

Über die Einwirkung von Anilin auf Benzolhexachlorid

von

P. M o h r.

Aus dem Laboratorium für angewandte medicinische Chemie des Prof. W. F. Loebisch an der k. k. Universität in Innsbruck.

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. Jänner 1890.)

Das Additionsproduct von Benzol und Chlor, das Benzolhexachlorid, $C_6H_6Cl_6$, ist bis jetzt als Ausgangspunkt synthetischer Versuche nur selten benützt worden. Das Verhalten desselben gegen alkoholische Kalilauge, durch die es glatt in das gewöhnliche unsymmetrische Trichlorbenzol und 3 Moleküle Salzsäure gespalten wird, machten es wünschenswerth, die Einwirkung organischer Basen auf dasselbe kennen zu lernen.

Als eine solche wurde das Anilin versucht.

Das zu den nachfolgenden Versuchen benützte Benzolhexachlorid vom Schmelzpunkte 157° stellte ich dar durch Einleiten von trockenem Chlorgas in gut gekühltes Benzol vom Siedepunkte $80-85^\circ$ bei directem Sonnenlicht. Die Bildung des Benzolhexachlorides geht leicht von statten. Schon während des Einleitens schieden sich an den Wandungen des Glaskolbens dicke Krusten des Chlorids ab. Wird von diesen nach längerem Stehen, wobei weitere Abscheidung erfolgt, die Flüssigkeit abgegossen und in diese neuerdings Chlor eingeleitet, so erhält man eine weitere Abscheidung des Additionsproductes, so dass die Ausbeute im Allgemeinen als sehr gute bezeichnet werden muss. Durch öfteres Umkrystallisiren aus Benzol erhält man es in wohlausgebildeten Krystallen, die bei 157° schmelzen.

Als Vorversuch wurde ein Gemenge von 1 Molekül Benzolhexachlorid und 4 Molekülen Anilin (rein) am Rückflusskühler im Ölbade längere Zeit erhitzt. Das Benzolhexachlorid

löst sich schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht in Anilin. Schon nach kurzem Erhitzen des Reaktionsgemisches schieden sich im Kolbenhalse Krystalle ab, welche bei 192° schmolzen und als salzsaures Anilin erkannt wurden. Es wurden nun gewogene Mengen, 1 Molekül Benzolhexachlorid und 12 Moleküle Anilin (= dem vierfachen Gewichte des Benzolhexachlorids) im zugeschmolzenen Glasrohre 4—6 Stunden bei einer Temperatur von 130° erhitzt. Nach dem Erkalten der Röhre enthält dieselbe eine braungelbliche krystallinische Masse. Beim Öffnen derselben ist kein Druck vorhanden. Die Krystalle wurden mit Chloroform ausgekocht, wodurch salzsaures Anilin ungelöst blieb und nur Anilin, unzersetztes Benzolhexachlorid und die entstandene neue Verbindung in Lösung blieben. Das unzersetzte Benzolhexachlorid schied sich aus der Lösung in Chloroform nach einigem Stehen von selbst ab. Es wurde abfiltrirt und das Filtrat der freien Verdunstung überlassen. In dem Maasse als Chloroform verdunstete, schieden sich aus dem Rückstande kleine, kupferrothe, metallisch glänzende Kryställchen aus, welche in Alkohol unlöslich waren und daher vom Anilin durch Waschen mit Alkohol getrennt werden konnten. Die Ausbeute an der neuen Verbindung war jedoch eine sehr geringe.

Da es mir den Eindruck machte, dass die rothen Krystalle sich möglicherweise nach Zutritt der Luft erst ausserhalb des zugeschmolzenen Rohres gebildet hatten, versuchte ich ein zweites Mal einen anderen Weg zur Isolirung. Es wurde der Röhreninhalt diesmal mit Äther am Rückflusskühler längere Zeit hindurch digerirt; aus der ätherischen, durch Filtration vom salzsauren Anilin getrennten Lösung schieden sich nach kurzem Stehen an den Wandungen des Gefässes schöne rothe Krystalle aus. Am nächsten Tage hatten sich aus dem Filtrate wieder die oben erwähnten Krystalle abgeschieden. Dies fand im Filtrate drei- bis viermal statt, wonach keine Ausscheidung der fraglichen Substanz mehr erfolgte. Doch betrug die Gesamtmenge der so gesammelten Krystalle auch nicht mehr, wie die aus der Chloroformlösung erhaltenen, d. i. circa 0.5% des verwendeten Benzolhexachlorids. Wie spätere Erfahrungen lehrten, bildete sich der Körper nach monatelangem Stehen im zugeschmolzenen Glasrohre auch in der Kälte in etwa der gleichen Menge. Zur weiteren

Reinigung wurde der Körper mit 96% Alkohol, in welchem er sich nur in Spuren löst, so lange ausgekocht, bis sich das Filtrat noch braun färbte.

Es blieben auf dem Filter ziegelrothe, seideglänzende Blättchen zurück, welche, auf dem Kupferdrahtnetz geprüft, noch die Chlorreaction zeigten. Ein Versuch, den Chlorgehalt der Verbindung nach Carius zu bestimmen, ergab eine minimale Menge von Chlorsilber, so dass das Chlor der Substanz nur als Verunreinigung anhaftend betrachtet werden musste. Zur weiteren Reinigung des Körpers wurde derselbe in Chloroform gelöst, mit Alkohol gefällt und dieses Verfahren so oft wiederholt, bis eine Probe der Substanz keine Chlorreaction mehr gab. Letzteres wird etwas rascher erreicht, wenn man die durch Alkohol gefällten Krystalle im Soxhlet mit Benzol extrahirt. Aus der übersättigten Benzollösung scheiden sich beim Stehen die Krystalle aus, ein weiterer Theil derselben kann aus der Lösung in Benzol durch Verdampfen des letzteren oder durch Fällen mit Alkohol gewonnen werden. Die ursprünglich mit kupferrother Färbung sich ausscheidenden Krystalle werden im Verlaufe der Reinigung immer heller, so dass sie schliesslich eine der Mennige sehr ähnliche Färbung annehmen. Unter dem Mikroskope erscheinen dieselben in Form rhombischer und hexagonaler Tafeln von goldgelber Farbe.

Die reinen Krystalle schmelzen bei 242° unc., nachdem sie sich schon bei 238° unc. zu bräunen anfangen. Sie sind leicht löslich in Chloroform, Benzol, Toluol und Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in Aceton, Äther und Ligroin, unlöslich in Alkohol und Wasser.

Die Elementaranalyse des sehr schwer verbrennlichen Körpers wurde im offenen Rohre, im Sauerstoffstrome mit vorgelegter metallischer Kupferspirale ausgeführt.

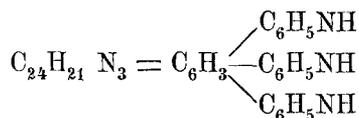
- I. 0·2437 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·7246 g Kohlensäure und 0·1342 g Wasser.
- II. 0·2262 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·6709 g Kohlensäure und 0·1222 g Wasser.
- III. 0·1967 g bei 100° getrockneter Substanz gaben bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas bei 704·38 mm Barometerstand und 15° C. 18 cm^3 Stickstoff.

- IV. 0·2344 g bei 100° C. getrockneter Substanz nach Kjeldahl behandelt, brauchten zur Neutralisation des abgetriebenen Ammoniaks 1·82 cm^3 Normalschwefelsäure = 0·0255 g N.
- V. 0·2581 g bei 100° C. getrockneter Substanz nach Kjeldahl behandelt, brauchten zur Neutralisation des abgetriebenen Ammoniaks 1·96 cm^3 Normalschwefelsäure = 0·0274 g Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden					Berechnet für $C_{24}H_{21}N_3$
	I	II	III	IV	V	
C . . .	81·08	80·88	—	—	—	82·05
H . . .	6·11	6·00	—	—	—	5·98
N . . .	—	—	9·89	10·91	10·64	11·96.

Demnach ist der neu entstandene Körper nach seiner elementaren Zusammensetzung



ein Triphenylimidbenzol, analog der Zusammensetzung des Trichlorbenzols $C_6H_3Cl_3$. In einigen Verbindungen bezeichnet A. W. Hofmann (siehe später) die Gruppe C_6H_5NH als Phenylamidin, demgemäss könnte man die obige Verbindung auch als Triphenylamidinbenzol bezeichnen.

Behandelt man die Substanz mit concentrirter Salzsäure oder Salpetersäure in der Kälte, so erfährt sie Zersetzung; ein Theil löst sich in den Säuren mit rothvioletter Farbe, während sich gleichzeitig amorphe schwarze Körnchen abscheiden. Schüttelt man die Lösung mit Chloroform, so geht der gelöste Körper in dieses über und färbt es ponceauroth mit grünem Reflex. In Eisessig löst sich die Substanz in der Kälte in minimaler Menge, beim Erhitzen entsteht eine braune Lösung, aus der durch Zusatz von viel Wasser wieder die ursprüngliche Substanz abgeschieden wird.

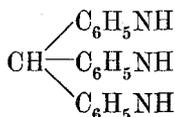
Wird das Triphenylimidbenzol mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, so entsteht nach längerem Kochen bei circa 170°

eine tief dunkelblau gefärbte Lösung, während sich gleichzeitig Kohlensäure und schwefelige Säure abspalten; bei 230° trat vollständige Zersetzung ein. Verdünnt man die bei 170° erhaltene Lösung mit Wasser, so erhält man eine tief dunkelblaue Flüssigkeit, welche im auffallenden Lichte kupferrothen Reflex zeigt. Versetzt man die blaue Flüssigkeit mit Kalilauge im Überschuss, so erhält man eine blauviolette Lösung mit ziegelrothem Reflex. Diese Färbung tritt schon bei Neutralisation ohne etwaige Ausscheidung einer Substanz ein. Durch Ausschütteln mit verschiedenen Lösungsmitteln konnte weder der rothe, noch der blaue Farbstoff isolirt werden. Die Bildung einer Sulfonsäure konnte nicht constatirt werden. Durch Behandeln mit Zinkstaub und Salzsäure, Zinn und Salzsäure oder durch Schwefelwasserstoff wird die tief dunkelblaue Lösung reducirt und entfärbt. Ebenso gelingt es, durch Kochen mit Zinkstaub und Kalilauge die rothgefärbte Lösung zu reduciren und zu entfärben, doch musste auf eine Untersuchung des Reductionsproductes verzichtet werden, da in beiden Fällen beim Zutritt von Luft sofort die frühere Färbung wiederum auftrat.

Beim Kochen mit Kalilauge erleidet der rothe Körper keine Zersetzung.

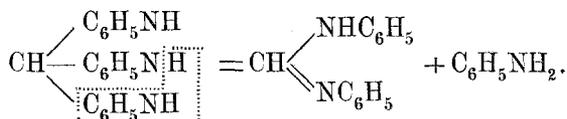
Bei der Oxydation des rothen Körpers mit Schwefelsäure und übermangansaurem Kalium fand unter Auftreten von Iso-cyan- und Nitrobenzolgeruch vollständige Zersetzung statt. Dieselben Erscheinungen waren auch bei der Oxydation in alkoholischer Lösung wahrzunehmen.

Die Bildung des Triphenylimidbenzols aus Benzolhexachlorid und Anilin bietet insoferne auch theoretisches Interesse, als bei der analogen Reaction in der aliphatischen Reihe, namentlich bei der Einwirkung von Anilin auf Chloroform nach A. W. Hofmann¹ nicht etwa die erwartete Verbindung



¹ Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie, 1853, S. 354.

entsteht, sondern diese nur als Zwischenproduct möglich ist, welches also gleich in Methenyldiphenyldiamin und Anilin zerfällt



Hingegen ist die Bildung des Äthyldiphenyldiamins $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NHC}_6\text{H}_5)_2$ aus Äthylenbromid und Anilin,¹ sowie die analoge Entstehung des Methyldiphenylamins² eine ganz glatte.

Bei der Bildung des Triphenylimidbenzols aus Benzolhexachlorid und Anilin könnte man annehmen, dass zunächst wie bei der Einwirkung von Kalilauge auf Benzolhexachlorid 3 Moleküle Salzsäure abgespalten werden, so dass Trichlorbenzol, $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3$, übrig bleibt, welches in Wechselwirkung mit dem Anilin zu der obigen Verbindung, unter weiterer Abspaltung von 3 Molekülen Salzsäure, die sich mit dem Anilin zu salzsaurem Anilin verbinden, führt. Doch zeigt die geringe Ausbeute, dass diese Reaction sich nur in einem kleinen Theile des Reactionsgemisches vollzieht.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, Herrn Prof. Dr. Loebisch für die freundliche Unterstützung bei der Ausführung der vorliegenden Arbeit meinen Dank auszusprechen.

¹ A. W. Hofmann, *ibid.* 1859, S. 388.

² Lermontoff, Bericht der deutschen chem. Gesellschaft, Bd. 7 S. 1255.