

**360. Stefan Goldschmidt: Über das Phenyl-dichloramin.**

[Mitteilung aus dem Chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 4. August 1913).

Von den organischen Abkömmlingen der Chorstickstoff-Verbindungen sind bis jetzt in der aliphatischen Reihe die Mono- und Dihalogenderivate der primären und sekundären Amine<sup>1)</sup>, sowie die Halogensubstitutionsprodukte der Säureamide<sup>2)</sup> eingehend untersucht. In der aromatischen Reihe bekannt sind die Halogenderivate des Acetanilids und seiner Homologen<sup>3)</sup>, einiger gemischt aliphatisch-aromatischer Amine<sup>4)</sup>, sowie des Phenyl-nitramins<sup>5)</sup>. Dagegen besitzen wir von den *N*-Chlorderivaten der einfachsten aromatischen, primären und sekundären Amine noch keine Kenntnis, obwohl sie, besonders beim Anilin, großes Interesse beanspruchen würden mit Rücksicht auf die Chlorkalk-Reaktion, bei der Phenylchinon-diimin und Azobenzol<sup>6)</sup> wohl nicht die primären Einwirkungsprodukte der unterchlorigen Säure auf das Anilin darstellen. Der Gedanke, daß das Phenyl-chloramin bzw. Phenyl-dichloramin in erster Phase aus Amin und Hypochlorit entstehe, stammt von Raschig<sup>6)</sup>, der ihn allerdings experimentell nicht weiter begründet hat. Dagegen sind in der älteren Literatur Anzeichen für die Existenz dieser Verbindungen zu treffen. Bamberger<sup>7)</sup> beobachtete beim Eintropfen von Anilinwasser in eine Lösung von Hypochlorit zunächst eine gelbliche Trübung, die sich später violett färbte. Berg<sup>8)</sup> erhielt ein braunes, verpuffendes Öl, als er Anilin-chlorhydrat mit Hypochlorit versetzte, mit Äther extrahierte und den Äther rasch verdampfte.

Aus diesen Tatsachen ging jedenfalls schon das eine hervor, daß man in den Chlorderivaten des Anilins recht zersetzliche Körper erhalten würde und der Versuch hat diese Annahme bestätigt. In der Tat gelingt es nur unter sehr subtilen Bedingungen, unter Ausschluß von Wasser bei tiefen Temperaturen, das Phenyl-dichloramin darzustellen, während das Phenyl-chloramin — sogar bei Anwendung dieser Vorichtsmaßregeln — schon in Lösung innerhalb ganz kurzer Zeit sich zersetzt. Ermöglichen lassen sich diese Bedingungen auf

<sup>1)</sup> Berg, A. ch. [7] **3**, 289 [1894]; weitere Literatur Meyer-Jacobson, Bd. I, 362.

<sup>2)</sup> A. W. Hofmann, B. **14**, 2725 [1881]; **15**, 408 [1882].

<sup>3)</sup> Bender, B. **19**, 2272 [1886]; Chattaway, Soc. **75**, 1046; **77**, 797, 1047; C **1903**, I, 21.

<sup>4)</sup> Berg, l. c., S. 328. <sup>5)</sup> Bamberger, B. **27**, 376 [1894].

<sup>6)</sup> Raschig, Z. Ang. **20**, 2065. <sup>7)</sup> B. **27**, 376 [1894]. <sup>8)</sup> l. c. S. 333.

Grund der bisher unbekannten Beobachtung, daß sich freie unterchlorige Säure aus wäßriger Lösung mit Äther ausschütteln läßt<sup>1)</sup>. Wahrscheinlich bildet die unterchlorige Säure hier ein Oxoniumsalz, da Gasolin nur Spuren aufnimmt. Die Darstellung des Phenyl-dichlor-amins geschieht in der Weise, daß man zu einer ätherischen Lösung von unterchloriger Säure bei  $-15^{\circ}$  bis  $-20^{\circ}$  eine Ätherlösung der berechneten Menge Anilin fügt; daß eine Reaktion vor sich geht, zeigt sich an der reichlichen Ausscheidung von Eis, sowie an der schwefelgelben Farbe, die die Flüssigkeit annimmt. Um das Phenyl-dichlor-amin in Substanz darzustellen, muß man die Ätherlösung bei  $-40^{\circ}$  verdampfen, wodurch man ein dickflüssiges Öl, etwa von der Farbe des Kaliumbichromats erhält, welches so leicht verpufft, daß eine Analyse trotz wiederholter Versuche sich nicht durchführen ließ. Daß jedoch reines Phenyl-dichlor-amin vorliegt, ergibt sich aus den Reaktionen der Substanz, sowie daraus, daß bei einem in gleicher Weise dargestellten, beständigeren Homologen, beim 2.4.6-Trichlor-phenyl-dichlor-amin, Analysen und Eigenschaften die Formulierung vollauf rechtfertigen.

Glücklicherweise überträgt sich die Zersetzlichkeit des Phenyl-dichlor-amins nicht in gleicher Weise auf seine Lösungen, so daß es gelingt, damit die Eigenschaften und Reaktionen in befriedigender Weise zu studieren. Wie die unterchlorige Säure selbst, setzt der Körper in saurer Lösung auf ein Chlor zwei Atome Jod in Freiheit. (Der Titer der unterchlorigen Säure geht nach dem Zufügen von Anilin nur ganz wenig zurück). Der Titer von Lösungen, der sich bei  $0^{\circ}$  im Dunkeln innerhalb mehrerer Stunden nur um einen kleinen Betrag ändert, sinkt auf Zusatz von ätherischer Salzsäure innerhalb weniger Minuten zum Null-Wert. Aus den Reaktionsprodukten kann man dann 2.4-Dichlor-anilin und etwas 2.4.6-Trichlor-anilin isolieren; möglicherweise entsteht auch 2.6-Dichlor-anilin. Die Wanderung erfolgt analog der des *N*-Chlor-acetanilids<sup>2)</sup> in *ortho*- und *para*-Stellung. Die Chlorierung des Anilins, die 2.4.6-Trichlor-anilin liefert, erfolgt also vielleicht intermediär über das Phenyl-dichlor-amin.

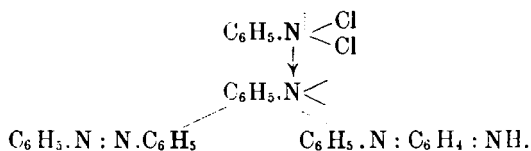
Mit allen Basen, Natriumhydroxyd, Ammoniak, Anilin, auch mit Thiosulfat, Kupferpulver und Jodkalium in neutraler Lösung reagiert das Phenyl-dichlor-amin, wie sich qualitativ leicht feststellen läßt, in gleicher Weise. Die Reaktionsprodukte sind, ganz wie in der ali-

<sup>1)</sup> Vielleicht läßt sich dadurch das Gleichgewicht zwischen Hypochlorit und freier unterchloriger Säure in Carbonatlösung bestimmen. Gleichzeitig ist hierdurch auch die Möglichkeit gegeben, die Einwirkung der unterchlorigen Säure auf organische Körper einem eingehenden Studium zu unterwerfen, das ich mir vorbehalten möchte.

<sup>2)</sup> Soc. 77, 797.

phatischen Reihe, keine N-Sauerstoffderivate oder Hydrazine, sondern es entsteht stets Phenyl-chinon-diimin und Azobenzol, die sich leicht durch Reduktion trennen und charakterisieren lassen.

Es wäre nun noch die Frage zu erörtern, welche Deutung man für die Bildung des Phenyl-chinon-diimins und Azobenzols finden könnte. Betrachten wir zunächst die Umsetzung mit neutraler Jodkalium-Lösung, so findet diese doch sicher in der Weise statt, daß zunächst das Jodid entsteht, das aber eine unmeßbare Zerfallsgeschwindigkeit in Jod und das freie Radikal  $C_6H_5.N<$  besitzt. Dieses müßte sich nun zu Phenyl-chinon-diimin und Azobenzol polymerisieren können. Auch der Umsatz mit Kupferpulver erfolgt in der gleichen Weise, nur ist hier die Möglichkeit einer Bildung von Kupferverbindungen<sup>1)</sup> gegeben, die den Reaktionsverlauf komplizieren könnten. Da aber alle genannten Umsetzungen in gleicher Weise verlaufen, so ist es wohl auch wahrscheinlich, daß überall das gleiche intermediäre Produkt auftritt. Daher ist nun zu erörtern, ob man überhaupt Anhaltspunkte hat für die Bildung solcher Radikale und insbesondere, ob derartige Umlagerungen bei ihrer Polymerisation möglich sind, wie sie die Bildung von Phenyl-chinon-diimin voraussetzt. Durch die Arbeiten von Schlenk<sup>2)</sup> und Wieland<sup>3)</sup> ist die Existenz solcher Radikale nachgewiesen und durch die Arbeiten von Stieglitz<sup>4)</sup> und Schröter<sup>5)</sup> die intermediäre Bildung gerade von Stickstoffderivaten mit zwei freien Valenzen wahrscheinlich gemacht. Daß sich diese Radikale nicht notwendigerweise polymerisieren müssen, sondern durch Umlagerungen sich stabilisieren können, geht aus den Untersuchungen von Stieglitz und Schröter hervor, die eben solche Umlagerungen (nämlich die Hofmannsche, Curtiussche und Beckmannsche) zum Ausgangspunkt nehmen. Erst jüngst hat Stieglitz<sup>6)</sup> gezeigt, daß das Triphenylmethyl-dichloramin beim Erwärmen Chlor entwickelt und nun nicht etwa Azo-triphenylmethyl, bzw. das Zerfallsprodukt Hexaphenyläthan<sup>7)</sup>, sondern Benzophenon-phenylimid liefert. Man könnte also, gestützt auf diese Tatsachen, den Zerfall des Phenyl-dichlor-amins durch das Schema ausdrücken:



<sup>1)</sup> Fressel, Dissertation, München 1912, S. 27.

<sup>2)</sup> A. **372**, 1.    <sup>3)</sup> Wieland und Lecher, B. **45**, 2600 [1912].

<sup>4)</sup> Am. **18**, 751; **29**, 49; **30**, 399. 412 [1903]; B. **43**, 782 [1910].

<sup>5)</sup> Schröter, B. **44**, 1201 [1911].

<sup>6)</sup> B. **46**, 2153 [1913].

<sup>7)</sup> Wieland, B. **42**, 3020 [1909].

Natürlich bedarf es gerade zur Stütze dieser Annahme noch weiterer, eingehender Untersuchungen, besonders, da es vielleicht möglich ist, damit die recht verschiedenartigen Oxydationsprodukte des Anilins (zu diesem Zwecke wurde diese Arbeit auch unternommen) unter gemeinsame Gesichtspunkte zu bringen.

### Experimentelles.

#### Darstellung der ätherischen, unterchlorigen Säure.

Freie, unterchlorige Säure wird nach der Wohlschen Vorschrift<sup>1)</sup> durch Einleiten von Chlor in Bicarbonat dargestellt, nur das Einleiten solange fortgesetzt, bis die Lösung die gelbgrüne Farbe des Chlors angenommen hat. In diesem Zustand hält sie sich bei 0° mehrere Tage im Dunkeln verwahrt ganz gut, sie verändert ihren Titer nur langsam. Vor dem Gebrauch wird ein Teil der Lösung mit festem Natriumbicarbonat versetzt, bis ein Teil davon ungelöst bleibt. Dann schüttelt man mit absolutem Äther aus und kühlt sofort auf ca. — 15° ab. Bei Zimmertemperatur wirkt nämlich die unterchlorige Säure auf den Äther rasch ein. Nach kurzer Zeit ist die gelblich-grüne Farbe verschwunden, die Lösung riecht stark nach Aldehyd und Salzsäure.

Ihr Gehalt wurde in der Weise bestimmt, daß man einen aliquoten Teil in eine angesäuerte, wäßrig-alkoholische Jodkalium-Lösung einlaufen ließ und mit  $\frac{1}{10}$ -Thiosulfat das freie Jod titrierte, wobei 2 Atome Jod einer unterchlorigen Säure entsprechen. Bei tiefen Temperaturen ändert sie ihren Titer langsam. Eine 24 Stunden im Dunkeln bei 0° aufbewahrte Lösung, von der bei sofortiger Titration 5 ccm 16.5 ccm  $\frac{1}{10}$ -Thiosulfat entsprachen, hatte nach 24 Stunden noch einen Titer von 3.3 ccm  $\frac{1}{10}$ -Thiosulfat.

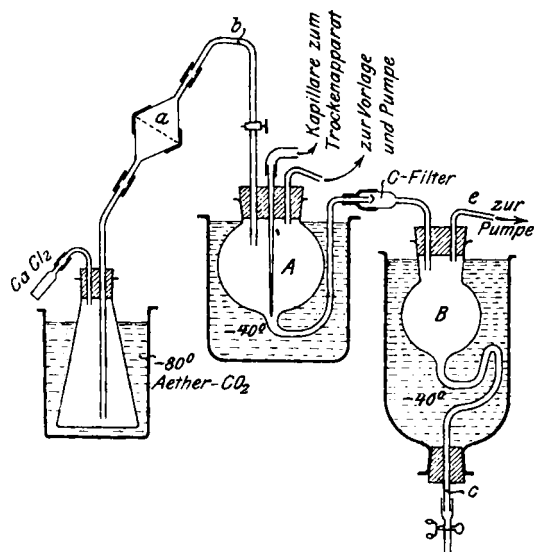
#### Darstellung von Phenyl-dichlor-amin.

In 100 ccm obiger Ätherlösung, deren Gehalt durch Titration festgestellt wurde, nachdem man das Wasser durch Ausfrieren und kurzes Durchschütteln mit Natriumsulfat entfernt hatte, trug man langsam eine Ätherlösung von etwas weniger als der berechneten Menge Anilin (auf 1 Mol. Anilin ca. 2.1 Mol. HOCl) ein, wobei man dafür Sorge trug, daß die Temperatur immer zwischen — 15° und — 20° blieb.

Hierbei erzeugen schon die ersten Tropfen Anilininlösung eine gelbe Farbe; dann trübt sich die Lösung, und bei weiterem Zusatz krystallisiert Eis aus. Nachdem alles Anilin zugefügt ist, kühlt man, um das Wasser möglichst vollständig zu entfernen, auf — 80° mit

<sup>1)</sup> B. 40, 94 [1907].

Äther-Kohlensäure-Gemisch und saugt mit der Filtriervorrichtung *a*



(vergleiche nebenstehende Zeichnung) in den Kolben *A* unter Ausschluß von Feuchtigkeit. Für alle Reaktionen wurde diese Lösung verwendet. Um das Phenyl-dichlor-amin in Substanz darzustellen, wurde die Lösung im Kolben *A* bei  $-40^{\circ}$  im Vakuum eingedunstet, wobei der Äther in einer Vorlage durch Kühlen mit Äther-Kohlensäure auf  $-80^{\circ}$  verdichtet wurde. Nach-

dem die Lösung auf ein kleines Volumen gebracht ist, scheiden sich nochmals Krystalle in der Flüssigkeit aus, die in der Hauptsache aus Eis bestehen. Um davon zu trennen, hebt man das Vakuum auf, saugt durch *b* einige Kubikzentimeter Pentan in den Kolben *A*, kühlt auf  $-80^{\circ}$  und drückt nun die Flüssigkeit durch die Filtriervorrichtung *C* von *A* nach dem Kölbchen *B*, das auf  $-40^{\circ}$  gekühlt ist. Dann entfernt man *C*, verschließt durch einen Stopfen, destilliert das Pentan im Vakuum ab und benutzt *c* als Siedecapillare, indem man einen schwachen, trocknen Luftstrom durchschickt. Nachdem im Verlauf von einigen Stunden alles verdampft ist, läßt man Luft gleichzeitig durch *e* und *c* ein und kann dann den Kolbeninhalt durch das Rohr *e* ins Freie gelangen lassen. Die Substanz, die bei  $-40^{\circ}$  ein dickflüssiges Öl darstellt, verpufft sofort, wenn sie aus dem Kolben entnommen wird<sup>1)</sup>. Sie stößt dabei weiße Rauchwolken aus, Chlorgeruch tritt auf. Der feste Rückstand besteht aus gechlortem Anilin, das beim Stehen in Nadeln aus der festen Masse sublimiert, und aus grünen Schmieren, die auf Zusatz von Alkali violett werden. Auf konzentrierte Schwefelsäure gebracht, verknallt sie heftig.

Die Darstellung und Verpuffung des Phenyl-dichlor-amins läßt sich sehr hübsch als Vorlesungsversuch ausführen, wenn man eine kleine Menge einer einigermaßen konzentrierten Ätherlösung in einer

<sup>1)</sup> Einmal trat schon bei  $-30^{\circ}$  Verpuffung ein.

flachen Glasschale verdampft. Dann verpuffen die einzelnen Tröpfchen, die sich an den Wänden der Schale bilden, nach einander, und man hat den Eindruck feindlicher Batterien, die im Gefecht stehen. Zum Studium der Reaktionen ist es überflüssig, das Phenyl-dichloramin in Substanz zu isolieren, es genügt vielmehr, mit Lösungen zu arbeiten, die in der eben beschriebenen Weise dargestellt wurden.

#### Zersetzung durch ätherische Salzsäure.

Die Lösung wird mit einigen Kubikzentimetern ätherischer Salzsäure versetzt. Innerhalb kurzer Zeit fällt ein schwach grünliches, krystallinisches Chlorhydrat, das nach einiger Zeit abgesaugt wird. Man zersetzt es mit Natronlauge, nimmt mit Äther auf und entfärbt mit Tierkohle. Dann verdampft man und destilliert und erhält nach zweimaligem Krystallisieren aus Ligroin reines 2.4-Dichlor-anilin vom Schmp. 62—63°. Das Filtrat des Chlorhydrats liefert nach dem Entfärben, Eindunsten, Sublimieren und Krystallisieren aus Ligroin Krystalle, die reines 2.4.6-Trichlor-anilin vom Schmp. 77° darstellen. Die gleiche Zersetzung erleiden auch Lösungen des Phenyl-dichlor-amins bei längerem Stehen.

Eine quantitative Verfolgung zeigte, daß der Titer einer Lösung, der für 5 ccm davon zu Beginn 16.85 ccm  $\frac{1}{10}$ -Thiosulfat betrug, bei 0° im Dunkeln im Verlauf von 8 Stunden auf 15.70 ccm, nach 24 Stunden auf 13.3 ccm und nach 48 Stunden auf 1.5 ccm gesunken war. Den genauen Reaktionsverlauf, insbesondere ob eine mono- oder multimolekulare Reaktion<sup>1)</sup> vorliegt, müssen erst eingehendere Untersuchungen klarlegen. Auf Zusatz einiger Tropfen ätherischer Salzsäure war der Titer schon nach 60 Minuten bis auf einen ganz kleinen Wert gesunken.

#### Einwirkung von Natriumhydroxyd, Ammoniak, Kupferpulver, Anilin.

Behandelt man Lösungen des Phenyl-dichlor-amins mit Natriumhydroxyd, alkoholischem Ammoniak, Thiosulfat, überschüssigem Anilin oder Kupferpulver, so befinden sich in den gelbroten Lösungen immer 2 Reaktionsprodukte, die leicht nachweisbar sind. Versetzt man nämlich die Lösung mit ätherischer Salzsäure, so erhält man einen tiefgrünen Niederschlag; gleichzeitig ist der Äther noch gelb gefärbt, enthält also eine Substanz, die keine basischen Eigenschaften aufweist. Versetzt man nun mit Natronlauge, so färbt sich der Äther tiefviolett, die rotgelbe Farbe kehrt nicht mehr zurück. Die Tren-

<sup>1)</sup> Die Umlagerung des *N*-Chlor-acetanilids erfolgt monomolekular. Soc. 77, 797; C. 1903, I, 21.

nung wurde bei den Einwirkungsprodukten von Kupferpulver durchgeführt.

Eine Lösung des Phenyl-dichlor-amins, die aus 5 g Anilin bereitet ist, wird bei  $-15^{\circ}$  mit 15 g Naturkupfer C versetzt, die Lösung erwärmt sich ziemlich stark, wird intensiv farbig und trüb, dann klärt sie sich wieder und behält einen gelb- bis braunroten Ton. Nach dem Absaugen fügt man zur Flüssigkeit ca. 100 g Zinkstaub und einige Kubikzentimeter methyalkoholisches Ammoniak, wodurch nach einiger Zeit bei häufigem Umschütteln Entfärbung eintritt. Man filtriert vom Zinkstaub und verdampft den Äther möglichst unter Luftausschluß. Der Rückstand, der nach einigem Stehen von Krystallen durchsetzt ist, wird mit verdünnter Salzsäure (1 cem konzentrierte Salzsäure, 60–65 cem Wasser) in der Kälte angerieben, die der krystallinisch erstarrenden Schmiere eine basische Substanz als Chlorhydrat entzieht.

Der krystallinische Rückstand, der 1.5 g betrug, gab beim Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol reines Hydrazobenzol vom Schmp.  $125^{\circ}$  (Mischprobe). Das Filtrat lieferte in der Hitze, mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, 1.5 g eines schwer löslichen Sulfats. Trotzdem die freie Base (die chlorfrei ist) noch nicht krystallisiert zu erhalten war, zeigte sie doch alle Reaktionen<sup>1)</sup> des *p*-Aminodiphenylamins in so prägnanter Weise, daß an ihrer Identität nicht zu zweifeln ist. Sie bildet ein schwer lösliches Sulfat. Die Säurelösung gibt mit Natriumnitrit zuerst Rot- und dann Gelbfärbung; die Diazoverbindung kuppelt mit Phenolaten; mit Eisenchlorid tritt blaugrüne Fällung ein. Die ätherische Lösung mit Bleidioxid oxydiert, liefert eine gelbrote Lösung, die durch Eisessig violett, durch Mineralsäuren grün gefärbt wird, also die Eigenschaften des Phenylchinon-diimins<sup>2)</sup> aufweist.

#### Einwirkung von Jodkalium.

Eine Lösung von Phenyl-dichlor-amin wurde mit einer wäßrig-alkoholischen Jodkaliumlösung versetzt; die Lösung wird tiefbraun, das freigewordene Jod läßt sich durch Zufügen von überschüssigem Thiosulfat entfärben. Man verdünnt mit viel Wasser, trennt die rotbraune Ätherlösung ab, in der man nun durch die oben geschilderte Behandlung Hydrazobenzol und Amino-diphenylamin nachweisen kann.

#### Versuche zur Darstellung des Phenyl-chlor-amins.

In eine Lösung von 1 Mol. Anilin in Äther ließ man bei  $-15^{\circ}$  ätherische unterchlorige Säure (1 Mol. HOCl) eintropfen. Schon während des Eintragens tritt Braunfärbung und Abscheidung grüner, emeraldinartiger Schmier ein, die im Verlaufe einiger Zeit stark zunimmt.

<sup>1)</sup> Bamberger, A. 311.

<sup>2)</sup> Willstätter, B. 37, 1494 [1904].

### Darstellung des [2.4.6-Trichlor-phenyl]-dichlor-amins.

Die Darstellung geschieht in gleicher Weise wie die des Phenyl-dichlor-amins. Man nimmt ebenfalls einen kleinen Überschuß von unterchloriger Säure; zur Entfernung des Wassers kühlt man dann wieder auf  $-80^{\circ}$ , zur Verdampfung genügen jedoch Temperaturen zwischen  $0^{\circ}$  und  $-20^{\circ}$ .

Zur Analyse drückt man die Substanz durch das Rohr *c* direkt in das gewogene Gefäß. Das Trichlorphenyl-dichlor-amin ist ein bei  $0^{\circ}$  dickflüssiges Öl, das bei Zimmertemperatur, Viscosität und Farbe des Diphenylketens besitzt. Es ist schwerer wie Wasser, hat einen an Chlor erinnernden, jedoch viel süßlicheren, widerlichen Geruch und ist in Alkohol ziemlich schwer löslich. Durch Abkühlen auf  $-80^{\circ}$  erstarrt es zu einer glasigen Masse, beim Erwärmen färbt es sich rasch dunkel, bei raschem Erhitzen verpufft es unter Flammenerscheinung, es färbt sich schon nach wenigen Stunden dunkler und riecht dann intensiv nach Chlor. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich langsam mit violetter Farbe; bei schwachem Erwärmen tritt starke Chlor-Entwicklung ein, die Farbe wird gelbbraun. Mit ätherischer Salzsäure fällt ein weißer Niederschlag, zugleich tritt intensiver Chlorgeruch auf. Ob die gelbrote Farbe der Substanz ur-eigen ist oder schon auf ganz geringer Zersetzung beruht, läßt sich nicht sagen.

### Analysen.

Zersetzung in neutraler Lösung: Eine gewogene Menge Substanz in wenig Äther gelöst wird zu einer Lösung von überschüssigem Jodkalium in Wasser und Alkohol gefügt. Aus der Lösung scheiden sich Krystalle aus, gleichzeitig färbt sie sich tiefbraun. Nach dem Verdünnen mit Wasser wird das Jod zurücktitriert unter Zusatz von Stärkekleister gegen das Ende der Titration, deren Schärfe durch die Eigenfarbe der Lösung einige Einbuße erleidet. Hierbei entsprechen 2 Atome Jod 1 Mol. Substanz. Saugt man danach die in der Lösung vorhandenen Krystalle ab, kocht diese mit Chloroform aus und verdünnt sie mit Alkohol, so erhält man rotbraune Nadeln, die bei  $180^{\circ}$  sintern, bei  $188^{\circ}$  ziemlich scharf schmelzen, also sich als reines 2.4.6.2'.4'.6'-Hexachlor-azobenzol<sup>1)</sup> erweisen.

0.5070 g Sbst.: Verbr. 39.3 ccm  $\frac{1}{10}$ -Thiosulfat. Ber.  $C_6H_2NCl_5$  38.1 ccm  $\frac{1}{10}$ -Thiosulfat.

Titration in saurer Lösung: Läßt man in eine stark mit Salzsäure angesäuerte, wäßrig-alkoholische Jodkaliumlösung eine Ätherlösung der Substanz einlaufen, so werden durch 1 Mol. 4 Atome Jod in Freiheit gesetzt. Die Titrationswerte werden etwas beeinträchtigt durch Bildung von Hexachlor-azobenzol; beim Verdünnen mit viel Wasser scheidet sich Trichlor-anilin

<sup>1)</sup> Chattaway und Orton, Soc. 79, 467.



aus, das nach Sublimieren und einmaligen Umkrystallisieren den Schmp. 75—76° zeigt.

0.3178 g Subst.: Verbr. 46.0 ccm  $\frac{1}{10}$ -Thiosulfat. Ber. 47.60.

0.2842 » : » 42.0 ccm » » 42.70.

Verbrennung: 0.2984 g Subst.: 0.3019 g  $\text{CO}_2$ , 0.0242 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_6\text{H}_2\text{NCl}_3$ . Ber. C 27.14, H 0.75.

Gef. » 27.59, » 0.91.

### 361. Hans von Liebig:

#### Studien über Oxonium- und Alkalisalze von Fluoronen.

[I. Vorläufige Mitteilung.]

(Eingegangen am 15. August 1913.)

Durch die Überführung des von Kehrman und Dengler<sup>1)</sup> entdeckten Chlorids des Fluorescein-trimethyläther-esters in die Fluoresceinverbindung und seine Darstellung durch Oxydation der Fluoresceinverbindung war die Trimethyläther-ester-Natur des Chlorids bewiesen worden<sup>2)</sup>. Wie aber die Bestimmung des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalts ergab<sup>3)</sup>, konnte das nach der Kehrmannschen Methode erhaltene Chlorid kein einheitlicher Körper sein und entsprach keinesfalls der von ihm und seinen Schülern auf Grund der Chlorbestimmung angenommenen Formel  $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{Cl}$ . Da wegen der Wasserlöslichkeit des Chlorids die Zusammensetzung von einiger Wichtigkeit ist, wurde das Verhalten des Chlorids weiter verfolgt.

20 g des nach meiner Vorschrift<sup>4)</sup> durch Aussalzen erhaltenen Rohchlorids wurden in 50 ccm Methylalkohol gelöst und die Lösung in geschlossenem Gefäß 5 Tage sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit war eine beträchtliche Menge reinen Fluorescein-dimethyläthers (Schmp. 198°) in feinen Nadeln auskrystallisiert. Das Filtrat wurde mit Äther versetzt, bis eben eine Trübung bestehen blieb. Das über Nacht auskrystallisierte Chlorid schmolz, wie alle mit Äther aus alkoholischer Lösung ausgefällten Chloride des Trimethyläther-esters, zwischen 110° und 125° unter lebhaftem Schäumen; das Schmelzen und Schäumen setzt an einem beliebigen Punkt des Fadens ein und erfolgt dann innerhalb eines Grades; doch ist der Einsetzungsgrad verschieden.

0.133, 0.177 g Subst.: 0.2862, 0.2518 g  $\text{CO}_2$ , 0.0677, 0.0617 g  $\text{H}_2\text{O}$ . —  
0.1487 g Subst.: 0.0676 g AgCl.

<sup>1)</sup> B. 42, 878 [1909]; Kehrman und Scheunert, A. 372, 327 [1910].

<sup>2)</sup> H. v. Liebig, J. pr. [2] 88, 33 [1913].

<sup>3)</sup> Ebenda S. 44.

<sup>4)</sup> J. pr. [2] 88, 44 [1913].