man noch mehr Chlorstickstoff zu, so verschwindet das salzsaure Anilin in einer mässigeren Reaction. Die Masse wird wieder dünnflüssig, und wenn man etwa 1 Molekül Chlorstickstoff auf 1 Molekül Anilin eingetragen hat, ist die Einwirkung in dem Augenblick beendet, wo eine deutlich wahrnehmbare Aufhellung des Flüssigkeitsgemisches stattgefunden hat. Dasselbe war vorher dunkelbraun und hat sich jetzt ziegelroth gefärbt.

Die Lösung erstarrt beim Verdunsten zu einem Krystallkuchen von gew. Trichloranilin. Schmp. 78°.

Analyse: Ber. für $C_6H_4NCl_3$.

Procente: Cl 54.2, N 7.20.

Gef. » » 53.3, » 7.45.

Der geschilderte Verlauf der Reaction lässt die Entstehung von Zwischenkörpern vermuthen. Man konnte an die Bildung von Diazamidobenzol denken. Es gelang mir aber weder dieses noch irgend ein anderes fassbares Zwischenproduct aus der Benzollösung abzuscheiden. Unterbricht man die Reaction in einer Zwischenphase, so gewinnt man beim Eintrocknen der Lösung nur einen an der Luft verharzenden Lack. Auch gab die Benzol-Lösung mit Phosgen keinen Diazobenzol-Harnstoff, was geschehen müsste, wenn sie Diazamidobenzol enthielte; endlich habe ich mich überzeugt, dass dieses Letztere zwar auf Chlorstickstoff reagirt, ohne aber glatt zu Trichloranilin zu führen.

Auch das Studium der Zersetzung, die das Zwischenproduct beim Kochen mit Wasser erfährt, führte zu keiner Einsicht in seine Natur.

Es bilden sich hierbei, neben einem überkochenden dunkelroth gefärbten Oel — mit Trichloranilin vermisches und deshalb nicht zum Erstarren zu bringendes Azobenzol — grosse Mengen eines schwarzen Farbstoffes, den ich auf Grund seines Verhaltens wie einiger analytischer Bestimmungen für ein stark verunreinigtes Anilinschwarz halten darf.

Ich ging hierbei von dem Einwirkungsproduct von 2 Molekülen Chlorstickstoff auf 1 Molekül Anilin aus. Den fraglichen Farbstoff habe ich, wie dies zur Reinigung von Anilinschwarz vorgeschrieben ist — in Anilin gelöst, ihn wieder mit Salzsäure gefällt und wiederholt mit salzsäurehaltigem Alkohol ausgekocht. Die bis zu constantem Gewicht über Schwefelsäure und Kalk getrocknete Substanz bildete ein stark hygroskopisches, blanschwarzes Pulver — ein Chlorhydrat, das einen für gleich zubereitetes Anilinschwarz etwa zutreffenden Chlorgehalt, aber wesentlich geringeren Stickstoffgehalt aufwies.

Das gleichzeitig entstandene Azobenzol liess sich von beigemengtem Trichloranilin nicht ohne weiteres trennen; die Identificirung und Trennung beider Körper gelang aber durch Ueberführung des Azobenzols in Benzidin¹⁾.

Analyse des Benzidin-Platindoppelsalzes: Ber. für $C_{12}H_{12}N_2 \cdot H_2PtCl_6$.
 Procente: Pt 32.71.
 Gef. » » 32.59.

Das Trichloranilin ist durch Krystallform und Schmelzpunkt nachgewiesen worden.

Auffällig erscheint, dass sämtliche bei der Einwirkung von Chlorstickstoff auf Anilin in erster Linie entstehenden Zwischenproducte, einschliesslich das ausgeschiedene Anilinchlorhydrat, unter dem Einflusse von überschüssigem Chlorstickstoff Trichloranilin liefern.

Auf Grund dieser Wahrnehmung habe ich noch besonders die Einwirkung von Chlorstickstoff auf salzsaures Anilin controllirt. 5 g zerriebenes salzsaures Anilin gaben mit 25 ccm einer 6-procentigen Chlorstickstoff-Lösung nach wenigen Minuten eine ziemlich lebhaft, aber rasch vorübergehende Reaction. Ohne bemerkbare Gasentwicklung oder Farbenreaction war das Anilinsalz in Trichloranilin übergeführt worden. Ich habe dasselbe durch den Schmelzpunkt einer alkoholischen Krystallisation identificirt.

Diese Beobachtung, die den Chlorstickstoff die Rolle eines Chlorüberträgers spielen lässt, veranlasste mich festzustellen, ob sich Anilinchlorhydrat nicht auch durch freies Chlor glatt in Trichloranilin überführen liesse, wobei dem Chlorwasserstoff eine bekannte Schutzwirkung zukäme.

Ich habe zur Entscheidung dieser Frage eine Auflösung von 5 g Anilin in 50 g Benzol mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt und in den entstandenen Krystallbrei überschüssiges Chlor eingeleitet. Ueberraschender Weise trat hierbei keine Verflüssigung ein, was doch unter Annahme der Bildung des leicht löslichen Trichloranilins zu

¹⁾ Uebrigens würde diese Trennung auf Grund der später beobachteten, weiter unten dargelegten, basischen Eigenschaften des Trichloranilins keine Schwierigkeiten bereiten.

erwarten war. Das Product (12 g) war in kaltem Benzol so gut wie unlöslich.

Bei näherem Zusehen stellte sich heraus, dass der in Krystallblättchen abgeschiedene Körper das Trichloranilin-Chlorhydrat bildete. Man erhält dieses in der That beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in eine Benzol-Lösung von gewöhnlichem Trichloranilin. Das in trockenem Zustande sublimirbare Salz ist indessen so unbeständig, dass es die Säure schon beim Erwärmen des vorerwähnten Krystallbreies aushaucht, während auf Zusatz von Wasser oder Alkohol natürlich augenblickliche Zersetzung eintritt. Dem gewöhnlichen Trichloranilin sind demnach, entgegen der üblichen Annahme, noch basische Eigenschaften zuzuschreiben.

Chlorstickstoff und Acetanilid wirken nur mässig und sehr allmählich auf einander ein. Bei öfterem Umschütteln löste sich Acetanilid in überschüssiger, 7.5-proc. Chlorstickstoff-Lösung auf, während sich die Lösung gleichzeitig unter Wärme-Entwicklung zu einem Krystallbrei eindickte. Ich habe den überschüssigen Chlorstickstoff mit Benzol-Antheilen durch einen Luftstrom verdunstet und den Rückstand mit Wasserdämpfen destillirt. Es gingen Spuren eines in Nadeln erstarrenden Oeles über — wahrscheinlich von einem Anilingehalt des Acetanilids herrührendes Trichloranilin — während sich der Rückstand bis auf einen kleinen Rest in viel kochendem Wasser löste. Die Lösung schied beim Erkalten prismatische Krystalle vom Schmp. 174° aus.

Analyse: Ber. für C_8H_5NOCl .

Procente: Cl 20.94.

Gef. » » 20.88.

Der Schmelzpunkt von *p*-Chloracetanilid wird von Beilstein und Kurbatoff zu 172.5° angegeben.

Dasselbe Product von dem gleichen Schmelzpunkt erhielt ich bei der Einwirkung von Chlorstickstoff-Benzollösung auf festes Acetanilid-Natrium.

Auch auf Carbanilid wirkt Chlorstickstoff in wenig lebhafter Weise ein.

Chlorstickstoff und Methylanilin: Spuren von Chlorstickstoff färben eine Benzol-Lösung von Methylanilin blaugrün, weitere Mengen bilden eine trübe olivengrüne Lösung. In der Folge scheidet sich schon in mässig concentrirter, 5-procentiger Lösung eine blaugrüne Farbbase in Form eines dichten Lackes aus, welcher der weiteren Einwirkung von Chlorstickstoff nur sehr allmählich zugänglich ist. Operirt man in ganz verdünnter, 1—2-proc. Lösung, so erhält man als Endproduct eine gelbrothe Lösung, die neben Salmiak nur wenig dunkle Flocken ausgeschieden hat. Dieselbe hinterlässt beim Ein-

dampfen ein gefärbtes, mit Wasserdämpfen flüchtiges Oel. Man erhält dieses ganz glatt auch in concentrirteren Lösungen und in diesem Falle in wesentlich eleganterem Verlauf, wenn man die Lösung des Methylanilins vor dem Hinzufügen des Chlorstickstoffs mit trockenem Salzsäuregas sättigt. Die 10-proc. Lösung erstarrt hierbei zu einem Krystallbrei von Hydrochlorid. Giebt man jetzt 10-proc. Chlorstickstoff-Lösung hinzu, so tritt keinerlei Farben-Wechsel mehr ein, und es scheiden sich reinweisse Salzmassen aus, die aus einem Gemisch von Salmiak mit dem salzsauren Salz der oben erwähnten öligen Base bestehen. Die Reaction ist beendet, wenn man auf 1 Mol. Methylanilin reichlich 1 Mol. Chlorstickstoff eingetragen hat.

Weitere Mengen des letzteren zeigen keine sichtliche Wirkungen. Da sich aber neben dem ausgeschiedenen Salz noch gewisse Mengen des basischen Körpers in Lösung befinden, hat man neuerdings Chlorwasserstoff einzuleiten, wodurch sich die Menge des ausgeschiedenen Körpers noch reichlich vermehrt. Die filtrirte Lösung giebt bei vorsichtigem Verdunsten eine zweite krystallinische Abscheidung, die sich nach gehöriger Reinigung als das später zu beschreibende Einwirkungs-Product von Chlorstickstoff auf Dimethylanilin zu erkennen gab; da von jenem nur verschwindend kleine Mengen gebildet waren, wird man diese Nebenreaction auf geringe Mengen secundärer Base zurückführen können, die dem käuflichen Methylanilin beigemischt war.

Der basische Körper wird aus der mit Benzol gewaschenen salzsauren Verbindung gewonnen, indem man mit Wasserdämpfen destillirt. Das ölige Product zeigt auffallende Ueberkältungs-Erscheinungen; ist es einmal fest, so ist es durch Verimpfen leicht zum Krystallisiren zu bringen. Zur Reinigung habe ich dasselbe in 10-procentiger Salzsäure gelöst, und die filtrirte Lösung nochmals mit Wasserdämpfen destillirt. Das trockne Oel siedet ganz ohne Zersetzung bei 256° (uncorr.); Schmelzpunkt 28.5° .

Das salzsaure Salz krystallisirt in schief abgestutzten Prismen. Dasselbe kann leicht in grossen Einzelkrystallen gezüchtet werden. Ueber 100° erweicht es und bildet bei höherer Temperatur ein glänzendes Sublimat. Das Platindoppelsalz bildet grosse, honiggelbe, derbe Krystalle. Beide Salze zersetzen sich beim Uebergiessen mit Wasser unter Abscheidung der freien Base, sind aber gegen Alkohol beständig.

Analyse: Ber. für $C_7H_6NCl_3$.

Procente: C 39.91, H 2.85, Cl 50.59, N 6.65.
Gef. » » 39.65, » 2.92, » 50.59, » 6.85.

Analyse: Ber. für $(C_7H_6NCl_3 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$.

Procente: Pt 23.38.
Gef. » » 23.50.

Man hat es also mit dem noch unbekanntem Trichlormethylanilin zu thun, das in seinem Verhalten an das von La Coste und Bode-
wig¹⁾ beschriebene *m*-Chlormethylanilin erinnert.

Ich habe mich in der Folge überzeugt, dass sich diese Chlorirung des Methylanilins mit genau demselben Erfolg auch durch freies Chlor bewirken lässt. Das Trichlormethylanilin-Chlorhydrat scheidet sich beim Einleiten von Chlor in das in Benzol suspendirte Methylanilin-Chlorhydrat in einer der berechneten etwa entsprechenden Menge als blendend weisses Krystallpulver ab.

Ich habe die Base in der früher beschriebenen Weise isolirt und mich von ihrer Uebereinstimmung mit dem durch Chlorstickstoff gewonnenen Product überzeugt. Sie zeigte auch jetzt die schon früher beobachteten Ueberkältungs-Erscheinungen.

Ich bemerke bei dieser Gelegenheit, dass es mir durch Oxydation des Trichlormethylanilins gelungen ist, dasselbe in Trichloranilin überzuführen und dass das Product mit dem gewöhnlichen Trichloranilin, Schmelzpunkt 78°, identisch war.

Analyse: Ber. für $C_6H_4NCl_3$.

Procente: Cl 54.2.

Gef. » » 53.6.

Die Oxydation gelang am besten unter Anwendung des salzsauren Salzes und Chromsäurelösung. Wendet man grössere Mengen von letzterer an, so bildet sich der Azokörper, beim Operiren in der Wärme die Azoxyverbindung, wohlcharakterisirte Substanzen, von denen die erstere in dicken rubinrothen Prismen, die letztere in fleischfarbigen Nadeln krystallisirt.

Näheres Eingehen auf diese Körper erübrigt sich hier.

Ich erwähnte schon, dass die Einwirkung von Chlorstickstoff auf freies Methylanilin durch das Ausfallen eines Harzes gestört werde, wenigstens in den Fällen, wo man mit einigermaassen concentrirten Lösungen operirt. Der ausfallende Körper ist soviel man sehen kann, das erste Product der Einwirkung von Chlorstickstoff auf Methylanilin. Es ist die Leuko-Verbindung eines in seinen Salzen blaugrünen Farbstoffes von wenig fassbaren Eigenschaften. Auch die Farbbase ist von öligem Beschaffenheit.

Ich habe mich auf die Darstellung des cyanwasserstoffsäuren Salzes beschränkt. Man erhält es in Form hellgrüner, in der Masse grauschwarzer Flocken durch Auflösen des mehrfach erwähnten Harzes in verdünnter Salzsäure und Oxydiren mit Ferricyankalium.

¹⁾ Diese Berichte 18, 430.

Chlorstickstoff und Dimethylanilin.

Ich übergehe den in erster Linie hier auftretenden Farbstoff, sowie die sich in der Folge bildenden Chlorproducte bis auf das bei Anwendung von überschüssigem Chlorstickstoff entstehende Endproduct, wobei ich vorausschicke, dass dasselbe dem Chlorstickstoff eigen ist — sich trotz wiederholten Suchens nicht aus Dimethylanilin und Chlor darstellen liess.

Zum Unterschiede gegen Methylanilin lässt sich Dimethylanilin auch in concentrirterer Lösung mit Chlorstickstoff in Wechselwirkung bringen. Glatter verläuft der Process aber auch hier bei Verwendung des salzsauren Salzes, welches sich beim Stehen einer concentrirten Benzollösung als Krystallkuchen ausscheidet.

Will man freies Dimethylanilin verwenden, so muss man sich auch hier auf vorübergehende Ausscheidung eines (flockigen) Farbstoffes gefasst machen. Man trägt so lange von der Chlorstickstofflösung unter Wasserkühlung ein, bis auch beim Stehen der filtrirten Flüssigkeit nach Zusatz von Chlorstickstoff keine weitere Aufhellung und Salzbildung mehr stattfindet. Man befreit die gewonnene Lösung mittels Wasser von Salmiak und Resten des Farbsalzes. Die filtrirte Benzollösung enthält einen leicht zur Krystallisation zu bringenden, einheitlichen Körper, der indessen keine Temperaturerhöhung verträgt, weshalb das Lösungsmittel im Vacuum abdestillirt werden muss, wenn man es nicht vorzieht, die Flüssigkeit in einer flachen Schale dem Eintrocknen zu überlassen; der Rückstand erstarrt in beiden Fällen in plattenförmigen Krystallen. Zur Reinigung wird der Körper in Petroläther aufgenommen, wobei sich, wenn wesentliche Temperaturerhöhung vermieden worden ist, nur Spuren eines schwarzen Harzes der Auflösung entziehen, im anderen Falle ein zähes Pech zurückbleibt. Die petrolätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten eine schöne, nach dem Waschen mit Alkohol tadellos weisse Krystallisation, die man zur Noth unter vorsichtigem und möglichst kurzem Erwärmen aus Alkohol umkrystallisiren kann. Die Krystalle schmelzen nicht sonderlich scharf bei 116° , zersetzen sich aber schon bei wenig höherer Temperatur unter Gasentwicklung.

Beim Kochen der alkoholischen Lösung erfolgt eine glatte Spaltung des Körpers unter Abscheidung von Alkylamin, während die Benzollösung, wie aus dem Gesagten hervorgeht, hierbei verharzt. Unter diesen Umständen musste die Substanz noch weiter gereinigt werden, ehe dieselbe analysenfähig war.

Das Product ist nochmals in kaltem Petroläther gelöst, die filtrirte Lösung mit Alkohol verdünnt und im Vacuum der Selbstverdunstung überlassen worden.

So erhielt ich derbe, halbdurchsichtige Krystallmassen von dem Schmp. 117° .

Analyse: Ber. für $C_{24}H_{11}N_2Cl_9$.

Procente: C 28.76, H 1.09, Cl 67.35, N 2.79.

Gef. » » 28.67, » 1.56, » 67.39, » 2.96.

Der Körper ist in Wasser unlöslich, wie schon angedeutet, ziemlich leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln; er ist in der Kälte indifferent gegen verdünnte Säuren und Alkalien. Bei seiner trocknen Zersetzung entwickelt er einen Strom von Salzsäure, bei Verwendung einer grösseren, mehrere Gramme überschreitenden Menge kommt es zu einem stürmischen, zur Verharzung führenden Process, den man durch Kühlen mässigt, um zu einer wasserklaren Schmelze zu gelangen. Es werden, wie ich mich durch Titriren der aufgefangenen Salzsäure überzeugt habe, 18 pCt. von der verwendeten Substanz in Form von Chlorwasserstoff abgespalten, was unter Bezugnahme auf das eben gegebene Molekulargewicht des Körpers (1001.5) 5 Mol. Chlorwasserstoff entspricht.

Reducirt man die oben abgeleitete Formel entsprechend, so gelangt man zu $C_{24}H_6N_2Cl_{14}$ und $C_{24}H_{20}N_2$, Tetraphenylhydrazin, als dessen Derivat ich das oben geschilderte bemerkenswerthe Product anzusehen geneigt bin. Ich gedenke in der Folge auf dasselbe zurückzukommen.

Privat-Laboratorium Seiffendorf, Kr. Freystadt.

472. R. Anschütz und J. Drugman: Darstellung von Dicarbonestersäuren.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 11. November.)

Vor etwas über Jahresfrist veröffentlichte Herr Emil Fischer in Gemeinschaft mit Hrn. A. Speier Beobachtungen¹⁾ über die Darstellung von Carbonsäureestern mittels verdünnter alkoholischer Lösungen von Mineralsäuren. Sie zeigten, dass z. B. überraschend kleine Mengen von Salzsäure genügen, um in der Wärme eine weitgehende Esterbildung herbeizuführen. In ihrer Abhandlung findet sich folgende Bemerkung: »Ferner haben Anschütz und Pictet den neutralen Weinsäureester durch Einleiten von Salzsäure in die alkoholische Lösung dargestellt, aber ihr Verfahren ist umständlicher und nicht ergiebiger als das unsrige.«

Bei der Esterification mittels Alkohols und Salzsäure handelt es sich erstens um die Esterbildung und zweitens um die Herausarbeitung des entstandenen Esters, um die Estergewinnung.

¹⁾ Diese Berichte 28, 3252.

²⁾ Diese Berichte 13, 1175.