

	Schmp.
$C_6H_5 \cdot C_6H_5$	71°
$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$	26°
$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$	52°
$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$	flüssig
$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$	52°
$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$	flüssig

Sabatier und Mallet¹⁾ synthetisierten auch die fettaromatischen Ketone $C_6H_5 \cdot CO \cdot R$ nach einem katalytischen Verfahren, aber die Schmelzpunkte der - von ihnen dargestellten niederen Glieder von $R = CH_3$ bis $R = C_8H_{17}$ zeigten kein so regelmäßiges Verhalten, wie bei den höheren zu beobachten war.

Wir begnügen uns damit, in drei fettaromatischen Ketonen neue augenscheinliche Beispiele für die merkwürdige Erscheinung in den homologen Reihen beizutragen.

Hinsichtlich der Ursache dieser Erscheinung gibt es zurzeit noch keine befriedigende Erklärung. Nachdem die Auffassung der Valenz als Elektronenwirkung auf die chemische Konstitution der organischen Verbindungen angewandt worden war, versuchten zuerst Falk und Nelson²⁾, dann Eustace J. Cuy³⁾ von diesem Gesichtspunkt aus Deutungen zu geben, von welchen die Hypothese des letzteren bislang die beste zu sein scheint.

25. W. Eller und L. Klemm: Über die Einwirkung von Sulfurylchlorid auf aromatische Amine.

[Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 2. Dezember 1921.)

Während Anilin und Anthranilsäure durch Sulfurylchlorid lediglich im Kern chloriert werden, führt die Einwirkung auf *p*-Amino-phenol zur Bildung eines kernchlorierten Chlor-amins.

Die Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Anilin ist von Wenghöfer⁴⁾ untersucht worden, der dabei 2.4.6-Trichlor-anilin in 14–15 % Ausbeute erhielt, daneben nur ein wasserlösliches, als Anilin-Chlorhydrat angesprochenes Produkt. Dieses Ergebnis glaubten wir anzweifeln zu müssen, da Anilin-Chlorhydrat nur mit Hilfe der gemäß der Gleichung:



¹⁾ C. r. 158, 830 [1914].

²⁾ Am. Soc. 32, 1640 [1910].

³⁾ Am. Soc. 42, 503 [1920].

⁴⁾ J. pr. [2] 16, 451 [1877].

entwickelten Salzsäure entstehen konnte, den 15 % Trichlor-anilin also höchstens 45 % Anilin-Chlorhydrat hätten entsprechen können. Tatsächlich ergab eine Wiederholung der Wenghöferschen Versuche ein abweichendes Resultat: Neben dem Trichlor-anilin fanden wir erhebliche Mengen der Chlorhydrate des 4-Chlor-anilins und des 2.4-Dichlor-anilins, dagegen nur verschwindende Spuren von Anilin-Chlorhydrat. Alle drei Chlorierungsstufen des Anilins entstehen zu etwa gleichen Teilen; auch Verwendung eines großen Überschusses von Sulfurylchlorid ermöglicht nicht, das Mengenverhältnis der Reaktionsprodukte zugunsten der höher chlorierten Verbindungen zu verschieben, weil Mono- und Dichlor-anilin sofort im Entstehen in ihre Chlorhydrate verwandelt werden, die mit Sulfurylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur nicht weiter reagieren. Erst bei höherer Temperatur können auch diese Chlorhydrate weiter zu Trichlor-anilin chloriert werden. Als Weg zur Darstellung reinen Trichlor-anilins in fast theoretischer Ausbeute ergibt sich die Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Anilin-Chlorhydrat bei höherer Temperatur.

Die Einführung von mehr als drei Chloratomen in den aromatischen Kern ist nicht zu erreichen, entsprechend der von Langer¹⁾ aufgestellten Regel, nach welcher die Halogenierung vieler aromatischer Verbindungen beim symmetrischen Trisubstitutionsprodukt stehen bleibt.

Die Einwirkung des Sulfurylchlorids auf Anthranilsäure entspricht der auf Anilin, jedoch entstehen nur ein Mono- und ein Dichlor-produkt. Die erhaltene Dichlorverbindung war leicht mit der von Dorsch²⁾ dargestellten 2-Amino-3.5-dichlor-benzoesäure zu identifizieren. Die von uns erhaltene Monochlor-anthranilsäure vom Schmp. 204° war dagegen mit keiner der in der Literatur beschriebenen Verbindungen in Einklang zu bringen. Die Handbücher³⁾ schreiben den vier möglichen Monochlor-anthranilsäuren folgende Schmelzpunkte zu:

I. 4-Chlor-2-amino-benzoesäure . . .	Schmp. 235°
II. 5-Chlor-2-amino-benzoesäure . . .	» 148°
III. 6-Chlor-2-amino benzoesäure . . .	» 146—147°
IV. ?(m)-Chlor-2-amino-benzoesäure . .	» 204°.

Der letztgenannten (IV.) könnte naturgemäß nur die Struktur einer 3-Chlor-2-amino-benzoesäure zukommen. Dieser Konstitution entspricht aber die von uns erhaltene Verbindung nicht; der Chlor-anthranilsäure vom Schmp. 204° kommt, wie ein doppelter

¹⁾ B. 15, 1061, 1328 [1882]. ²⁾ J. pr. [2] 33, 52 [1886].

³⁾ Beilstein, III. Aufl., II, 1277; Richter, Lexikon der Kohlenstoffverbindungen, III. Aufl., I, 741.

Strukturbeweis einwandfrei ergibt, die Formel der 5-Chlor-2-amino-benzoesäure (II.) zu, während der unter (IV.) genannten Verbindung der Schmp. 148° eigen ist. Der Fehler in der bisherigen Bezeichnung ist zweifellos dadurch entstanden, daß die Säure vom Schmp. 148° (II.) als *m*-Chlor-*o*-amino-benzoesäure bezeichnet wurde¹⁾, was sich sowohl auf (II.), als auch auf (IV.) beziehen kann. Den vier Monochloranthranilsäuren sind demnach in Zukunft folgende Schmelzpunkte zuzuteilen:

3-Chlor-2-amino-benzoesäure . . .	Schmp. 148°
4-Chlor-2-amino-benzoesäure . . .	» 235°
5-Chlor-2-amino-benzoesäure . . .	» 204°
6-Chlor-2-amino-benzoesäure . . .	» 146—147°.

Der Strukturbeweis für die 5-Chlor-2-amino-benzoesäure wurde in der Weise geführt, daß die Säure 1.) durch Diazotieren und Behandeln nach Sandmeyer in die 2,5-Dichlor-benzoesäure und 2.) durch Abspaltung von Kohlensäure in *p*-Chlor-anilin übergeführt wurde.

Die Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Anthranilsäure-Chlorhydrat bei höherer Temperatur führt ausschließlich zur 3,5-Dichlor-2-amino-benzoesäure.

p-Amino-phenol reagiert mit Sulfurylchlorid nicht im gleichen Sinne, wie die bisher gegebenen Beispiele. Hier werden nicht nur sämtliche freien Stellen des Kerns durch Chlor substituiert, sondern auch die Wasserstoffatome der Aminogruppe; es entsteht das Chloramin 1-Oxy-2,3,5,6-tetrachlor-4-dichloramino-benzol von nebenstehender Formel. Diese Verbindung zeigt die üblichen Reaktionen der Chloramine, insbesondere wird durch Natronlauge aus der Chloraminogruppe Chlor unter Hypochlorit-Bildung abgespalten. Als Nebenprodukt bei der Bildung des Chloramins entsteht in kleinen Mengen Chloranil.

Mit der näheren Untersuchung des beschriebenen Chloramins und mit Übertragung der entsprechenden Reaktion auf andere Amino-phenole sind wir beschäftigt.

Versuche.

Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Anilin.

In eine Lösung von 45 g Sulfurylchlorid in 250 ccm völlig trockenem Äther werden am Rückflußkühler unter Feuchtigkeitsabschluß 10 g Anilin, gelöst in 20 ccm Äther, langsam eingetropft. Jeder Tropfen ruft starkes Zischen und heftige Gasentwicklung her-

¹⁾ B. 6, 175 [1873].

vor, ein weiß oder hellgrün gefärbter Krystallbrei scheidet sich ab. Nach Beendigung der Reaktion wird überschüssiges Sulfurylchlorid durch Eiswasser zerstört, in der entstehenden Salzsäure löst sich ein großer Teil der Krystalle. Nun wird der Äther abdestilliert; es hinterbleibt eine fast farblose, mit Krystallen durchsetzte Lösung, welche filtriert wird. Der Rückstand wird getrocknet und aus Alkohol umkrystallisiert; er kann dann leicht als 2.4.6-Trichlor-anilin identifiziert werden (vergl. später).

Aus dem Filtrat werden durch Natronlauge die Basen in Freiheit gesetzt, mit Äther aufgenommen und der Äther-Auszug über geglühtem Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels hinterbleibt ein gelbes Öl, das bei 185–240° siedet, wobei die höher siedenden Fraktionen in der Vorlage teilweise erstarren. Durch Destillation läßt sich keine Trennung in charakterisierte Bestandteile erreichen, wohl aber durch Wasserdampf-Destillation der Sulfate nach der Methode von Beilstein und Kurbatow¹⁾: Das Basengemisch wird mit einer kleinen Menge verd. Schwefelsäure unter Eiskühlung so lange geschüttelt, bis es erstarrt. Die überschüssige Schwefelsäure wird vorsichtig abgegossen und die hinterbleibende Krystallmasse mit Wasserdampf destilliert. Ein gelbes Öl geht über, das in der Vorlage erstarrt und nach dem Abfiltrieren, Trocknen und Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmp. 62°, sowie den Sdp. 242° des 2.4-Dichlor-anilins zeigt.

0.1696 g Sbst.: 0.3020 g AgCl. — 0.1833 g Sbst.: 0.3242 g AgCl.

$C_6H_5NCl_2$. Ber. Cl 43.83. Gef. Cl 44.05, 43.76.

Der bei der Wasserdampf-Destillation bleibende Rückstand wird alkalisch gemacht, mit Äther ausgeschüttelt, die Äther-Lösung über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel abdestilliert. Es hinterbleibt ein gelbes Öl, das bei Eiskühlung teilweise erstarrt. Zur Entfernung von Anilin werden unter Eiskühlung einige Tropfen verd. Salzsäure zugegeben, bis der größte Teil der Krystallmasse fest geworden ist, dann wird abfiltriert und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert. Die so erhaltene Substanz zeigt alle Eigenschaften des *p*-Chlor-anilins, Schmp. 69°, Sdp. 230°.

0.2092 g Sbst.: 0.2336 g AgCl.

C_6H_5NCl . Ber. Cl 27.82. Gef. Cl 27.62.

Die drei hier beschriebenen gechlorten Aniline werden zu je etwa 30 % Ausbeute erhalten.

¹⁾ A. 176, 37 [1875].

2.4.6-Trichlor-anilin.

1. Aus Anilin: Zu einer eisgekühlten Lösung von 45 g Sulfurylchlorid in 100 ccm trockenem Benzol läßt man eine Lösung von 10 g Anilin in 10 g Benzol langsam zutropfen. Das Reaktionsgemisch wird am Rückflußkühler im Wasserbad langsam erwärmt und so lange auf höchstens 70° gehalten, bis keine Gasentwicklung mehr stattfindet, dann werden bei derselben Temperatur Benzol und Reste des Sulfurylchlorids im Vakuum abdestilliert, der feste rötliche Rückstand mit Wasser herausgespült und auf dem Filter gewaschen, bis das Filtrat keine Chlorreaktion mehr zeigt. Der Rückstand ist nach 1—2-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol reines 2.4.6-Trichlor-anilin, Schmp. 77.5°, Sdp. 262°. Ausbeute 70—75 % d. Th.

0.2030 g Sbst.: 0.4437 g AgCl.

$C_6H_4NCl_3$. Ber. Cl 54.17. Gef. Cl 54.07.

2. Aus Anilin-Chlorhydrat: 10 g reines, sehr fein gepulvertes Anilin-Chlorhydrat werden mit wenig Benzol angefeuchtet und mit 34 g Sulfurylchlorid versetzt. Dann wird am Rückflußkühler im Wasserbad langsam angewärmt, bis Gasentwicklung beginnt; durch langsame Temperatursteigerung wird die Reaktion in gleichmäßigem Gang gehalten, nach 5—6-stündigem Erwärmen auf höchstens 70° ist die Umsetzung vollendet. Weiterbehandlung wie oben. Ausbeute 90—95 % d. Th.

0.1402 g Sbst.: 0.3063 g AgCl.

$C_6H_4NCl_3$. Ber. Cl 54.17. Gef. Cl 54.05.

Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Anthranilsäure:
5-Chlor-2-amino-benzoesäure.

20 g sehr fein gepulverte Anthranilsäure werden im Laufe von 10 Min. in eine durch Kältemischung gekühlte Lösung von 26 g Sulfurylchlorid in 350 ccm absol. Äther eingetragen und aus dem entstandenen weißen Krystallbrei Äther und Sulfurylchlorid-Reste durch Abdunsten im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit 150 ccm Wasser versetzt, nach einigen Stunden abgesaugt, mehrfach mit Wasser gewaschen und dann mit 400 ccm 8 proz. Salzsäure bei 60—70° digeriert, wobei der Hauptteil in Lösung geht. Der ungelöste Rückstand besteht nach dem Abfiltrieren aus etwa 3 g graugrün gefärbter, feiner Nadeln, welche auf 2.5-Dichlor-anthranilsäure weiterverarbeitet werden (s. unten).

Das salzsaure Filtrat wird mit Natronlauge bis zur eben beginnenden Fällung versetzt, dann die Ausscheidung durch Zugabe konz. Natriumacetat-Lösung vollendet. Der Niederschlag wird abgesaugt,

mehrfach mit Wasser gewaschen und getrocknet. Zur Reinigung wird in einem geringen Überschuß heißen absol. Alkohols gelöst und soviel Wasser zugesetzt, daß in der Siedehitze gerade noch alles in Lösung bleibt. Beim Erkalten krystallisiert die Chlor-anthranilsäure in feinen weißen Nadeln, Schmp. 204° (korr.) unter Zersetzung. Die Säure ist sehr leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Benzol, Äther, Wasser. Die wäßrige Lösung ist schwach braun gefärbt und zeigt starke violette Fluoreszenz. Ausbeute 50 %.

0.1989 g Sbst.: 0.3553 g CO_2 , 0.0644 g H_2O . — 0.2034 g Sbst.: 14.7 ccm N (21° , 749 mm). — 0.1209 g Sbst.: 0.1018 g AgCl.

$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2\text{NCl}$. Ber. C 48.99, H 3.53, N 8.17, Cl 20.67.

Gef. » 48.73, » 3.62, » 8.27, » 20.83.

Strukturbeweis der 5-Chlor-2-amino-benzoesäure.

1. Überführung in 2.5-Dichlor-benzoesäure: 5 g der Chlor-anthranilsäure werden in 100 ccm 5-proz. Salzsäure in der Wärme gelöst und bei $65-70^{\circ}$ mit einer Lösung von 2 g Natriumnitrit in 20 ccm Wasser diazotiert. Die so erhaltene Lösung wird in eine siedende Lösung von 0.05 g Kupferchlorür in 30 ccm konz. Salzsäure eingegossen. Unter lebhafter Gasentwicklung scheidet sich 2.5-Dichlor-benzoesäure aus, die nach Umkrystallisieren aus Wasser den Schmp. 152° und den Sdp. 301° zeigt. Ausbeute 90–95 %.

0.2033 g Sbst.: 0.3264 g CO_2 , 0.0428 g H_2O . — 0.1508 g Sbst.: 0.2284 g AgCl.

$\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2\text{Cl}_2$. Ber. C 43.99, H 2.11, Cl 37.17.

Gef. » 43.80, » 2.35, » 37.46.

2. Überführung in *p*-Chlor-anilin: 5 g Chlor-anthranilsäure werden etwa $1\frac{1}{2}$ Stdn. auf 210° erhitzt, wobei langsame Gasentwicklung stattfindet. Hierauf wird destilliert; das bei 230° übergehende *p*-Chlor-anilin erstarrt in der Vorlage und zeigt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmp. $69-70^{\circ}$.

0.2145 g Sbst.: 0.2394 g AgCl.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{NCl}$. Ber. Cl 27.82. Gef. Cl 27.61.

3.5-Dichlor-2-amino-benzoesäure.

1. Aus Anthranilsäure: Der bei Chlorierung der Anthranilsäure erhaltene, in 8-proz. Salzsäure unlösliche Rückstand (s. oben) wird aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 224° ; Ausbeute 3 g aus 10 g Anthranilsäure.

2. Aus Anthranilsäure-Chlorhydrat: 5 g trocknes, sehr fein gepulvertes Anthranilsäure-Chlorhydrat wird mit 10 ccm Benzol angefeuchtet und am Rückflußkühler im Wasserbad mit 12 g Sulfurylchlorid auf $65-70^{\circ}$ erwärmt. Nach 5–6 Stdn. ist die Umsetzung vollendet. Durch Evakuieren werden Benzol- und Sulfu-

rylchlorid-Reste entfernt; die zurückbleibende feste Masse wird mit Wasser herausgespült, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Die so erhaltene 3.5-Dichlor-2-amino-benzoesäure ist in Alkohol sehr leicht, in Äther und Benzol schwer, in Wasser und verd. Salzsäure fast gar nicht löslich. Ausbeute 80–85 % d. Th.

0.2082 g Sbst.: 0.3093 g CO₂, 0.0481 g H₂O. — 0.2001 g Sbst.: 12.05 ccm N (21°, 750 mm). — 0.2092 g Sbst.: 0.2934 g AgCl.

C₇H₅O₂NCl₂. Ber. C 40.79, H 2.45, N 6.80, Cl 34.43.

Gef. » 40.53, » 2.59, » 6.90, » 34.23.

Einwirkung von Sulfurylchlorid auf *p*-Amino-phenol:

1-Oxy-2.3.5.6-tetrachlor-4-dichloramino-benzol

5 g *p*-Amino-phenol werden mit 62.5 g (10 Mol.) Sulfurylchlorid übergossen und am Rückflußkühler im Wasserbad auf 70° erwärmt. Die Reaktion ist nach etwa 5 Stdn. beendet, was am Aufhören der Gasentwicklung erkannt wird; während dieser Zeit muß Feuchtigkeit sorgfältig ferngehalten werden. Nun wird überschüssiges Sulfurylchlorid im Vakuum abdestilliert, der Rückstand mit Äther behandelt, wobei ein beträchtlicher Teil unangegriffenes *p*-Amino-phenol zurückbleibt. Die ätherische Lösung wird eingedunstet; dabei scheiden sich weiße Krystalle ab, verunreinigt durch geringe Mengen einer sirupösen, tiefroten Masse, welche durch vorsichtiges Waschen mit wenig Alkohol leicht entfernt werden kann. Die Krystalle zeigen unter dem Mikroskop Beimengung von gelben Plättchen; diese bleiben beim Ausziehen mit kaltem Alkohol größtenteils zurück, ihre Eigenschaften und der Schmp. von 290° sind die des Chloranils. Die vollständige Entfernung des Chloranils gelingt dadurch, daß man 2–3-mal aus so wenig 50-proz. Alkohol umkrystallisiert, daß beim Kochen nicht alles in Lösung geht; das am Boden zurückbleibende Öl enthält dann den größten Teil des Chloranils.

Das derart gereinigte Chloramin ist in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Die Lösung in Eisessig ist braunrot gefärbt, trübt sich nach längerem Stehen und läßt einen Niederschlag fallen; der gleiche Niederschlag scheint beim Verdünnen mit Wasser zu entstehen. In Wasser und verd. Salzsäure ist das Chloramin unlöslich, in Natronlauge löst es sich langsam unter Violettfärbung, beim schnellen Anäuern kann es fast unverändert wiedergewonnen werden; längeres Behandeln mit Lauge führt neben anderen Veränderungen zur Abspaltung von Halogen, in der Lauge kann dann unterchlorige Säure mittels Jodtitration nachgewiesen werden. Der Schmp. des Chloramins liegt bei 71.5°; mit Wasserdampf kann es fast unzersetzt destilliert werden.

0.1726 g Sbst.: 0.1448 g CO₂, 0.0089 g H₂O. — 0.2056 g Sbst.: 0.1720 g CO₂, 0.0105 g H₂O. — 0.2018 g Sbst.: 8.0 ccm N (21°, 752 mm). — 0.2047 g Sbst.: 0.5588 g AgCl.

C₆HONCl₆. Ber. C 22.79, H 0.32, N 4.43, Cl 67.40.
Gef. » 22.90, 22.82, » 0.58, 0.57, » 4.55, » 67.53.

0.4457 g Sbst.: 12.04 g Benzol (K = 49.27): $\lambda = 0.605^\circ$. — 0.7823 g Sbst.: 12.04 g Benzol: $\lambda = 1.054^\circ$.

C₆HONCl₆. Ber. Mol.-Gew. 316. Gef. Mol.-Gew. 302, 304.

26. Hugo Weil und Walter Heerdt: Über die Reduktion von Naphthol-carbonsäuren zu Aldehyden.

[Mitteilung aus dem Chem. Laboratorium Dr. H. Weil, München.]

(Eingegangen am 28. November 1921.)

Nach Weil und Ostermaier¹⁾ gibt 2,3-Naphthol-carbonsäure bei der Reduktion mit Natrium-amalgam in borsaurer Lösung unter Zusatz eines neutral reagierenden Gemisches von Sulfit und Bisulfit Tetrahydronaphthalin-aldehyd. Dieses Ergebnis erfährt keine Änderung, wenn man die Reduktion bei einer -5° nicht überschreitenden Temperatur vornimmt — ein Verfahren, das Baeyer und seine Schüler mit Erfolg zur Fixierung niederer Reduktionsstufen angewendet haben²⁾.

Aus *O*-Acetyl-2,3-naphthol-carbonsäure wird auch bei vorsichtigster Reduktion unter Abspaltung der Acetylgruppe der Tetrahydroaldehyd erhalten. Ebenso aus 1-Amino- und aus 1-Brom-2,3-naphthol-carbonsäure unter Abspaltung von Ammoniak bzw. Bromwasserstoff.

Umgekehrt wird aus 1,2-Naphthol-carbonsäure auch bei sehr lebhaft durchgeführter Reduktion nie eine weiter gehende Reduktionsstufe, als der 1,2-Naphtholaldehyd erhalten. Die *O*-acetylierte Säure gibt unter Abspaltung von Essigsäure den gleichen Aldehyd.

4-Amino-1,2-naphthol-carbonsäure scheidet sich aus ihrer sodaalkalischen Lösung auf Zusatz von Borsäure quantitativ aus und wird, wohl aus diesem Grunde, von Amalgam nicht mehr als höchstens spurenweise angegriffen. 4-Sulfo-1,2-naphthol-carbonsäure gibt unter Abspaltung der Sulfogruppe den nicht sulfierten Aldehyd, was nach den Beobachtungen von Friedländer nicht überraschend ist³⁾.

¹⁾ B. **54**, 3217 [1921]. ²⁾ A. **245**, 143, 159, 169, 258, 187, 197.

³⁾ B. **41**, 1037 [1908].