

Über Chlor-*m*-Phenylendiamin

von

Dr. Paul Cohn.

Aus dem chemischen Laboratorium des k. k. technologischen Gewerbemuseums
in Wien.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Jänner 1901.)

In einer früheren Untersuchung¹ habe ich gemeinschaftlich mit Dr. Armin Fischer das 4-Chlor-*m*-Phenylendiamin und eine Reihe von Derivaten desselben beschrieben. Diese Verbindung ist gegenwärtig leicht zugänglich durch die Darstellung im Großen, nachdem die Actiengesellschaft für Anilinfabrication in Berlin dieses Product unter dem Namen Nerogen *D* in den Handel bringt. Das zweite mögliche Chlor-*m*-Phenylendiamin von der Stellung 1:3:5 ist dagegen noch nicht beschrieben.

Das Ausgangsmaterial zu seiner Darstellung wäre das symmetrische Dinitrochlorbenzol 1:3:5, welches vor einiger Zeit von Richard Bader² auf etwas umständlicherem Wege durch Ersatz der Amidogruppe im Dinitroanilin ($\text{NO}_2:\text{NO}_2:\text{NH}_2 = 1:3:5$) durch Chlor erhalten wurde. Neuerdings ist jedoch dasselbe *m*-Dinitrochlorbenzol nach Angaben des D. R. P. Nr. 108165 der Berliner Actiengesellschaft für Anilinfabrication durch directe Chlorierung von *m*-Dinitrobenzol bei Gegenwart eines Chlorüberträgers erhalten worden, und verdanke

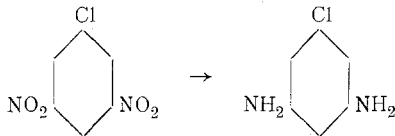
¹ Sitzungsberichte der kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien. Mathem.-naturw. Classe, Bd. CIX, Abth. II b. März 1900.

² Über symmetrische Benzoltriderivate. Berl. Ber., XXIV, 1665.

ich der Liebenswürdigkeit der genannten Fabrik eine größere Menge dieses Präparates. Anscheinend vollzieht sich die Chlorierung im großen Maßstabe günstiger als beim Arbeiten im Laboratorium mit kleinen Quantitäten, wo es nur äußerst schwer gelingt, die gewünschte Umwandlung zu erzielen.

Symmetrisches Dinitrochlorbenzol. Das technische Rohproduct, welches bei gewöhnlicher Zimmertemperatur eine halb feste Consistenz hat, wurde behufs Reinigung in dünnen Schichten auf Thonteller gestrichen, so mehrere Tage bei kühler Temperatur stehen gelassen und konnte durch Krystallisation aus Ligroin in Form schöner, hellgelber, prismenförmiger Nadeln vom Schmelzpunkte 52 bis 53° leicht rein erhalten werden, wobei es dann alle Eigenschaften des von Bader beschriebenen Körpers zeigte.

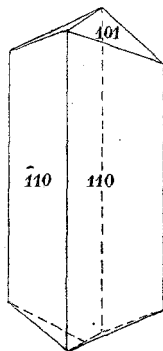
Reduction zu 1:3:5-Chlorphenylendiamin.



Zur Darstellung dieser Base wurden 10 g Dinitrochlorbenzol mit Zinnchlorür unter Zusatz von etwas metallischem Zink in salzsaurer Lösung reducirt. Nach Vollendung der Reaction fällt man das Chlorphenylendiamin mit Natronlauge aus und nimmt mit Äther auf; aus Alkohol krystallisiert, zeigt der Körper einen Schmelzpunkt von 105 bis 106°. Die Base ist wenig in kaltem, besser in heißem Wasser löslich; in Alkohol, Äther, Benzol löst sie sich sehr leicht. Versetzt man eine heiße wässrige Lösung der Substanz mit einem Tropfen Eisenchlorid, so tritt nach dem Ansäuern Gelbfärbung ein; auf Zusatz von Kaliumbichromat erfolgt rasche Oxydation, und die kirschrothe Lösung verfärbt sich intensiv dunkelroth. Silbernitrat wird von einer heißen wässrigen Lösung des Chlorphenylendiamins nicht reducirt.

Herr Prof. Hofrath v. Lang hatte die Freundlichkeit, eine Messung der Krystalle vorzunehmen und theilt mir hierüber Folgendes mit:

Die Krystalle gehören dem rhombischen System an; sie sind Combinationen eines vorherrschenden Prismas (110) mit



dem Doma (101), ganz schmal tritt auch die Fläche (100) auf. Ihr Axenverhältnis ist $a : b : c = 1 : 0.7115 : 0.4709$.

Analyse:

- I. 0.1513 g Substanz gaben 0.2805 g Kohlensäure und 0.0651 g Wasser.
- II. 0.1750 g Substanz gaben bei der Chlorbestimmung nach Carius 0.1790 g AgCl.

In 100 Theilen:

| | Berechnet für <u>C₆H₇N₂Cl</u> | <u>Gefunden</u> |
|----------|---|-----------------|
| C | 50.52 | 50.56 |
| H | 4.91 | 4.78 |
| Cl | 24.91 | 25.30 |

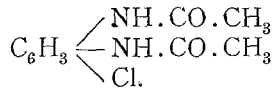
Chlorhydrat. Zum Zwecke der Darstellung des salzsauren Salzes wurde eine salzsaure Lösung des Chlorphenylen-diamins mit concentrirter Salzsäure gefällt. Nach dem Umkrystallisieren aus Wasser erhält man das Chlorhydrat in Form schöner, durchsichtiger, farbloser Nadelchen, welche sich jedoch an der Luft bald dunkel verfärben. In Alkohol und Wasser ist das Salz sehr leicht löslich, unlöslich in Äther, Benzol, äußerst schwer löslich in Eisessig.

Platindoppelsalz. Das Salz wurde aus dem Chlorhydrat durch Zusatz eines kleinen Überschusses von concentrirter

Platinchloridlösung dargestellt und krystallisiert in glänzenden dunkelgelben Nadelchen.

Sulfat. Durch Fällen einer alkoholischen Lösung von Chlorphenylendiamin mit verdünnter Schwefelsäure erhalten und aus Alkohol krystallisiert: hellbraune Nadelchen.

Diacetylchlorphenylendiamin:



Behufs Acetylierung wurde das Chlorphenylendiamin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid bis zur klaren Lösung erwärmt. Beim Erkalten scheidet sich das Acetylproduct in Form hellbrauner glänzender Nadelchen ab. Aus Nitrobenzol umkrystallisiert und mit heißem Alkohol ausgewaschen, war das Product beim Erhitzen im Capillarrohre bei 300° noch nicht geschmolzen. Die Analyse stimmt auf eine Diacetylverbindung.

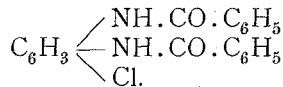
Analyse:

0.1520 g Substanz gaben, nach Carius behandelt, 0.0958 g AgCl.

In 100 Theilen:

| | Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}$ | Gefunden |
|--------------|--|----------|
| Cl | 15.67 | 15.58 |

Dibenzoylchlorphenylendiamin:



Das Benzoylproduct wurde durch Auflösen der Substanz in einem Überschusse von Benzoylchlorid in der Hitze dargestellt. Beim Erkalten krystallisiert die Benzoylverbindung in hellbraunen Nadelchen aus, welche, zur weiteren Reinigung aus Nitrobenzol krystallisiert, einen constanten Schmelzpunkt von 254 bis 255° zeigten.

Analyse:

0.1470 g Substanz gaben nach Carius 0.0630 g Chlorsilber.

In 100 Theilen:

| | Berechnet für $C_{20}H_{15}N_2O_2Cl$ | Gefunden |
|--------------|---|----------|
| Cl | 10.13 | 10.60 |

Azofarbstoff: Benzol-Azo-Chlor-*m*-Phenylendiamin. Eine diazotierte Anilinlösung wurde unter Eiskühlung und Zusatz von krystallisiertem Natriumacetat mit einer salzsauren Lösung von Chlorphenylendiamin combinirt. Der sich ausscheidende, harzige, rothe Farbstoff wurde mit concentrirter Salzsäure längere Zeit behandelt, wobei das salzsaure Salz in Form rother Nadelchen auskrystallisiert. Beim Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser scheint das Salz zu dissociieren. Die freie Farbbase wird aus dem salzsauren Salze durch Behandeln mit Ammoniak als orangerother Körper, der jedoch schwer zum Krystallisieren zu bringen ist, erhalten. Leicht löslich in Benzol, unlöslich in Ligroin. Durch Kuppeln mit Naphtionsäure, respective *R*-Salz erhält man entsprechende gelbe Baumwollfarbstoffe mit bräunlichem Stiche, die gleichfalls nur äußerst schwer zum Krystallisieren zu bringen sind.

Überführung in Trichlorbenzol 1:3:5.

30 g symmetrisches Chorphenylendiamin wurden in verdünnter Salzsäure gelöst und mit frisch bereitetem Kupferchlorür und concentrirter Salzsäure nach Sandmeyer behandelt. Das gebildete Trichlorbenzol wurde mit Wasserdampf überdestillirt, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und so in Form langer, goldgelber, glänzender Nadeln gewonnen. Das Product ließ sich durch seinen Schmelzpunkt (64°) mit dem bereits von Beilstein und Kurbatow¹ auf anderem Wege erhaltenen und beschriebenen symmetrischen 1:3:5-Trichlorbenzol identificieren und diente auf diese Weise zur weiteren Feststellung der Constitution des 1:3:5-Chlorphenylendiamins.

¹ Annalen, 192, S. 232.