

179. Johann Erdélyi: Darstellung von Tetrachlor-chinon, Trichlor-chinon und *symm.* Trichlor-anilin aus Anilin durch Elektrolyse.

(Eingegangen am 24. März 1930.)

Die meisten Autoren haben bei der Elektrolyse von salzsaurem Anilin nur die Bildung von Anilinschwarz beobachtet¹⁾. Nach Elbs und Brunschweiler²⁾ entstehen bei der Elektrolyse in Gegenwart von überschüssiger Salzsäure, neben chlorierten Aminen, auch chlorierte Chinone. Aus eigenen Versuchen ergab sich, daß es bei einer bestimmten Stromdichte nur von der Konzentration der Salzsäure und von der Versuchs-Temperatur abhängt, zu welchen Produkten man gelangt. Zur glatten und raschen Führung der Elektrolyse ist größere Stromdichte erforderlich. Ich habe daher zu jedem meiner Versuche eine Stromdichte von etwa 0.1 Amp./qcm benutzt. Die Stromstärke war bei meiner Versuchs-Anordnung 8 Amp. Außerdem müssen Anilin und Salzsäure in einem bestimmten Verhältnis vorhanden sein.

Beschreibung der Versuche.

I. Tetrachlor-chinon (Chloranil).

In ein dickwandiges Becherglas mit dem Fassungsraume von 1 l wurden 900 ccm 10-proz. Salzsäure eingefüllt³⁾, und in der Salzsäure 5 g Anilin gelöst. Die Flüssigkeit wurde mit einem Wittschen Rührer in stetiger Bewegung gehalten. Dadurch, daß der Rührer nur knapp unter die Oberfläche der Flüssigkeit tauchte, wurde erreicht, daß die emporsteigenden harzigen Stoffe immer wieder in die Flüssigkeit hineingedrängt wurden; außerdem wurde dadurch ständig Luft in die Flüssigkeit hineingewirbelt und auf diese Weise die Oxydation beschleunigt. Als Elektroden dienten zwei 1.5 cm dicke und 20 cm lange Bogenlicht-Kohlen. Das Becherglas wurde leicht mit einer dicken Korkplatte zugedeckt. Wird die Flüssigkeit während der Elektrolyse künstlich abgekühlt, so entsteht kein Tetrachlor-chinon; beim Aufkochen ist die Ausbeute ebenfalls gering, daher ist es am zweckmäßigsten, die Flüssigkeit sich spontan auf 35—40° erwärmen zu lassen. Der Rührer wurde in schnelle Bewegung gebracht und die Elektrolyse mit einer Stromstärke von etwa 8 Amp. durchgeführt. Die Farbe der Flüssigkeit ist zunächst blau, bald aber violett, rotbraun, beinahe schwarz, dann wieder heller, schließlich blaß grünlichgelb. Dieser Prozeß dauert (bei Verwendung von 5 g Anilin) etwa 5 Stdn. Nach beendeter Elektrolyse setzt sich ein braunes Pulver zu Boden, das die gewünschte Substanz, vermischt mit Harzen und mit von den Elektroden abgesprengten Kohlen-Partikelchen, enthält. Die abfiltrierte und getrocknete Substanz wurde durch Sublimation (bei 130°) von den Verunreinigungen möglichst befreit und hiernach einigemal aus Eisessig umkrystallisiert. Auf diese Weise erhielt ich ein aus glitzernden, goldfarbigen Krystallschuppen bestehendes Produkt vom Schmp. 288°, also

¹⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 82, 331; C. 1876, 165; Journ. physical Chem. 8, 539 [1904].

²⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 52, 559 [1895].

³⁾ 200 ccm Salzsäure ($d = 1.19$), auf 900 ccm verdünnt.

offenbar reines, durch Trichlor-chinon nicht verunreinigtes Tetrachlor-chinon. Dies wurde auch durch die Analyse bestätigt:

0.1991 g Sbst.: 0.2160 g CO₂, 0.0025 g H₂O. — 0.1870 g Sbst.: 0.2026 g CO₂, 0.0033 g H₂O. — 0.1752 g Sbst.: 0.4112 g AgCl. — 0.1008 g Sbst.: 0.2380 g AgCl.

C₆O₂Cl₄. Ber. C 29.29, H —, Cl 57.70. Gef. C 29.59, 29.55, H 0.14, 0.20, Cl 58.05, 58.39.

Aus 5 g Anilin erhielt ich nach erstmaliger Sublimation etwa 3 g teilweise noch durch Harze verunreinigtes Tetrachlor-chinon.

II. Trichlor-chinon⁴⁾.

Wurde die Elektrolyse bei der doppelten Salzsäure-Konzentration, also in 20-proz. Salzsäure⁵⁾, ausgeführt — wobei ich dementsprechend auch doppelt so viel Anilin (10 g) genommen habe —, so erhielt ich Krystalle, die das Aussehen von Tetrachlor-chinon hatten. Es zeigte sich aber bald, daß es nur von der Versuchs-Temperatur abhängt, ob das Produkt aus Tetra- oder aus Trichlor-chinon bzw. aus beiden besteht.

a) Führt man die Elektrolyse in der kochenden Lösung durch, so fehlt die oben beschriebene Farbenänderung, auch werden Harze nur in geringer Menge gebildet, und aus der gelb gewordenen Lösung scheiden sich beim Abkühlen nur spärliche Krystalle ab; ihre Menge wächst während der Elektrolyse nicht, vielmehr scheidet sich auch nach langwährender Elektrolyse beim Abkühlen nichts aus. Die abgeschiedenen Krystalle haben sich auf Grund ihres Schmelzpunktes als Tetrachlor-chinon erwiesen.

b) Wird hingegen die Lösung während der Elektrolyse durch Eiswasser gekühlt⁶⁾, so stellt sich die Temperatur auf 5–15° ein. Die Flüssigkeit färbt sich erst blau, dann grün und kommt in starkes Schäumen, was aber durch Zusatz von Chloroform verhindert werden kann; nach mehreren Stunden wird sie schwarz, sodann dunkel violett, schließlich rot. Inzwischen haben sich auch die harzigen Substanzen zusammengeballt, die Flüssigkeit ist hell geworden und hat einen phenol-artigen Geruch angenommen. Hat die Elektrolyse insgesamt 4–6 Stdn. gedauert, so wird die Lösung orange-farbig, schließlich gelb. Nun elektrolysiert man 1/2–1 Stde. weiter⁷⁾, bis der Geruch nach Phenol verschwindet und ein durchdringender Geruch nach Chlor bemerkbar wird. Filtriert man die Flüssigkeit (unter Anwendung einer Wasserstrahl-Pumpe) durch Watte ab (die Harze bleiben größtenteils am Boden des Becherglases in Chloroform gelöst zurück), so erhält man eine krystallklare, gelbe, nach Chlor riechende Lösung, aus welcher sich bereits nach 1/2-stdg. Stehen gelbe, glitzernde Krystalle ausscheiden; nach 24 Stdn. bedecken sie den Boden des Becherglases in einer Höhe von mehreren cm, manchmal bis zur Hälfte des Gefäßes; in Form eines lockeren, flaum-artigen Niederschlages. Färbt sich das Filtrat während des Stehens rot und riecht nach Phenol, so war die Elektrolyse noch nicht beendet und muß noch 1 Stde. fortgesetzt werden. War die Elektrolyse vollständig,

⁴⁾ Dieses Produkt wurde meines Wissens direkt aus Anilin bisher noch nicht erhalten; nur ganz vereinzelt wird angegeben, daß es als Verunreinigung bei der Darstellung des Tetrachlor-chinons entsteht.

⁵⁾ 400 ccm Salzsäure ($d = 1.19$), auf 900 ccm verdünnt.

⁶⁾ Die Anwendung eines Kältegemisches schlug fehl.

⁷⁾ Sobald die Flüssigkeit trübe wird, muß die Elektrolyse sofort unterbrochen werden.

so scheidet sich das Produkt innerhalb von 3—4 Tagen vollständig aus; es wiegt etwa 3—4 g.

Die auf diese Weise erhaltene, blaßgelbe, charakteristisch riechende, aus Alkohol einmal umkrystallisierte Substanz hatte einen Schmelzpunkt von 165° , der genau mit dem des Trichlor-chinons übereinstimmte. Diese Übereinstimmung war aber nur eine zufällige. Bei weiterem Umkrystallisieren stieg nämlich der Schmelzpunkt stufenweise, woraus sich folgern ließ, daß ich es offenbar mit einem Gemenge zu tun hatte. Letzteres ließ sich durch Destillation mit Wasserdampf trennen; denn nur die niedriger chlorierten Chinone sind mit Wasserdampf flüchtig, während das Tetrachlor-chinon zurückbleibt.

Auf diese Weise wurden Fraktionen mit den Schmp. 145° , 155° , 157° , 162° und 169° aufgefangen, während der nicht überdestillierte Rest, nachdem er gereinigt war, den Schmp. 286.5° des Tetrachlor-chinons aufwies.

Dies ging auch aus der Chlor-Bestimmung hervor: 0.1790 g Sbst.: 0.4127 g AgCl.

$C_6O_3Cl_4$. Ber. Cl 57.70. Gef. Cl 57.23.

Mit der bei 145° schmelzenden Fraktion konnte ebenfalls nur eine Chlor-Bestimmung vorgenommen werden:

0.0858 g Sbst.: 0.1702 g AgCl.

$C_6HO_3Cl_3$. Ber. Cl 50.32. Gef. Cl 49.06.

Diese erste Fraktion mit dem niedrigsten Schmelzpunkt scheint demnach einem Trichlor-chinon zu entsprechen, das aber noch mit ein wenig Dichlor-chinon verunreinigt ist. Da die zwischen 155 — 169° liegenden Schmelzpunkte der übrigen Fraktionen mit dem Schmelzpunkt des Trichlor-chinons sehr nahe übereinstimmten, mischte ich sie zusammen, dieses Gemisch hatte wieder den Schmp. 165° . Die Analyse ergab folgendes:

0.1234 g Sbst.: 0.1536 g CO_2 , 0.0070 g H_2O . — 0.1071 g Sbst.: 0.1336 g CO_2 , 0.0062 g H_2O . — 0.1551 g Sbst.: 0.3168 g AgCl. — 0.1430 g Sbst.: 0.2910 g AgCl.

$C_6HO_3Cl_3$. Ber. C 34.06, H 0.48, Cl 50.32.

Gef. „ 33.95, 34.02, „ 0.63, 0.65, „ 50.52, 50.33.

Das Produkt ist also in der Tat Trichlor-chinon.

c) Wird die Elektrolyse unter den Bedingungen ausgeführt, wie bei b), jedoch weder erhitzt noch gekühlt, so erwärmt sich die Flüssigkeit spontan auf etwa 60° . Die erhaltene Substanz wurde umkrystallisiert. Alle auf diese Weise hergestellten Produkte zeigten einen Schmelzpunkt in der Nähe von 200° ; diese Produkte sind also offenbar sämtlich Gemische von Tri- und Tetrachlor-chinon. Die Schmelzpunkte der mit Wasserdampf überdestillierten Fraktionen variierten zwischen 162° und 166° , die mit dem des Trichlor-chinons ganz gut übereinstimmen. Zu demselben Ergebnisse gelangte ich, wenn ich zwar die Flüssigkeit während der Elektrolyse, wie oben, kühlte, dann aber die filtrierte, klare, gelbe Lösung erhitze, worauf bei 40° Trübung eintrat und bei 60° auf einmal eine Substanz in reichlicher Menge ausfiel, die, wie oben, einen über 200° liegenden Schmelzpunkt aufwies. Beim Erhitzen verwandelt sich also ein ansehnlicher Teil des Trichlor-chinons in Tetrachlor-chinon.

Die nach b) dargestellte Substanz ist mithin im wesentlichen Trichlor-chinon, das aber mit minimalen Mengen Dichlor-chinon und wenig Tetrachlor-chinon verunreinigt ist.

III. *symm.* Trichlor-anilin.

Löst man 20 g Anilin in 500 ccm Salzsäure ($d = 1.19$) und führt die Elektrolyse, wie vorangehend beschrieben, jedoch ohne fortwährend zu rühren, und unter ständiger Kühlung mit Eiswasser durch, so wird die Lösung erst grün, dann dunkel schwarzblau. Nach etwa 8 Stdn. habe ich die Elektrolyse eingestellt, worauf sich die Farbstoffe zusammengeballt hatten. Die abgesaugte Flüssigkeit erscheint nunmehr hell grünlichgelb und enthält das *symm.* Trichlor-anilin als Chlorhydrat. Durch starkes Verdünnen mit destilliertem Wasser wird das Salz zersetzt; das frei gewordene Trichlor-anilin bildet zuerst eine milchige Trübung, dann einen käsigen Niederschlag, der sich in $1/2$ Stde. in ein Gemenge von feinen weißen Krystallnadeln umwandelt. Das abfiltrierte Produkt habe ich bei 45° getrocknet, durch Sublimation gereinigt und aus Alkohol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt stimmte dann genau mit dem des *symm.* Trichlor-anilins (76.5°) überein. Die Ausbeute war etwa 4 g aus 20 g Anilin.

0.1776 g Sbst.: 11.8 ccm N (17.5° , 750 mm). — 0.2214 g Sbst.: 15.5 ccm N (18.5° , 753.4 mm). — 0.2146 g Sbst.: 0.4712 g AgCl. — 0.1678 g Sbst.: 0.3670 g AgCl.

$C_6H_4NCl_3$. Ber N 7.13, Cl 54.16.

Gef. „ 7.55, 7.96, „ 54.31, 54.09.

Zusammenfassung.

Bei der Elektrolyse von Anilin in salzsaurer Lösung ließ sich folgendes ermitteln: Anilin läßt sich durch Elektrolyse zu *symm.* Trichlor-anilin chlorieren bzw. zu chlorierten Chinonen chlorieren und oxydieren. Je größer die Konzentration der Salzsäure ist, um so geringer wird der Grad der Oxydation und der Chlorierung. In 10-proz. Salzsäure erhält man Tetrachlor-chinon; in 20-proz. Salzsäure Trichlor-chinon; in konz. Salzsäure als Endprodukt ausschließlich *symm.* Trichlor-anilin. Menge und Art der entstehenden Produkte hängen auch von der Versuchs-Temperatur ab. Zur Darstellung von Tetrachlor-chinon ist es am besten, wenn sich die Flüssigkeit während der Elektrolyse spontan auf $35-40^{\circ}$ erwärmt. Trichlor-chinon entsteht, wenn die Lösung durch Eiswasser auf $5-15^{\circ}$ abgekühlt wird, und *symm.* Trichlor-anilin bei mäßiger Kühlung. Die Stromdichte betrug in allen Fällen etwa 0.1 Amp./qcm.

180. Ernst Waldschmidt-Leitz und Arnold K. Balls: Zur Kenntnis der Amino-Polypeptidase aus Darm-Schleimhaut (19. Mitteilung zur Spezifität tierischer Proteasen).

[Aus d. Institut für Biochemie d. Deutsch. Techn. Hochschule in Prag.]

(Eingegangen am 5. April 1930.)

Über die Unterscheidung zweier besonderer ereptischer Enzyme im Darm, einer Amino-Polypeptidase neben einer Dipeptidase, ist vor etwa Jahresfrist berichtet worden¹⁾; sie beruhte auf der selektiven Adsorption des dipeptid-spaltenden Enzyms durch Eisenhydroxyd. In ähnlicher Weise wurde inzwischen die Auflösung des ereptischen Enzym-Gemisches im Pankreas²⁾ und in anderen tierischen Organen³⁾ nach Dipeptidase und Amino-Polypeptidase durchgeführt.

¹⁾ E. Waldschmidt-Leitz, A. K. Balls u. J. Waldschmidt-Graser, B. 62, 956 [1929]. ²⁾ Noch unveröffentlicht.

³⁾ E. Waldschmidt-Leitz, A. Schöffner, J. J. Bek u. E. Blum, Ztschr. physiol. Chem. 188, 17, u. zw. S. 18 [1929/30].