

der arsenigen Säure folgt, in der Hauptsache direkt an einen Übergang  $2\text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{O}$  zu denken. So kompliziert im allgemeinen das Verhalten des NO in der alkalischen Lösung sein wird (Hydrazin, Ammoniak usw.), so sicher ist man in dem Schluß, in der alkalischen Lösung dem NO ein erhebliches Oxydations-Potential zuzuschreiben. Eine Berechnung desselben auf Grund der Messungen von Grassi hat wegen der Irreversibilität des Vorganges keine besondere Bedeutung.

Wien, Anorgan. Abteil. d. I. Chem. Laborat. d. Universität.

### 102. W. Eller und V. Lorenz: Über die Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Amino-phenole.

[Aus d. Organ. Abt. d. Chem. Laborat. d. Universität Jena.]

(Eingegangen am 29. Januar 1925.)

Es wurde früher<sup>1)</sup> gezeigt, daß *p*-Amino-phenol (I) unter der Einwirkung von Sulfurylchlorid in das Chloramin I-Oxy-2.3.5.6-tetrachlor-4-dichloramino-benzol (II) übergeht. Kleine Mengen von Chloranil (III), die neben dem Chloramin erhalten wurden, schienen damals ein Nebenprodukt der Reaktion zu sein. Bei eingehenderem Studium der Bildungsreaktion von II hat sich aber jetzt gezeigt, daß Chloranil nicht primär aus dem *p*-Amino-phenol als Nebenprodukt entsteht, sondern daß es erst sekundär aus II durch Einwirkung des zum Umkrystallisieren verwendeten Äthylalkohols gebildet wird. Wird bei der Darstellung des Chloramins jede Berührung mit Alkohol vermieden, so tritt kein Chloranil auf, und das Chloramin kann in guter Ausbeute erhalten werden. Wird aber reines Chloramin in Alkohol gekocht, so geht es teilweise in Chloranil über, und wenn dem Alkohol etwas Wasser zugesetzt und zugleich durch Zugabe von Benzol das Lösungsvermögen für Chloranil erhöht wird, gelingt es, II restlos in Chloranil überzuführen, wobei der Stickstoff der Chloraminogruppe quantitativ in molekularer Form abgespalten wird. Auffallend ist, daß diese Umsetzung nur in Äthylalkohol bewirkt werden kann, während das Chloramin in anderen organischen Lösungsmitteln, sogar in Methylalkohol, ziemlich beständig ist.

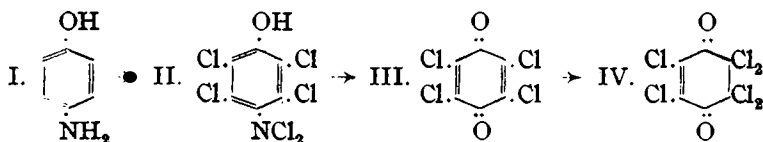
Wenn das Chloranil zum Hauptprodukt der Reaktion gemacht werden soll, braucht das Chloramin nicht isoliert zu werden; wird *p*-Amino-phenol mittels Sulfurylchlorids chloriert und das rohe Reaktionsprodukt in geschilderter Weise mit Alkohol und Benzol verkocht, so erhält man in guter Ausbeute Chloranil von sehr großer Reinheit.

Die hier beschriebene Chlorierung des *p*-Amino-phenols mit Sulfurylchlorid führt zu einer niedrigeren Chlorierungs- und Oxydationsstufe als die mit freiem Chlor, die von Zincke und Fuchs<sup>2)</sup> früher untersucht worden ist. Als Endprodukt der Einwirkung erhielten diese Autoren das 1.2.4.4.5.5-Hexachlor-cyclohexen-(1)-dion-(3.6) (IV). Da dieses auch aus Chloranil erhalten werden konnte, wurde Chloranil schon damals als Zwischenprodukt der Reaktion angesehen. Da jetzt feststeht, daß Chloranil leicht aus dem Chloramin II entsteht, wird man wohl berechtigt sein, auch II als

<sup>1)</sup> Eller und Klemm, B. 55, 217 [1922].

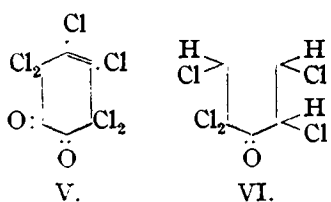
<sup>2)</sup> A. 267, 1 [1892].

Zwischenprodukt der von Zincke und Fuchs gegebenen Reaktionsfolge anzusehen und die Chlorierung von *p*-Amino-phenol mit freiem Chlor nach I bis IV darzustellen.



Als Endprodukt der Einwirkung von Sulfurylchlorid auf *o*-Amino-phenol erhielten wir Hexachlor-cyclohexen-(1)-dion-(4.5) (V), das von Zincke und Küster<sup>3)</sup> früher auch aus *o*-Amino-phenol und Chlor erhalten worden ist.

*m*-Amino-phenol wird durch Sulfurylchlorid in eine Verbindung  $\text{C}_5\text{H}_3\text{OCl}_5$  übergeführt. Da diese Verbindung gesättigten Charakter aufweist,



und da Beispiele dafür bekannt sind<sup>4)</sup>, daß *meta*-substituierte Benzolderivate nach energischer Halogenierung in Abkömmlinge des Cyclopentans übergehen können, wird man der erhaltenen Verbindung mit den nötigen Vorbehalten die Struktur eines Pentachlor-cyclopentanons, etwa nach VI, zuweisen dürfen.

### Beschreibung der Versuche.

1-Oxy-2.3.5.6-tetrachlor-4-dichloramino-benzol (II).

Folgende Abänderung der früher<sup>5)</sup> beschriebenen Methode zur Darstellung des Chloramins gestattet Erzielung besserer Ausbeute: 10 g reines, feingepulvertes *p*-Amino-phenol werden mit 150 g frisch destilliertem Sulfurylchlorid am Rückflußkühler unter Feuchtigkeitsschluß bei 40–45° zur Reaktion gebracht. Nach etwa 4 Tagen hat die Gasentwicklung aufgehört, im Kolben ist ein rotbraunes, trockenes Reaktionsprodukt, aus dem die letzten Reste von Sulfurylchlorid durch Abdunsten im Vakuum entfernt werden. Durch Aufnehmen in Äther, Filtrieren und Verdunstenlassen des Lösungsmittels wird das Chloramin als Rohprodukt isoliert, dann mit verd. Essigsäure gewaschen, in Eisessig aufgenommen und durch tropfenweises Verdünnen mit Wasser ausgefällt. Ausbeute 21 g reines Dichloramin, d. h. 73% d. Th.<sup>6)</sup>

Versuche, das Chloramin zu acetylieren oder zu benzylieren, verliefen ergebnislos, wie zu erwarten war.

Wird 2 g reines Chloramin in Alkohol 3 Stdn. gekocht, so scheidet sich beim Erkalten 0.3 g Chloranil in reiner Form aus. Durch Abfiltrieren und neuerliches Kochen können weitere 0.2 g Chloranil gewonnen werden. Werden 2 g Chloramin mit 50 ccm Alkohol, 1 ccm Wasser und 10 ccm Benzol 14 Stdn. unter Rückfluß gekocht, so wird beim darauffolgenden Einengen der Lösung analysenreines Chloranil in annähernd theoretischer Ausbeute ausgeschieden.

Der Nachweis, daß bei dieser Umwandlung der gesamte Stickstoff des Chloramins in molekularer Form abgespalten wird, konnte dadurch geführt

<sup>1)</sup> Zincke und Küster, B. 21, 2719 [1888].

<sup>2)</sup> B. 23, 3773 [1890], 24, 916 [1891]. <sup>3)</sup> s. Fußnote 1.

<sup>4)</sup> Analysen s. B. 55, 224 [1922].

werden, daß die beim Kochen einer beliebigen Menge des Chloramins in Alkohol entwickelte Stickstoffmenge gemessen und die daraus berechnete Menge Chloranil mit der tatsächlich erhaltenen Ausbeute verglichen wurde:

5.15 ccm N (22°, 756 mm); 10.35 ccm N (17°, 751 mm).

Ber. 0.104 g, 0.211 g Chloranil. Gef. 0.106 g, 0.211 g Chloranil.

#### Darstellung von Chloranil<sup>7)</sup>.

10 g *p*-Amino-phenol und 150 g Sulfurylchlorid werden in oben geschilderter Art bei 40–45° in Reaktion gebracht. Nach 4 Tagen werden Reste des Sulfurylchlorids im Vakuum abgedunstet, dann werden 250 ccm Alkohol, 5 ccm Wasser und 50 ccm Benzol dem Rückstand zugefügt und 14 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Schließlich wird die Lösung eingengt, beim Erkalten scheidet sich in 80–85% Ausbeute reines Chloranil ab, vom Schmp. 292°, frei von Trichlor-chinon.

#### Hexachlor-cyclohexen-(1)-dion-(4.5) (V).

1.  $C_6O_2Cl_8 + 2H_2O$ : In eine Aufschwemmung von 10 g reinem feingepulvertem *o*-Amino-phenol in 100 g Eisessig werden am Rückflußkühler unter Feuchtigkeitsausschluß 120 g Sulfurylchlorid langsam eingetropfelt, anfangs unter Eiskühlung. Unter rotbrauner Verfärbung der Flüssigkeit geht dabei das Amino-phenol völlig in Lösung, nach einiger Zeit beginnt Ammoniumchlorid sich als weißer Krystallbrei abzuscheiden. Nach Beendigung der anfangs lebhaften Gasentwicklung wird das Reaktionsgemisch im Wasserbad einige Zeit auf 60° erwärmt, dann abfiltriert und das Filtrat der freiwilligen Verdunstung überlassen. Das übrigbleibende dunkelrotbraune, zähflüssige Öl wird mit kalter Äther-Petroläther-Mischung aufgenommen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und wiederum verdunstet. Es scheiden sich große Krystalle aus, die durch Abpressen auf Ton von roten, sirupösen Verunreinigungen befreit und mit Wasser mehrfach ausgewaschen werden. Zweimaliges Umkrystallisieren aus kaltem Äther-Petroläther liefert dann das Keton in analysenreinen, schwach gelblichen Krystallen, die bei 93° (unkorr.) schmelzen. Ausbeute etwa 60% d. Th.

0.2092 g Sbst.: 0.1552 g CO<sub>2</sub>, 0.0244 g H<sub>2</sub>O. — 0.2070 g Sbst.: 0.5057 g AgCl.

1.5327 g Sbst.: 0.1528 g Wasser.

$C_6O_2Cl_8 + 2H_2O$ . Ber. C 20.40, H 1.13, Cl 60.23, H<sub>2</sub>O 10.20.

Gef. „ 20.23, „ 1.30, „ 60.43, „ 9.97.

2.  $C_6O_2Cl_8 + H_2O$ : Durch mehrfaches Umkrystallisieren des Dihydrates aus heißem Petroläther<sup>3)</sup>. Schmp. 98° (unkorr.).

0.2532 g Sbst.: 0.6482 g AgCl. —  $C_6O_2Cl_8 + H_2O$ . Ber. Cl 63.47. Gef. Cl 63.33.

3.  $C_6O_2Cl_8$ : Aus den Hydraten durch mehrmalige Destillation im Vakuum. Rotgelbes, zähflüssiges Öl, das sich an feuchter Luft bald wieder in Hydrate verwandelt. Sdp. 170° bei 18 mm.

0.1809 g Sbst.: 0.1498 g CO<sub>2</sub>, 0.0026 g H<sub>2</sub>O. — 0.1898 g Sbst.: 0.5132 g AgCl.

$C_6O_2Cl_8$ . Ber. C 22.73, H 0.00, Cl 67.17. Gef. C 22.59, H 0.16, Cl 66.84.

#### Pentachlor-cyclopentanon (VI).

Am Rückflußkühler vor Luftfeuchtigkeit geschützt, werden 10 g reines, feingepulvertes *m*-Amino-phenol mit 150 g frisch destilliertem Sulfurylchlorid bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen, bis nach 8–10 Tagen

<sup>7)</sup> D. R. P. 390623; C. 1924, I 1869.

die Entwicklung von Schwefeldioxyd und Salzsäuregas aufgehört hat. Das feste, gelbliche Reaktionsprodukt wird fein gepulvert und durch Abdunsten im Vakuum von den letzten Resten des Sulfurylchlorids befreit. Wird nun mit Äther aufgenommen, so bleibt Ammoniumchlorid zurück, die ätherische Lösung hinterläßt beim Verdunsten gelbgefärbte Krystalle, die durch Abpressen auf Ton von anhaftendem Öl befreit werden. Die Masse wird mehrfach mit wenig kaltem Benzol gewaschen, aus siedendem Benzol umkrystallisiert, zuletzt mit heißem Petroläther gewaschen. Das Pentachlor-cyclopentanon resultiert so in rechteckigen Blättchen vom Schmp. 154° (unkorr.). Ausbeute 3 g.

Das Cyclopentanon ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Eisessig, aus letzterem durch Wasserzusatz nicht wieder fällbar. In Petroläther und Ligroin ist es nur spurenweise löslich. Durch heißes Wasser wird es langsam, schneller durch Ätzalkalien zersetzt. Eine Lösung von Brom in Chloroform wird durch das Cyclopentanon nicht entfärbt.

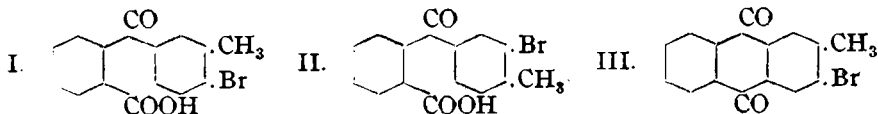
0.2259 g Sbst.: 0.1918 g CO<sub>2</sub>, 0.0270 g H<sub>2</sub>O. — 0.1425 g Sbst.: 0.3991 g AgCl. — 0.2137 g Sbst. in 25.5 g Äthylbromid. Δ = 0.41°.

C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>OCl<sub>5</sub>. Ber. C 23.39, H 1.13, Cl 69.20, Mol.-Gew. 257.  
Gef. „ 23.16, „ 1.33, „ 69.28, „ 241.

### 108. Gustav Heller und Konrad Müller-Bardorff: Über die *o*-[*p*'-Brom-*m*'-toluyl]-benzoesäure.

[Aus d. Laborat. für Angewandte Chemie u. Pharmazie d. Universität Leipzig.]  
(Eingegangen am 14. Januar 1925.)

Wie G. Heller<sup>1)</sup> früher beschrieben hat, entsteht bei der Einwirkung der drei Brom-toluole auf Phthalsäure-anhydrid in Gegenwart von Aluminiumchlorid im wesentlichen dieselbe *o*-[Brom-toluyl]-benzoesäure, deren Formel I (bezüglich der weniger wahrscheinlichen Formel II siehe unter <sup>1)</sup>) auf folgende Weise wahrscheinlich gemacht wurde.



Das durch Ringschluß gebildete Methyl-brom-anthrachinon (III) enthält die Methylgruppe in β-Stellung, da durch energische Reduktion mit Zinkstaub und amyalkoholischem Natron das Brom entfernt und β-Methyl-anthrachinon erhalten wurde. Für das Bromatom wurde die β-Stellung ebenfalls sehr wahrscheinlich gemacht, weil die Substanz wie das gleich konstituierte Methyl-chlor-anthrachinon mit Anilin unter Bedingungen nicht in Reaktion trat, unter denen ein α-halogensubstituiertes Anthrachinon glatt mit der Base reagierte.

Nun haben Fritz Mayer und W. Freund<sup>2)</sup> beobachtet, daß bei der Umsetzung von *o*- und *p*-Brom-toluol mit Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid auch im wesentlichen gleiche Reaktionsprodukte entstehen, in denen die CO-Gruppe in *p*-Stellung zum Methyl und in *o*-Stellung zum

<sup>1)</sup> B. 45, 702 [1912].

<sup>2)</sup> B. 55, 2049 [1922].