

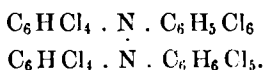
Einen analogen Verlauf nimmt die Reaction bei Anwendung anderer Diazoniumsalze.

Eine spätere Untersuchung wird die Charakteristik dieser Körper zu vervollständigen suchen; auch beabsichtige ich, das Studium der Oxyamide fortzusetzen.

42. W. Hentschel: Ueber das Endproduct der Einwirkung von Chlorstickstoff auf Dimethylanilin.

(Eingeg. am 7. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marekwald.)

Bei der Einwirkung von überschüssigem Chlorstickstoff auf Dimethylanilin¹⁾, beide in Benzol-Lösung, hatte ich einen indifferenten wohlkrystallisirenden Körper erhalten, dessen Schmp. bei 117° lag und der beim Erhitzen seiner Schmelze auf 125° 5 Mol. Chlorwasserstoff abspaltete. Die analytischen Befunde deuteten auf einen Körper $C_{24}H_{11}Cl_{19}N_2$ (genauer $C_{24}H_{13}Cl_{19}N_2$), derselbe musste 4 Benzol-Reste enthalten, und es lag nahe, ihn von einem Tetraphenylhydrazin abzuleiten. Ich bin bei etwas genauerem Studium dieses immerhin bemerkenswerthen Productes bei dieser Meinung stehen geblieben und zu der folgenden Constitution gelangt:



Nach derselben haben zwei Benzolreste Chlor addirt, während zwei andere je vier Chloratome substituirt enthalten. Der Zerfall der Substanz beim Erhitzen ist durch den Umstand erklärt, dass Benzolhexachlorid bei der Destillation (Sdp. 288°) in Chlorwasserstoff und Trichlorbenzol zerfällt, der wesentlich leichtere Zerfall der vorliegenden Verbindung kann unter diesen Umständen nicht Wunder nehmen. Ich habe mich übrigens vergeblich bemüht, die bei dieser Zersetzung entstehenden Producte zu isoliren. Beim Erhitzen grösserer Mengen tritt eine überaus heftige Reaction ein, wobei theilweise Verharzung des Rückstandes erfolgte. Ziemlich glatte Zersetzungen finden indessen beim Kochen verschiedener Auflösungen des Körpers statt. Ehe ich aber darauf eingehe, habe ich noch Mehreres in Betreff seiner Darstellung zu erwähnen.

Es muss berücksichtigt werden, dass sich die Einwirkung von Chlorstickstoff auf Dimethylanilin, so lebhaft dieselbe Anfangs ist, doch gegen Ende der Reaction sehr verzögert. Deshalb ist es zweckmässig, den Chlorstickstoff im Ueberschuss anzuwenden und das Ge-

¹⁾ Diese Berichte 30, 2643.

misch einige Zeit bei Seite zu stellen. Auf die Mitwirkung des Sonnenlichtes glaubte ich im Hinblick auf die mögliche Bildung von Benzolhexachlorid verzichten zu sollen.

Verfährt man bei der Darstellung des Körpers zu eilig oder reicht die Menge des Chlorstickstoffs nicht aus, so scheidet sich das Condensationsproduct beim Verdunsten des Lösungsmittels erst allmählich aus einem zurückbleibenden dicken Oele aus, während das sofortige freiwillige Erstarren des Rückstandes als Zeichen der Beendigung der Reaction anzusehen ist. Das zwischenher gebildete Oel scheint (ebenso, wie das Einwirkungsproduct von freiem Chlor auf Dimethylanilin) Trichlormonomethylanilin zu sein, woraus man schliessen müsste, dass bereits mit der beginnenden Chlorirung des Dimethylanilins ein Methyl aus dem letzteren ausgeschaltet wird, und dass das aus Chlorstickstoff und Dimethylanilin entstehende Condensationsproduct unter Zutritt von Benzol bei gleichzeitiger Addition von Chlor zu Stande kommt. Ich bemerke aber, dass ich bei dem wiederholten Darstellen der Substanz keinen Stickstoff habe frei werden sehen und dass auch die Ausbeuten nicht nothwendig auf die Aufnahme von Benzol in den Bestand des Condensationsproductes hinwiesen.

Mit Hinblick auf das Gesagte habe ich mein Condensationsproduct in der Folge so dargestellt, dass ich eine 30-procentige Dimethylanilin-Benzol-Lösung zuerst mit Chlorwasserstoff, dann mit Chlor sättigte und endlich mit überschüssigem Chlorstickstoff mehrere Stunden im Dunkeln aufbewahrte.

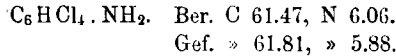
Der hierdurch gebildete Krystallbrei wurde durch Schütteln mit Wasser von den ausgeschiedenen Ammonium-Verbindungen befreit und die von der wässrigen Schicht getrennte Benzol-Lösung durch Stehen an der Luft eingetrocknet. Der krystallinische Rückstand ist durch Zerreiben und wiederholtes Auswaschen mit kaltem Alkohol gereinigt worden. Man erhielt dabei ohne Weiteres ein weisses krystallinisches Pulver vom Schmp. 116°. Durch Umkrystallisiren aus Petroläther-Alkohol erhöhte sich dieser, wie schon früher beobachtet wurde, auf 117°.

Verhalten des Productes gegen alkoholische Natrium-Lösung.

Beim Zusammengiessen der alkoholischen Lösungen findet ein heftiges Aufkochen statt, und es scheidet sich viel Kochsalz ab. Hat man etwa 11—12 Atome Natrium auf 1 Mol. Substanz verwendet, so nimmt die Lösung eine alkalische Reaction an. Durch Wasser wird ein bald erstarrendes dunkles Oel aus der alkalischen Flüssigkeit abgeschieden. Wurde das Product einige Zeit mit alkoholischer Kalilauge gekocht, so schied die dunkelgefärbte alkalische Lösung auf Zusatz von Wasser schwachgefärbte, feinkrystallinische, mit Wasser-

dämpfen flüchtige Massen aus, die sich aus Petroläther unter Zuhilfenahme von etwas Thierkohle in einen blendend weissen Nadelfilz vom Schmp. $88-89^{\circ}$ umwandeln liessen.

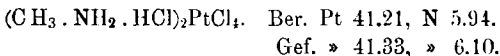
Der Schmelzpunkt dieser Substanz ist durch weiteres Umkrystallisiren nicht beeinflusst worden.



Es liegt sonach Tetrachloranilin vor, das mit dem von Beilstein und Kurbatow beschriebenen, unsymmetrischen vom Schmelzpunkt 88° identisch sein muss ($\text{NH}_2 : \text{Cl}_4 = 1 : 2 : 3 : 4 : 6$).

Die vorerwähnte alkalische Lösung schied auf Zusatz von Salzsäure ein Harz ab, aus dem sich durch Wasserdämpfe eine kleine Menge gechlorter Phenole austreiben liess. Der Umstand, dass die im Destillat erhaltene Emulsion erst nach längerer Zeit zu einem Netz feiner Nadeln erstarrte, liess mich auf ein Gemisch mehrerer Producte, vermuthlich Di- und Tri-Chlorphenol, schliessen. Dasselbe war löslich in kohlensaurem Natron. Ich habe mich durch einen besonderen Versuch überzeugt, dass das Tetrachloranilin beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge kein Phenol bildet.

Ganz anders verlief die Zersetzung des Condensationsproductes bei mehrstündigem Kochen mit absolutem Alkohol. Eine nahezu wasserhelle, 20-procentige, alkoholische Lösung hatte nach 5-stündigem Kochen eine kirschrothe Farbe angenommen und schied beim Stehen grosse, das ganze Kochgefäss durchsetzende Krystallschollen aus. Die auf ein Drittel eingeeengte Lösung erstarrte beim Erkalten zu einem Brei feiner quadratischer Blättchen, die sich beim Waschen mit absolutem Alkohol entfärben und über Schwefelsäure trocknen liessen, während sie in Wasser und schon beim Stehen an der Luft zerfliessen. Die wässrige Lösung liefert mit fixem Alkali eine flüchtige Base, das trockne salzsaure Salz ist unlöslich in Chloroform, das Platindoppelsalz bildet goldgelbe hexagonale Blättchen, die aus verdünntem Alkohol ohne Zersetzung umzukrystallisiren sind.



Hiernach und dem oben charakterisirten Verhalten zufolge hat man es in dem Spaltungsproduct mit Methylaminchlorhydrat zu thun. Aus der alkoholischen Lösung erhielt ich ein Gemisch indifferenten Oele und sodalöslicher phenolartiger Körper, von denen ich nur die letzteren genauer in's Auge gefasst habe. Es gelang mir aus denselben durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Petroläther eine Substanz vom Schmp. 66° darzustellen, deren Chlorgehalt auf Trichlorphenol hindeutete. Schmelzpunkt des gewöhnlichen Trichlorphenols ($\text{OH} : \text{Cl}_3 : 1 : 2 : 4 : 6 = 67-68^{\circ}$).

Endlich habe ich noch versucht, das problematische Condensationsproduct mit nascirendem Wasserstoff zu spalten; und ich bin hierbei in überraschender Weise zu Trichlormethylanilin gelangt und zwar in einem äusserst glatten Process.

Ich habe 20 g des Condensationsproductes mit 50 g Eisessig übergossen und die Mischung unter oftmaligem Umschütteln so langsam mit kleinen Mengen Zinkstaub versetzt, dass die Flüssigkeit niemals über Blutwärme kam. In der Hitze zersetzt sich die Eisessig-Lösung des Condensationsproductes ebenso wie die Benzollösung unter Verharzung. Nachdem etwa 9 g entsprechend 7 Atomen Zink in Lösung gegangen waren, war auch die in kaltem Eisessig schwerlösliche Substanz aufgezehrt worden, die Reaction war damit beendet.

Nach kurzem Verweilen auf dem Wasserbade wurde die Lösung in viel Wasser gegossen, wobei sich reichliche Mengen eines hellen Oeles abschieden. Dasselbe ist in Petroläther aufgenommen und mit Soda-Lösung, später mit Wasser durchgeschüttelt worden. Aus der filtrirten Lösung habe ich mittels trocknen Chlorwasserstoffes 9 g Chlorhydrat des Trichlormethylanilins vom Sdp. 260° erhalten.

Analyse der freien Base:

$C_6H_2Cl_3 \cdot NH \cdot CH_3$. Ber. Cl 50.68, N 6.87.
Gef. » 50.59, » 6.65.

Ich habe die Substanz noch weiter nach ihrem Verhalten gegen Wasserdämpfe, wässrige Salzsäure und Platinchlorid mit dem aus Methylanilin gewonnenen Trichlorsubstitutionsproducte verglichen und mich von der völligen Gleichheit beider Substanzen überzeugt.

Auch dieser Reaction dürfte die leichte Reductionsfähigkeit des Benzolhexachlorids zu Benzol zu Grunde liegen. Es bleibt auffällig, dass die Kettung der Benzol-Reste mit dem Anilin so fest ist, dass die Reduction zu einer Sprengung der hydrogenisirten Benzolkerne führt — zweifellos unter gleichzeitiger Bildung eines Kohlenwasserstoffes aus der Fettreihe, vielleicht Pentamethylen, den ich indessen bei dem nur einmal durchgeführten Process übersehen habe.

Privat-Laboratorium Seiffersdorf, Kr. Freystadt.