

Sehr leicht löslich in Benzol, Eisessig, Essigsäureäthylester, Aceton, Chloroform und Ligroin, leicht löslich in Alkohol und Äther.

0.2650 g Sbst.: 0.4591 g CO₂, 0.0794 g H₂O. — 0.3288 g Sbst.: 0.5681 g CO₂, 0.0970 g H₂O. — 0.1410 g Sbst.: 0.1482 g AgBr. — 0.2040 g Sbst.: 0.2154 AgBr.

C₁₄H₁₀OBr₂. Ber. C 47.5, H 2.8, Br 45.2.
Gef. » 47.2, 47.1, » 3.4, 3.3, » 44.7, 44.9.

Dibromdesoxybenzoin ließ sich weder in ein Oxim, noch ein Phenylhydrazon, noch ein Semicarbazon überführen, auch gab es keine Acetylverbindung.

Kiel, Chemisches Universitätslaboratorium.

284. A. v. Korczyński: Über Addition von Chlorwasserstoff bei tiefer Temperatur an substituierte Aniline.

[Vorgelegt der Akademie der Wissenschaften in Krakau.]

(Eingegangen am 10. Juni 1910.)

In einer vorläufigen Mitteilung¹⁾ wurde auf Grund bekannter Beobachtungen, daß manche Amine und Amidosäuren sogar bei ca. 100° beständige Polyhydrohalogenide liefern, die Frage aufgeworfen, ob man in derartigen Verbindungen mehrwertigen Stickstoff annehmen

R.NH₂,
oder sie etwa folgendermaßen deuten soll: $\begin{matrix} \vdots \\ [HCl]_n \end{matrix}$, wobei Chlorwasserstoff polymer vorliegen würde.

Einige Zeit darauf versuchten Kaufler und Kunz²⁾ die Frage nach der Konstitution jener Additionsverbindungen zu lösen. Die Momente, welche auch uns zwangen, einen Komplex [HCl]_n in Erwägung zu ziehen, sprechen nach Kaufler und Kunz entschieden für die Formel R₃N . . . [HCl]_n. Einen Beweis für die Richtigkeit dieser Formel erblicken die genannten Forscher darin, daß *p*-Nitrosodimethylanilin, eine grüne Base, sowohl in Form des normalen Hydrochlorids wie des Dihydrochlorids gelb ist; wäre bei der Bildung der letzteren Additionsverbindung ein nochmaliger Valenzwechsel eingetreten, so wäre ein zweiter Farbumschlag zu erwarten.

Die aus der Beständigkeit der Hydrohalogenide abgeleitete Annahme von Kaufler und Kunz, daß im zweiten Komplex der Ver-

¹⁾ Diese Berichte **41**, 4379 [1908].

²⁾ Diese Berichte **42**, 385, 2482 [1909].

bindung $[R_3NH][Cl_2H]$ das Halogenatom als Zentralatom zu betrachten ist, wäre vielleicht an umfangreicherem Material zu prüfen. Bei manchen Aminen — die dabei allerdings noch eine Azogruppe enthalten — scheint die Beständigkeit der Polyhydrohalogenide mit steigendem Atomgewicht des Halogens zu steigen¹⁾, umgekehrt wie bei den von Kaufler und Kunz untersuchten Verbindungen.

Aus bekannten Gründen zogen wir die Formel $R_3N \dots [HCl]_n$ in Erwägung, ohne jedoch zu erwarten, daß sich für die Richtigkeit dieser Formulierung leicht Beweise finden sollten. Wir können es auch nicht als Beweis dafür betrachten, wenn ein Polyhydrohalogenid dieselbe Farbe wie das normale Hydrohalogenid aufweist. Demzufolge müßten wir im entgegengesetzten Falle annehmen, daß ein Valenzwechsel tatsächlich eingetreten ist. Nun fanden wir aber, daß das gelbe saure Sulfat des *p*-Nitroso-dimethylanilins bei -75° noch 6 Moleküle Chlorwasserstoff addiert und dabei farblos wird. Das farblose Naphthochinolin absorbiert 5 Moleküle Chlorwasserstoff, das strohgelbe saure Sulfat liefert bei denselben Arbeitsbedingungen (-75°) ein Trishydrochlorid, wobei es farblos wird. Das Verschwinden der Farbe wird erst durch Absorption hervorgerufen und ist nicht etwa ausschließlich der Wirkung der tiefen Temperatur zuzuschreiben.

Ein prinzipieller Unterschied zwischen der Addition bei 0° und -75° kann nicht erblickt werden: Dimethylanilin liefert ein Bis-hydrochlorid bei 0° , *p*-Toluidin ein solches erst bei -75° . Wie sollen also die erhaltenen Additionsverbindungen gedeutet werden? Soll hier die mit Hilfe neuer Hypothesen erweiterte Valenzlehre Klarheit schaffen, so müssen wir entweder annehmen, daß sich Komplexe wie $\left[\begin{array}{c} H_2SO_4 \\ (HCl)_n \end{array} \right]$ bilden können, was doch ziemlich unwahrscheinlich ist, oder daß das Stickstoffatom mehrere Säuremoleküle um sich gruppieren kann, mit anderen Worten, daß das Stickstoffatom eine höhere Koordinationszahl als 4 aufweist.

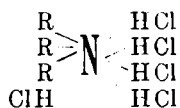
Bei der Addition verschiedener Säuremoleküle begegnet man Anzeichen einer Regelmäßigkeit; addiert eine Base n Moleküle Chlorwasserstoff, so scheint ihr saures Sulfat nur $n-2$ Chlorwasserstoffmoleküle binden zu können.

Die maximale Zahl der HCl-Moleküle, welche die von uns untersuchten Basen zu binden imstande waren, beträgt 5. Eine Ausnahme bildet *p*-Nitroso-dimethylanilin mit 8 Molekülen HCl; da aber Anilin 3 HCl, *p*-Nitroso-anilin 6 HCl bindet, ist hier die Addition auch beim Sauerstoffatom der Nitrosogruppe anzunehmen.

¹⁾ Logothetis, Zur Kenntnis der Azo- und Amidoazokörper, Halle 1904.

Die maximale Zahl von 5 HCl-Molekülen könnte nach unserer Ansicht für die Koordinationszahl 8 stimmen. Werner¹⁾ gibt Fälle an, wo bei manchen Elementen die Koordinationszahl 6 überschritten wird; einige Fälle findet man in den Studien von W. Peters²⁾, wo aber diese Erscheinung etwas anders erklärt wird.

Die Verbindungen mit 5 HCl-Molekülen könnte man also als koordinativ gesättigt im Sinn der Formel



betrachten.

Ebenso könnte man die bei tiefer Temperatur von Archibald und McIntosh³⁾ erhaltenen Verbindungen von Chlorwasserstoff mit sauerstoffhaltigen Körpern deuten. Man könnte z. B. annehmen, daß in der Verbindung $\text{C}_2\text{H}_6\text{O} \cdot 5\text{HCl}$ der Sauerstoff 2 Haupt- und 5 Nebenvalenzen betätigt. Da man so viele »Molekularverbindungen« atomistisch zu deuten angefangen hat, liegt kein Grund vor, diesen Standpunkt nur für die bei Zimmertemperatur erhaltenen Verbindungen gelten zu lassen.

Die in einer Verbindungsreihe nachgewiesene Analogie zwischen den Resultaten der Addition von Chlorwasserstoff an Basen und der Addition von Ammoniak an Phenole⁴⁾ wurde weiter studiert. Eine Gesetzmäßigkeit ist nicht zu leugnen, doch ist sie nicht so ausgesprochen, wie auf dem Gebiet der anormalen Ammoniumsalze.

Monohalogen-aniline addieren zwei Moleküle HCl; der Eintritt des zweiten Halogens kann bei Disubstitution in der Stellung *ortho-para* eine Steigerung der Additionsfähigkeit hervorrufen. Tri- und Pentahalogen substitution hebt beim Anilin die Additionsfähigkeit nicht auf.

Der Eintritt einer zweiten Nitrogruppe in das Molekül des Nitroanilins ruft dieselben Erscheinungen hervor, wie sie der Eintritt eines zweiten Halogenatoms in das Molekül des Halogenanilins hervorrufen kann. Die Diorthosubstitution beeinflußt die Addition ungünstiger,

¹⁾ Neuere Anschauungen auf d. Gebiet d. anorgan. Chem., II. Aufl., S. 55.

²⁾ Diese Berichte **41**, 3175 [1908]; **42**, 4826 [1909].

³⁾ Chem. Zentralbl. **1904**, II, 300.

⁴⁾ Anz. der Krak. Akad. d. Wiss. **1908**, Juli, **1909**, April; Journ. chim. phys. **7**, 575 [1909].

als die 2.4- oder 3.5-Stellung der Nitrogruppen. Trinitranilin reagiert nicht mit Chlorwasserstoff.

Der Eintritt eines dritten, ungleichartigen, negativen Substituenten kann sowohl eine Steigerung, wie eine Verminderung der Additionsfähigkeit beim Dinitro- oder Dihalogenanilin hervorrufen.

Die Ausführung der Versuche geschah nach der bereits beschriebenen Methode. Angesichts der Schwierigkeiten, auf welche eine exakte Ausführung der Analysen unter den gegebenen Bedingungen stößt, ist die Fehlergrenze bis ca. 1 % gewiß nicht zu hoch bemessen. Als Kältgemisch diente Äther-Kohlensäure.

Die bei -75° erhaltenen Verbindungen waren in folgender Weise zusammengesetzt:

Anilin 3HCl. — *p*-Toluidin 2HCl. — Diphenylamin 3HCl. — *o*-Chloranilin¹⁾ 2HCl. — *m*-Chloranilin¹⁾ 2HCl. — *p*-Chloranilin 2HCl. — *o*-Bromanilin¹⁾ 2HCl. — *m*-Bromanilin¹⁾ 2HCl. — *p*-Bromanilin 2HCl. — *p*-Jodanilin¹⁾ 2HCl. — 2.4-Dichloranilin 2 $\frac{1}{2}$ HCl. — 3.5-Dichloranilin 2HCl. — 3.5-Dibromanilin 2HCl. — Dibrom-*o*-toluidin 2 $\frac{1}{2}$ HCl. — Dibrom-*p*-toluidin 2HCl. — Trichloranilin 2 $\frac{1}{2}$ HCl. — 3.5-Dichlor-2.4.6-tribromanilin 2HCl. — 2.4-Dinitroanilin 4HCl. — 3.5-Dinitroanilin 4HCl. — 2.6-Dinitroanilin 3 $\frac{1}{2}$ HCl. — Trinitranilin bindet HCl nicht. — 2-Nitro-4.6-dibromanilin 4HCl. — 2-Nitro-4.6-dichloranilin 3HCl. — 4-Nitro-2.6-dichloranilin 3HCl. — 4-Nitro-2.6-dibromanilin 3HCl. — 2.4-Dinitro-6-bromanilin HCl. — 2.6-Dinitro-4-bromanilin 2HCl. — *p*-Nitro-dimethylanilin 3HCl. — *m*-Nitro-dimethylanilin 5HCl. — Harnstoff 2HCl. — Sulfoharnstoff 2HCl. — (*o*-, *m*-, *p*-)Amidobenzoessäure 3HCl. — *p*-Nitrosoanilin 6HCl. — *p*-Nitroso-dimethylanilin 8HCl.

Saures Sulfat des *p*-Nitroso-dimethylanilins.

Dieses Salz addiert bei -75° sechs Moleküle Chlorwasserstoff und zwar:

0.0817 g Subst. absorbierten 44.2 ccm = 0.0720 g HCl²⁾.

$C_8H_{12}N_2SO_5 \cdot 6HCl$. Ber. HCl 46.8. Gef. HCl 46.8.

Das erhaltene Produkt ist farblos. Um den Einwand zu entkräften, daß es sich hier um Addition an eine an der Sulfatbildung nicht beteiligte Gruppe, also ausschließlich die Nitrosogruppe, handelt, habe ich Chlorwasserstoff auch an andere Sulfate addiert, welche solche Gruppen nicht enthalten.

¹⁾ Die Substanz wurde in Form des normalen Hydrochlorids abgewogen.

²⁾ Das Volumen wird überall auf Normalzustand reduziert.

Naphthochinolin, eine farblose Base, liefert ein strohgelbes, saures Sulfat, welches in Übereinstimmung mit den Angaben von Skraup¹⁾ sich als wasserfrei erwies.

Saures Naphthochinolin-sulfat.

0.1006 g Sbst. absorbierten 29.9 ccm = 0.0487 g HCl.

$C_{13}H_{11}NSO_4 \cdot 3HCl$. Ber. HCl 32.5. Gef. HCl 32.6.

Die entstandene Verbindung ist farblos; bei gewöhnlicher Temperatur gibt sie Chlorwasserstoff quantitativ ab, ähnlich wie die Sulfate des *p*-Nitroso-dimethylanilins und Chinolins.

Naphthochinolin.

0.1048 g Sbst. absorbierten 67.1 ccm = 0.1092 g HCl.

$C_{12}H_9N \cdot 5HCl$. Ber. HCl 50.4. Gef. HCl 51.0.

Saures Chinolinsulfat.

Das Salz ist krystallwasserfrei, wie die folgende Analyse beweist:

0.2147 g Sbst.: 0.0809 g CO_2 , 0.3761 g H_2O .

$C_9H_7N \cdot H_2SO_4$. Ber. C 47.57, H 3.97.

Gef. » 47.78, » 4.21.

0.1014 g Sbst. absorbierten 32.0 ccm = 0.0521 g HCl.

$[C_9H_7N \cdot H_2SO_4] \cdot 3HCl$. Ber. HCl 32.5. Gef. HCl 33.9.

Ammoniumchlorid, Ammoniumsulfat und Hydrazinsulfat addieren HCl nicht. Manche neutrale Sulfate, wie das des Anilins, Toluidins, Diphenylamins addieren mehrere Moleküle HCl, doch scheinen die letzteren bei gewöhnlicher Temperatur nicht quantitativ abgegeben zu werden.

Alle in der vorliegenden Abhandlung erwähnten Additionsprodukte sind farblos mit Ausnahme der aus 2,4-Dinitroanilin, 2,6-Dichlor- (oder Dibrom-) -4-nitroanilin, 2,4-Dichlor-6-nitroanilin erhaltenen, welche einen Stich ins Gelbe haben, sowie des aus Nitrosoanilin erhaltenen, welches sich von der Stammsubstanz in der Farbe kaum unterscheidet.

¹⁾ Monatsh. f. Chem. **2**, 139.
