

$C_{12}H_9O_2N_3$ . Ber. C 63.44, H 3.96, N 18.5.

Gef. > 63.38, > 4.13, > 18.3.

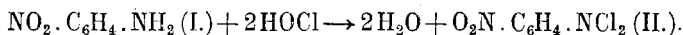
Der Schmp. des Produktes liegt bei  $133^{\circ}$ . Es erweist sich als identisch mit der im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Verbindung.

### 273. Stefan Goldschmidt und Ludwig Strohmenger: Über aromatische Chlor-amine (II.).

[Aus d. Chem. Institut d. Univ. Würzburg.]

(Eingegangen am 9. Mai 1922.)

In der ersten Mitteilung<sup>1)</sup> hat der eine von uns den einfachsten Vertreter der aromatischen Chlor-amine, das Phenyl-dichlor-amin, beschrieben. Es ist ein äußerst zersetzlicher Körper, dessen Darstellung nur unter subtilsten Bedingungen durch Einwirkung ätherischer unterchloriger Säure auf Anilin bei  $-70^{\circ}$  gelang. Wir haben die Untersuchung dieser aromatischen Chlor-amine fortgesetzt, um diese rein präparativ schwer zu handhabende Körperklasse besser kennen zu lernen; besonders aber um ihre Umsetzungsreaktionen — im Zusammenhang mit der Frage der Anilin-Oxydation<sup>2)</sup> — noch eingehender zu studieren. Wir haben zunächst die Dichlor-amine<sup>3)</sup> der drei isomeren Nitraniline untersucht und erhielten sie auch, wie wir hofften, in kristallisierter Form, aber hinsichtlich ihrer Zersetzlichkeit stehen sie nicht allzuweit hinter dem Phenyl-dichlor-amin zurück. Sie entstehen, wie die Muttersubstanz, durch Vereinigung von ätherischer unterchloriger Säure und Amin bei Temperaturen von  $-20^{\circ}$  bis  $-30^{\circ}$ :



In fester Form kann man sie dann durch Eindampfen der Lösungen bei  $-20^{\circ}$  und Ausfällen mit Petroläther gewinnen. Wir gelangten so zum *N*-Dichlor-*o*-, *-m*- und *-p*-nitranilin. Die hellgelben, kristallisierten Körper lassen sich bei  $-70^{\circ}$  tagelang unverändert aufbewahren; bei Zimmertemperatur verfärben sie sich nach kurzer Zeit und verpuffen. Die geringe Beständigkeit<sup>4)</sup> schloß eine Elementaranalyse zwar aus, wir haben aber ihre Kon-

<sup>1)</sup> Goldschmidt, B. 46, 2734 [1913].

<sup>2)</sup> Goldschmidt, B. 53, 30 [1920].

<sup>3)</sup> Die Monochlor-amine zersetzen sich hier auch in Lösung sehr schnell.

<sup>4)</sup> Beim Versuch, sie abzuwägen, verpufften sie.

stitution und Reinheit durch Umsatz mit angesäuerter Jodkalium-Lösung und Titration des ausgeschiedenen Jods mit Thiosulfat festgelegt. Denn die Chlor-amine setzten dabei, unter Rückbildung des Amins, 4 Atome Jod in Freiheit<sup>1)</sup>.

Während die Chlor-amine der isomeren Nitraniline mit ihrer Muttersubstanz schwierige Handhabung und Zersetzlichkeit teilen, stellt das Pentachlorphenyl-*N*-dichlor-amin (Heptachlor-anilin),  $C_6Cl_5.NCl_2$  (III.), einen bei gewöhnlicher Temperatur ganz beständigen, krystallisierten Körper dar<sup>2)</sup>. Dieser hält sich bei peinlichem Feuchtigkeitsausschluß wochenlang unverändert, zeigt aber im übrigen in seinen Eigenschaften die typischen Reaktionen der Chlor-amine. Er verpufft bei höherer Temperatur und zerfällt in siedendem Toluol unter Chlor-Abspaltung und Bildung von Dekachlor-azobenzol.

Die Einführung negativer Substituenten in den Benzolkern, besonders durch Besetzung der *ortho*- und *para*-Stellungen, erhöht also die Beständigkeit und Krystallisationsfähigkeit der Chlor-amine. Dies beweist, außer den eben beschriebenen Beispielen, auch das Chlor-amin des 2.4.6-Trichlor-anilins<sup>1)</sup>. Im Gegensatz dazu verringern positive Substituenten die Beständigkeit. So haben wir die Chlor-amine des *m*-Toluidins und des 1-Amino-2.3.5-trimethyl-benzols (*α-ps*-Cumidins) unter den subtilsten Bedingungen nur in Lösung darstellen können.

#### Die Zersetzungsreaktionen der Chlor-amine.

Die aromatischen Chlor-amine sind gegen Säuren sehr empfindlich; schon beim Stehen der Lösungen, in denen durch Nebenreaktionen stets etwas Salzsäure entsteht, rasch durch Zufügung ätherischer Salzsäure tritt Umlagerung zu kern-chlorierten Verbindungen ein. Aus dem *N*-Dichlor-*p*-nitranilin entsteht dabei 2.6-Dichlor-4-nitro-anilin, aus *N*-Dichlor-*o*-nitranilin erhält man verschiedene Produkte, je nachdem man mit oder ohne Überschuß an unterchloriger Säure arbeitet. Mit etwa der berechneten Menge unterchloriger Säure erhält man nach Zusatz ätherischer Salzsäure 4-Chlor-2-nitro-anilin, bei einem 30-proz. Überschuß 4.6-Dichlor-2-nitro-anilin. Dies beruht sicher auf einer partiellen Hydrolyse<sup>3)</sup> durch größere Mengen Salzsäure.

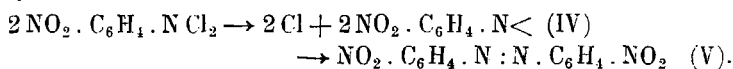
<sup>1)</sup> B. 46, 2735 [1913].

<sup>2)</sup> Neuerdings haben Eller und Klemm, B. 55, 223 [1922], ein merkwürdig beständiges Chlor-amin beschrieben.

<sup>3)</sup> wobei nicht zu entscheiden ist, ob diese vor oder nach teilweiser Umlagerung stattfindet.

Denn wenn man eine Ätherlösung des Chlor-amins sich selbst überläßt, so entsteht nur die Dichlorverbindung. Man sieht daraus, daß, ebenso wie beim *N*-Chlor-acetanilid<sup>1)</sup>, das Chlor zunächst die *para*-Stellung und, erst wenn diese besetzt ist, die *ortho*-Stellung aufsucht, dagegen nie in *meta*-Stellung zur Aminogruppe wandert. Die Produkte der Umlagerung sind, soweit eine direkte Chlorierung der Amine durchgeführt ist<sup>2)</sup>, mit dieser identisch.

Ganz anders als die Zersetzung bei Gegenwart von Salzsäure verläuft die Selbstzersetzung der Chlor-amine, die unter Abspaltung von freiem Chlor stattfindet. Es war dabei von besonderem Interesse, ob auch hier kern-chlorierte Körper entstehen. Nimmt man die Zersetzung des *N*-Dichlor-*p*-nitranilins, das bei Zimmertemperatur verpufft, in einem geschlossenen Apparat vor und leitet das abgespaltene Gas in Jodkalium-Lösung, so zeigt sich, daß  $\frac{4}{5}$  des am Stickstoff haftenden Chlors in freier Form abgespalten werden. Daneben treten (durch Chlorierungsprozesse) geringe Mengen Salzsäure auf. Als Verpuffungsrückstand war nur 4,4'-Dinitro-azobenzol zu isolieren. Der gleiche Prozeß verläuft langsam bei tiefen Temperaturen; denn bringt man in ein Röhrchen, in dem z. B. *N*-Dichlor-*p*-nitranilin bei  $-70^{\circ}$  sich befindet, Jodkalium-Stärke-Papier, so bläut sich dieses bald. Dem Verlauf dieses Zerfalls wird man nur gerecht, wenn man zuerst Bildung des Radikals IV annimmt, das sich zur Azoverbindung V polymerisiert:

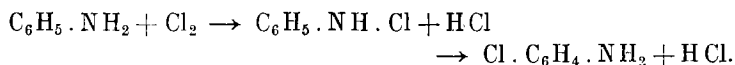


Die Selbstzersetzung in Lösungsmitteln verläuft verschieden, je nach der Temperatur, bei der man sie vor sich gehen läßt: Arbeitet man z. B. in siedendem Äther, so geht die Chlor-Abspaltung langsam vor sich; das abgespaltene Chlor chloriert den Äther unter Bildung von Salzsäure; und diese bewirkt eine Umlagerung zum kern-chlorierten Produkt. In höher siedenden Lösungsmitteln dagegen tritt die Chlor-Abspaltung fast augenblicklich ein, viel rascher als die durch Chlorierung des Lösungsmittels entbundene Salzsäure eine Kernwanderung bei unverändertem Chlor-amin hervorrufen kann. Wir haben deshalb bei der Zersetzung des *N*-Dichlor-*p*-nitranilins in Benzoeester nur 4,4'-Dinitro-azobenzol und analog bei der Zersetzung des *N*-Dichlor-*o*-nitranilins in Tetrachlorkohlenstoff 2,2'-Dinitro-azobenzol isoliert.

<sup>1)</sup> Soc. 77, 797.

<sup>2)</sup> Flürscheim, Soc. 93, 1772 [1908]; C. 1909, I, 159.

Das Studium der aromatischen Chlor-amine und ihrer Zersetzung gestattet, über die zwei Wege, welche die Kernchlorierung aromatischer Amine nehmen kann, eine Entscheidung zu treffen. Diese kann etwa so wie die Halogenierung<sup>1)</sup> oder Nitrierung<sup>2)</sup> des Benzols, für die man Addition an die Doppelbindung und sekundäre Abspaltung annimmt, verlaufen, oder man muß den primären Eingriff des Halogens am Stickstoff in folgender Weise suchen:



Die außerordentlich leichte Bildung der Chlor-amine — schon bei tiefen Temperaturen —, ihre glatte Umlagerung durch Salzsäure und die Identität dieser Umlagerungsprodukte mit denen der direkten Kernchlorierung sprechen für den zweiten der möglichen Wege. Eine weitere Stütze hierfür bietet auch die unter Chlor-Abspaltung verlaufende Selbstzersetzung der *N*-Dichlor-*o*-nitraniline, die halogenfreie Azokörper liefert. Man hätte aber bei einer direkten Kern-Chlorierung — gerade bei den hohen Temperaturen und bei der Abspaltung aktiven Chlors — kernchlorierte Produkte erwarten müssen. Trotz alledem wird man bei der einseitigen Formulierung des Vorganges eine gewisse Vorsicht bewahren müssen nach den Erfahrungen, die man bei der Deutung des Verlaufs der Kupplungsreaktion gemacht hat<sup>3)</sup>.

#### Die Umsetzungsprodukte der aromatischen Chlor-amine.

In den aromatischen Chlor-aminen ist das Chlor außerordentlich reaktionsfähig; es reagiert mit Kupferpulver, Natriumäthylat, Ammoniak, Thiosulfat und mit neutraler Jodkalium-Lösung. Die Endprodukte der Reaktion sind, wie beim Phenyl-dichloramin schon früher<sup>4)</sup> festgestellt wurde, Azobenzol und *N*-Phenyl-chinondiimid.

Analog liefert das Chloramin des *m*-Toluidins beim Umsatz beim Jodkalium<sup>5)</sup>, *N-m*-Tolyl-toluchinon-diimid

<sup>1)</sup> A. 306, 128; Holleman, Die direkte Einführung von Substituenten in den Benzolkern, Leipzig 1910, S. 476.

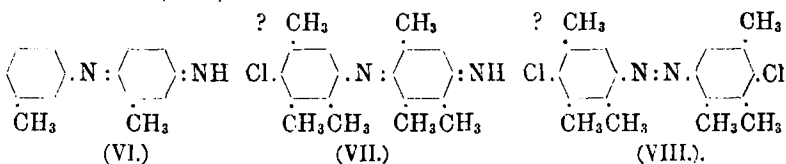
<sup>2)</sup> Wieland, B. 53, 202 [1920].

<sup>3)</sup> Dimroth, B. 40, 2404, 4460 [1907]; 41, 4012 [1908]; K. H. Meyer, A. 398, 71 [1913]; B. 52, 1468 [1909].

<sup>4)</sup> I. c.

<sup>5)</sup> Der Umsatz mit Jodkalium schließt den Einwand intermediärer Zwischenverbindungen aus (z. B. Bildung von Doppelverbindungen mit Cu-Pulver).

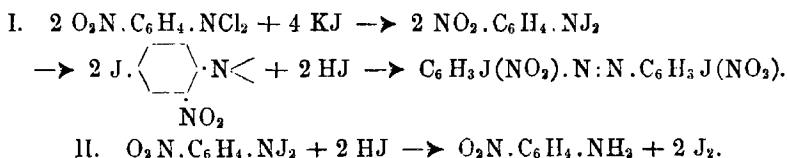
(VI.) und *p*-Dichlor-azotoluol<sup>1)</sup>: *N*-Dichlor-*α*-*ps*-cumidin gibt *N*-*p*-Chlorcumyl-cumochinon-diimid (VII.) und Dichlor-azocumol (VIII.).



Die Konstitution der beiden Aryl-chinon-diimide wurde durch Spaltung mit verd. Schwefelsäure festgelegt: VI. liefert *m*-Toluidin und Toluchinon, VII. Chlor-cumidin und Cumochinon. Die Entstehung des gechlorten Cumochinon-diimids erklärt sich nur durch sekundäre Chlorierung der chlorfreien Substanz<sup>2)</sup>. Denn eine vorhergehende partielle Kernumlagerung hätte nie die Monochlorverbindung, ja bei besetzter *para*-Stellung überhaupt kein Chinonimid liefern dürfen. Nicht völlig auszuschließen ist Möglichkeit der Bildung der gechlorten Azoverbindung (VIII.) auf diesem Wege.

Die Umsetzung der Chlor-amine der Nitraniline und des Pentachlor-anilins führt zu den entsprechenden Azokörpern, im Gegensatz zu den Chloraminen des Anilins, Toluidins und Cumidins, auch dann ausschließlich, wenn wie beim *o*- und *p*-Nitranilin die *para*-Stellungen zur Aminogruppe unbesetzt sind<sup>3)</sup>.

Einen abweichenden Verlauf zeigt nur das *N*-Dichlor-*o*-nitranilin beim Umsatz mit Jodkalium. Es liefert dabei 4,4'-Dijod-2,2'-dinitro-azobenzol, für dessen Entstehung man folgenden Verlauf annehmen muß:



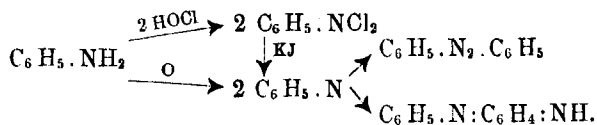
Der Umsatz erfolgt stets unter starker Jod-Ausscheidung, eine quantitative Prüfung ist nicht angängig wegen der stets beobachteten starken Schmierbildung, die auch die Isolierung des Nitranilins aus der Mutterlauge ausschloß.

<sup>1)</sup> Beim Umsatz mit Cu wurde einmal halogenfreie Azoverbindung erhalten.

<sup>2)</sup> Daher findet sich auch stets Monochlor-cumidin unter den Reaktionsprodukten.

<sup>3)</sup> Also nie zu Aryl-chinon-diimiden.

Schon früher ist von dem einen von uns (Goldschmidt) die Ansicht ausgesprochen worden, daß die Um- und Selbstzersetzungsreaktionen der aromatischen Chloramine unter Zwischenbildung eines Radikals  $R.N=$ <sup>1)</sup> verlaufen. Diese Ansicht wird durch die weitere Untersuchung aufs beste bestätigt. Stets treten die Polymerisationsprodukte dieses Radikals auf, die entweder nur Azokörper oder *N*-Aryl-chinon-diimid und Azokörper sind, je nach Wahl des Amins, von dem man ausgeht<sup>2)</sup>. Die gleichen Produkte treten bei der Einwirkung eines Oxydationsmittels auf Anilin und seine Homologen auf<sup>3)</sup>, soweit sich die Oxydation durchführen läßt<sup>4)</sup>. Daher erhält die von Goldschmidt früher ausgesprochene Ansicht, daß die beiden Reaktionen auch über dieselben Zwischenprodukte — das Radikal  $R.N=$  führen, erneute Stützen.



### Beschreibung der Versuche.

Darstellung der ätherischen unterchlorigen Säure.

Unter Verbesserung der Wohlschen Vorschrift<sup>5)</sup> verfahren wir folgendermaßen: In eine Mischung von 100–150 g Eis und 250 g Eiswasser leitet man unter Außenkühlung mit Eis bei ständigem, raschem Turbinieren einen äußerst lebhaften Chlorstrom ein; wenn im Verlauf von  $\frac{1}{2}$  Stde. die grün gewordene Flüssigkeit zu einem Brei von Chlorhydrat geworden ist, unterbricht man und trägt langsam in Portionen Natriumbicarbonat ein, bis etwas davon ungelöst bleibt (dabei verschwindet unter Kohlensäure-Entwicklung das Chlorhydrat sowie die intensiv grüne Farbe). Im großen Scheidetrichter schüttelt man dann sofort mit 300 ccm absol. Äther aus und verfährt dann wie in der früheren Vorschrift angegeben<sup>6)</sup>, weiter.

### *N*-Dichlor-*p*-nitranilin.

Man trägt 2.5 g *p*-Nitranilin (1 Mol.) in kleinen Anteilen unter ständigem Umschütteln in eine auf  $-20^\circ$  gekühlte Lösung von 2.0 g unterchloriger Säure (2 Mol.) in absol. Äther ein. Unter Lösung der Substanz nimmt die Flüssigkeit allmählich eine schwefelgelbe Farbe an, gleichzeitig krystallisiert Eis aus. Nachdem alles Nitranilin zugeben ist, kühlt man zur möglichst völligen Entfernung des Wassers auf  $-70^\circ$  ab, saugt wie früher beschrieben<sup>6)</sup>,

<sup>1)</sup> I. c., S. 2730.

<sup>2)</sup> Für den Reaktionsverlauf ist es offenbar gleichgültig, welche der erwähnten Umsatzreaktionen man wählt.

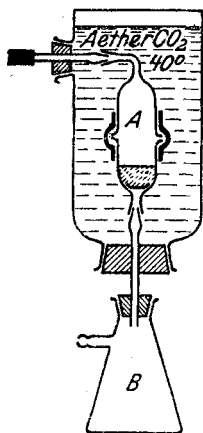
<sup>3)</sup> B. 53, 28 ff. [1920].

<sup>4)</sup> *o*- und *p*-Nitranilin lassen sich mit Bleidioxyd nicht oxydieren.

<sup>5)</sup> B. 40, 94 [1907].

<sup>6)</sup> B. 46, 2735 [1913].

vom Eis ab und destilliert den Äther bei  $-20^{\circ}$  im Vakuum ab, indem man durch die Capillare einen sorgfältig getrockneten Luftstrom leitet. Wenn das Volumen nur noch 50 ccm beträgt, unterbricht man, kühlt auf  $-70^{\circ}$  und saugt wie oben vom Eis ab. Dann destilliert man den Äther bei  $-20^{\circ}$  im Vakuum weiter ab, bis sich Krystalle ausscheiden und das Flüssigkeitsvolumen nur noch 10 ccm beträgt.



Dann versetzt man mit 20 ccm gekühltem Pentan und saugt das Chloramin in die nebenstehende Filtriervorrichtung A unter peinlichem Feuchtigkeitsausschluß; etwa zurückgebliebene Substanz wird mit Pentan ( $-20^{\circ}$ ) auf das Filter gespült. Man nimmt B ab und trocknet im Vakuum 2 Stdn. unter Kühlung auf  $-50^{\circ}$ . Der hierbei durch die Vorrichtung gesaugte Luftstrom muß sorgfältig über Chlorcalcium, Phosphor-pentoxid und schließlich über Natronkalk getrocknet sein. Die trockne Substanz stößt man rasch in ein Filterglas und bewahrt unter Kühlung mit fester Kohlensäure bei peinlichem

Feuchtigkeitsausschluß auf. (Abschluß mit Natronkalk- und Chlorcalcium-Rohr). Fortlaufendes Arbeiten, genaue Einhaltung der Versuchsbedingungen ist zum Gelingen unbedingt erforderlich.

Das fast quantitativ erhaltene Chloramin läßt sich bei  $-80^{\circ}$  mehrere Tage unverändert aufbewahren. Sein Schmelzpunkt läßt sich in vorgewärmten Bädern annähernd bestimmen; er liegt bei etwa  $50^{\circ}$ . Es bildet rötlich gelbliche Prismen, die sich bei Zimmertemperatur in wenigen Minuten zersetzen. Dabei färben sie sich zuerst hellrot, dann dunkelrot, schmelzen zu einer schwärzlichen, leicht beweglichen Masse, die nach einigen Sekunden unter Ausstoßung einer braunen Rauchwolke verpufft. Dabei tritt intensiver Chlor-Geruch auf. Der Verpuffungsrückstand gibt nach dem Verreiben mit wenig Alkohol und zweimaligem Umkrystallisieren aus Eisessig glänzend rote Nadeln vom Schmp.  $222^{\circ}$  des 4,4'-Dinitro-azobenzols. Auch bei  $0^{\circ}$  spaltet das Chloramin langsam Chlor ab; ein über die Substanz gehaltenes, feuchtes Jodkalium-Stärke-Papier wird schnell blau. Das *N*-Dichlor-*p*-nitranilin löst sich leicht in Äther, schwer in Alkohol, sehr schwer in Petroläther.

Die Zersetzlichkeit schließt die Elementaranalyse aus; dagegen gelingt die Analyse durch Umsatz mit angesäuerter Jodkalium-Lösung. An kalten Wintertagen bei Temperaturen unter  $0^{\circ}$  kann man die Substanz

im Freien abwägen, nachdem man die auf  $-80^{\circ}$  gekühlte Substanz auf Lufttemperatur erwärmt hat. Bei höherer Temperatur bringt man in einen mit Glasstopfen verschlossenen Erlenmeyer-Kolben etwa 20 ccm Alkohol, wägt, füllt dann 0.1—0.2 g Substanz nach und bringt diese, zur Vermeidung von Verpuffung unter dem Alkohol, durch Umschütteln schnell in Lösung. Dann wägt man sofort wieder und gibt die Flüssigkeit in angesäuerte, alkoholisch-wäßrige Jodkalium-Lösung, spült mit Alkohol nach und titriert mit  $n/_{10}$ -Thiosulfat. Gegen Ende der Titration verdünnt man mit 500 ccm Wasser und setzt Stärkelösung zu. Es verbrauchten:

0.1780 g	Sbst.	33.85 ccm	$n/_{10}$ -Thiosulfat,	ber.	34.4.
0.0740 g	»	13.85 »	»	»	11.3.

Der etwas niedrige Wert führt sich wohl auf Spuren von Feuchtigkeit zurück, die der Substanz immer noch anhängen.

Einwirkung von ätherischer Salzsäure auf *N*-Dichlor-*p*-nitranilin: Zu einer Lösung, die aus 2.0 g *p*-Nitranilin und 1.7 g unterchloriger Säure in 200 ccm Äther bereitet war, ließ man nach dem Ausfrieren des Wassers und Filtration bei  $20^{\circ}$  langsam unter Umschütteln 5 ccm mit Salzsäuregas gesättigten Äther zutropfen. Die ersten Tropfen bereits erzeugen eine gelblich-flockige Ausscheidung, die beim Umschütteln in Form einer Trübung bestehen bleibt. Nach einigen Minuten fällt ein braunes Öl, das bald zu einer citronengelben, feinkrystallinen Masse erstarrt. Im Verlauf einer Stunde vermehrt sich die Ausscheidung, der Titer an aktivem Chlor sinkt auf einen ganz kleinen Wert; er wurde durch Titration mit Jodkalium und Thiosulfat bestimmt. Man saugt die gelben Krystalle ab, wäscht zur Entfernung der Salzsäure mit Wasser und trocknet. Das so erhaltene 4-Nitro-2,6-dichlor-anilin ist völlig rein und schmilzt bei  $189-190^{\circ}$ . Aus Alkohol krystallisiert es in hellgelben, verfilzten Nadeln vom gleichen Schmelzpunkt. Ausbeute fast quantitativ.

0.1319 g Sbst.: 0.1671 g  $\text{CO}_2$ , 0.0255 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1515 g Sbst.: 17.5 ccm N (745 mm,  $16.5^{\circ}$ ). — 0.1899 g Sbst.: 0.2618 g AgCl.

$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_2$ . Ber. C 34.80, H 1.95, N 13.54, Cl 31.26.  
Gef. » 34.56, » 2.16, » 13.38, » 34.11.

Umsetzung von *N*-Dichlor-*p*-nitranilin mit Jodkalium: Eine in bekannter Weise hergestellte Lösung von 2.0 g unterchloriger Säure und 2.5 g Nitranilin in 200 ccm Äther läßt man in eine auf  $-20^{\circ}$  gekühlte Lösung von 8 g Jodkalium in 40 ccm Wasser und 40 ccm Alkohol einlaufen. Hierbei tritt augenblicklich Jod-Abscheidung und starke Farbvertiefung ein. Zur Entfernung des Jods schüttelt man mehrere Stunden mit schwach alkalischer<sup>1)</sup> Thiosulfat-Lösung, trennt die hellrote wäßrige Schicht

<sup>1)</sup> Zur Verhinderung der Schwefel-Abscheidung bei Gegenwart von etwas Säure.



von der tiefroten ätherischen, die noch einige Male mit Wasser gewaschen wird. Dann saugt man von den im Äther suspendierten braunroten Krystallen ab und verreibt diese zur Entfernung von Schmieren mit wenig Alkohol. Zur Reinigung krystallisiert man aus Alkohol und dann aus Eisessig um, dem man eine Spur Chromsäure<sup>1)</sup> zugesetzt hat. Man erhält so das 4.4'-Dinitro-azobenzol in roten, glänzenden Nadeln, die bei 219° sintern und bei 222° schmelzen<sup>1)</sup>. Eindampfen der Äther-Lösung liefert noch eine kleine Menge stark verschmierter Krystalle, die sich wie oben reinigen lassen. Ausbeute: 1.0 g.

0.1843 g Sbst.: 0.3578 g CO<sub>2</sub>, 0.0532 g H<sub>2</sub>O. — 0.1283 g Sbst.: 22.7 ccm N (751 mm, 17.5°).

C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 52.93, H 2.96, N 20.59.

Gef. » 52.96, » 3.23, » 20.55.

Einwirkung von ätherischem Ammoniak auf *N*-Dichlor-*p*-nitranilin: Zu einer Lösung von 1 g Dichlor-*p*-nitranilin in 60 ccm Äther, die auf die Hälfte eingengt und vom Eis filtriert war, ließ man 80 ccm einer frisch mit Ammoniak gesättigten Äther-Lösung zutropfen. Die Flüssigkeit trübte sich und wurde schließlich himbeerrot, nachdem etwa 40 ccm ätherischen Ammoniaks zugefügt waren. Gleichzeitig tritt Abscheidung eines weißen Körpers<sup>2)</sup> ein. Man ließ etwa 20 Stdn. bei —20° stehen. Trotz Ammoniak-Überschusses und langen Stehens war immer noch aktives Chlor vorhanden (Bildung von NH<sub>2</sub>Cl?). Der Titer (an HOCl) war nur auf 1/4 gesunken. Dann wurde mit Thiosulfat durchgeschüttelt und die Äther-Lösung getrocknet. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieben wenig verschmierte, krystalline Aggregate, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol und Eisessig bei 222° schmolzen. Mischprobe mit 4.4'-Dinitro-azobenzol ergab keine Depression.

Einwirkung von Natriumäthylat auf *N*-Dichlor-*p*-nitranilin: Zu einer aus 2.95 g *p*-Nitranilin und 2.4 g unterchloriger Säure in 200 ccm Äther wie immer bereiteten Lösung läßt man bei —20° eine Lösung von 0.8 g Natrium (ber. 1.0 g, Überschuß ist zu vermeiden, da sonst Verschmierung eintritt) in 40 ccm Alkohol zufließen. Unter Abscheidung eines weißlichen Körpers tritt tiefe Rotfärbung der Flüssigkeit ein. Nach einiger Zeit schüttelt man mit Thiosulfat und dann mit Wasser durch. Nach Abtrennung der tiefbraunen wäßrigen Schicht wird die tiefrote Ätherschicht mit Natriumsulfat getrocknet und abdestilliert. Man erhält rote Krystalle, die mit Alkohol verrieben und wie oben aus

<sup>1)</sup> Werner und Stiasny, B. 32, 3258 [1899].

<sup>2)</sup> NH<sub>4</sub>Cl, in Wasser löslich.

Eisessig umkrystallisiert werden. Sie schmolzen dann bei 222°. Ausbeute: 1 g.

Die Selbstzersetzung des *N*-Dichlor-*p*-nitranilins.

a) Ohne Lösungsmittel: Man bringt in ein Fraktionierkölbchen, das mit drei Vorlagen verbunden ist, die Jodkalium-Lösung enthalten, 0.1—0.2 g Substanz<sup>1)</sup> und verschließt fest durch einen Gummistopfen. Nach einigen Minuten tritt unter Chlor-Abspaltung Verpuffung ein. Man hat bei der heftigen Reaktion darauf zu achten, daß keine Lösung der Verschlüsse und kein Herauspritzen von Jodkalium-Lösung stattfindet, daß aber andererseits alles Chlor absorbiert wird. Das ausgeschiedene Jod wurde mit Thiosulfat zurücktitriert. 0.15 g Sbst. verbr. 11.6 ccm  $\frac{n}{10}$ -Thiosulfat, ber. 14.50 ccm. Der zu niedrige Wert rührt davon her, daß Chlor zu Nebenreaktionen (Kernchlorierung, Umlagerung!) verbraucht wird. Die wäßrige Schicht enthielt Salzsäure. Der Verpuffungsrückstand erwies sich nach dem Umkrystallisieren als 4.4'-Dinitro-azobenzol vom Schmp. 222°.

b) In Lösungsmitteln: Äther: Eine größere Menge *N*-Dichlor-*p*-nitranilin wird in der eben ausreichenden Menge absol. Äther gelöst und in einem mit Rückflußkühler versehenen Gefäß unter zeitweisem Umschütteln bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die ursprünglich gelbbraune Lösung wird nach einiger Zeit rot unter Abscheidung einer geringen Menge roter Krystalle. Nach 2-stündigem Stehen gerät die Lösung ins Sieden und erstarrt binnen einiger Minuten zu einem Brei gelbbrauner Krystalle. Man saugt ab, verreibt mit kaltem Alkohol zur Entfernung der Schmieren und kocht mit Alkohol aus. Von den geringen Mengen ungelöster roter Krystalle (4.4'-Dinitro-azobenzol?) filtriert man ab und läßt erkalten. Man erhielt gelbe Prismen, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren bei 189° schmolzen. Misch-Schmelzpunkt mit 2.6-Dichlor-4-nitro-anilin keine Depression.

Petroläther: Lösungen der Substanz geben die gleichen Zersetzungsprodukte, nur größere Mengen 4.4'-Dinitro-azobenzol.

Essigsäure-anhydrid: Innerhalb einiger Zeit erstarrt die Lösung unter Abscheidung von 2.6-Dichlor-4-nitro-anilin vom Schmp. 189°.

Äthylbenzoat: Man löst 0.3 g Substanz in möglichst wenig Äthylbenzoat und läßt die Lösung in 10 ccm am Rückflußkühler siedenden Äthylbenzoats einlaufen. Die Lösung wird sofort dunkelrot, Salzsäure ent-

<sup>1)</sup> Man wog bei -20° im Freien.

weicht. Nach dem Erkalten und längeren Stehen erhält man rote Krystalle, die nach dem Umkrystallisieren bei  $222^{\circ}$  schmelzen.

### *N*-Dichlor-*o*-nitranilin.

In eine Lösung von 6.25 g unterchloriger Säure (2 Mol.) in 120 ccm absol. Äther trägt man bei  $-20^{\circ}$  allmählich unter Umschütteln 8 g (1 Mol.) feingepulvertes *o*-Nitranilin ein. Unter Ausscheidung von Eis wurde die grüne Farbe der Lösung allmählich gelb. Man filtriert wie beim *p*-Nitranilin bei  $-80^{\circ}$  und behandelt in analoger Weise weiter. Die Flüssigkeit soll sich bei Eindampfen und Filtrieren nie über  $-10^{\circ}$  erwärmen (Zersetzung!). Beim Eindampfen auf 5–10 ccm scheiden sich die Krystalle des Chloramins ab, das wie oben gereinigt, isoliert und getrocknet wird.

Das *N*-Dichlor-*o*-nitranilin bildet hellgelbe bis bräunliche, in Drusen vereinigte Prismen, die sich bei tiefer Temperatur längere Zeit unverändert aufbewahren lassen. Sie schmelzen (in vorgewärmten Bädern) bei  $48-50^{\circ}$  unter völliger Zersetzung; bei Zimmertemperatur färben sie sich dunkel, zerfließen zu einer braunen Masse und verpuffen dann unter Ausstoßung einer grünen Chlorwolke, ebenso wenn man sie auf konz. Jodkalium-Lösung gibt. Die Substanz löst sich leicht in Äther, Tetrachlorkohlenstoff und Äthylbenzoat, schwer in Alkohol und sehr schwer in Petroläther.

Eine Elementaranalyse ist wie beim *p*-Isomeren ausgeschlossen. Dagegen ließ sich hier ebenso wie dort die Zusammensetzung durch Umsatz mit angesäuerter Jodkalium-Lösung und Titration mit Thiosulfat bestimmen<sup>1)</sup>.

0.1986 g Sbst. verbr.  $34.0 \text{ } n_{10}$ -Thiosulfat, ber. 38.38. — 0.2190 g Sbst. verbr.  $39.5 \text{ } n_{10}$ -Thiosulfat, ber. 41.16.

Zersetzungserscheinungen: Ätherlösungen des Chloramins zersetzen sich bei gewöhnlicher Temperatur langsam unter Bildung von 4,6-Dichlor-2-nitro-anilin. Löst man das Chloramin in Tetrachlorkohlenstoff und erhitzt die Lösung schnell zum Sieden, so findet Salzsäure- und Chlor-Entwicklung statt. Bei längerem Stehen in der Kälte scheidet sich dann ein braunrotes Reaktionsprodukt ab, das abgesaugt, mit Alkohol verrieben und aus Eisessig, zuletzt aus Toluol, umkrystallisiert wird. Man erhält so 2,2'-Dinitro-azobenzol, das bei  $207^{\circ}$  sintert und bei  $209-210^{\circ}$  schmilzt<sup>2)</sup>. Es löst sich schwer in Äther, Petroläther,

<sup>1)</sup> Der etwas zu niedere Wert erklärt sich durch Spuren von Feuchtigkeit und unvermeidliche geringe Substanzzersetzung.

<sup>2)</sup> In der Literatur (B. 33, 2715 [1900]) ist der Schmp.  $194-195^{\circ}$  angegeben; die Azoverbindung war jedenfalls nicht völlig rein.

Alkohol und Tetrachlorkohlenstoff, in Eisessig und Toluol ist es in der Hitze leicht, in der Kälte schwer löslich.

Mikro-Analysen (F. Holtz): 12.123 mg Sbst.: 2.091 ccm  $N_2$  (9.5°, 749 mm). — 4.337 mg Sbst.: 8.364 mg  $CO_2$ , 1.160 mg  $H_2O$ .

$C_{12}H_8O_4N_4$ . Ber. C 52.93, H 2.96, N 20.59.

Gef. » 52.61, » 2.99, » 20.54.

Einwirkung von Jodnatrium auf *N*-Dichlor-*o*-nitranilin: Eine aus 4.9 g *o*-Nitranilin, 3.23 g unterchloriger Säure in 200 ccm Äther wie üblich hergestellte Lösung von Chlor-amin ließ man langsam bei  $-20^\circ$  in eine Lösung von 11 g Jodnatrium in 30 ccm Alkohol einfließen. Die Lösung färbte sich sofort dunkel-rotbraun. Zur Entfernung des Jods schüttelte man längere Zeit mit schwach alkalischer Thiosulfat-Lösung und wusch die Ätherschicht mit Wasser. Dann saugte man von den im Äther suspendierten gelblichen Nadelchen ab, vertrieb die Krystalle mit absol. Äther und filtrierte schnell ab. Man erhielt so 2.5 g Rohprodukt vom Schmp.  $236-240^\circ$ , das dreimal aus Benzol und schließlich aus Eisessig, dem eine Spur Chromsäure zugesetzt war, umkrystallisiert wurde. Das so erhaltene 4.4'(?)-Dijod-2.2'-dinitro-azobenzol bildet intensiv gelbe, glänzende dünne Prismen, die bei  $248-249^\circ$  schmelzen und in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln in der Kälte schwer löslich sind. Leichter lösen sie sich in siedendem Benzol und Eisessig.

0.1846 g Sbst.: 0.1880 g  $CO_2$ , 0.0226 g  $H_2O$ . — 0.0957 g Sbst.: 9.1 ccm  $N$  (16.5°, 734.5 mm). — 0.0939 g Sbst.: 0.0843 g AgJ.

$C_{12}H_6O_4N_4J_2$ . Ber. C 27.49, H 1.15, N 10.70, J 48.44.

Gef. » 27.78, » 1.37, » 10.84, » 48.53.

#### Einwirkung von ätherischer Salzsäure auf *N*-Dichlor-*o*-nitranilin.

a) Ohne überschüssige unterchlorige Säure: 3 g Substanz werden bei  $-20^\circ$  in 50 ccm absol. Äther gelöst und mit 20 ccm frisch bereiteter, gesättigter, ätherischer Salzsäure versetzt. Es fällt sofort ein schwach gelbgrün gefärbtes Chlorhydrat. Nach 10-stündigem Stehen bei  $-10^\circ$  wird abgesaugt und mit ätherischer Salzsäure gewaschen. Man verreibt mit Eiswasser zur Zerlegung des Chlorhydrats und saugt die orangefarbene Base ab, die mit Ammoniak und Wasser gewaschen wird. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Petroläther (Sdp.  $70-80^\circ$ ) erhält man das 4-Chlor-2-nitro-anilin in orangegelben, prismatischen Nadeln, die bei  $115^\circ$  schmelzen<sup>1)</sup>. Das ätherische Filtrat des Chlorhydrats

<sup>1)</sup> Beilstein und Kurbatow, A. 182, 99.

lieferte beim Eindunsten wenig eines braunen Sirups, auf dessen Untersuchung verzichtet wurde.

0.1378 g Sbst.: 0.2110 g  $\text{CO}_2$ , 0.0394 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1256 g Sbst.: 17.7 ccm N ( $20^\circ$ , 743 mm). — 0.1543 g Sbst.: 0.1297 g AgCl.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}$ . Ber. C 41.74, H 2.92, N 16.24, Cl 20.55.

Gef. » 41.76, » 3.20, » 16.05, » 20.79.

b) Mit überschüssiger unterchloriger Säure (30-proz.): Eine aus 3.0 g *o*-Nitranilin und 2.95 g unterchloriger Säure in 100 ccm Äther bereitete Chloramin-Lösung wird bei  $-20^\circ$  mit 20 ccm gesättigter ätherischer Salzsäure versetzt. Die zuerst milchige Trübung macht allmählich der Ausscheidung einer zähen, braungelben Masse Platz. Nach mehrstündigem Stehen im Kältegemisch destilliert man den Äther bei  $-20^\circ$  ab, wäscht mit Wasser und trocknet an der Luft. Man verreibt mit wenig kaltem Alkohol und krystallisiert aus Petroläther, zuletzt aus Alkohol um. Man erhält gelblich weiße Nadelchen des 4.6-Dichlor-2-nitro-anilins, die bei  $101-102^\circ$  schmelzen<sup>1)</sup>.

0.1708 g Sbst.: 0.2166 g  $\text{CO}_2$ , 0.0341 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1280 g Sbst.: 15.2 ccm N ( $16.5^\circ$ , 734 mm).

$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_2$ . Ber. C 34.8, H 1.95, N 13.54.

Gef. » 34.6, » 2.23, » 13.52.

Einwirkung von Natrium-thiosulfat auf *N*-Dichlor-*o*-nitranilin: Eine, wie immer aus 2.5 g *o*-Nitranilin bereitete Chloramin-Lösung wird kurze Zeit mit überschüssiger eiskalter Thiosulfat-Lösung geschüttelt. Die Äther-Lösung färbt sich rot unter Abscheidung gelber Krystalle. Diese saugt man ab, verreibt mit Alkohol und krystallisiert 2-mal aus Eisessig, zuletzt aus Toluol um. Das 2.2'-Dinitro-azobenzol schmilzt, wie oben S. 2460 beschrieben ist, bei  $209-210^\circ$ , nachdem bei  $207^\circ$  Sintern eingetreten ist.

#### *N*-Dichlor-*m*-nitranilin.

Man löst 5 g *m*-Nitranilin in möglichst wenig Äther und tropft bei  $-20^\circ$  in etwas mehr als die berechnete Menge ätherischer unterchloriger Säure. Man verfährt dann weiter wie beim *p*-Nitranilin beschrieben. Die Isolierung und Trocknung geschieht ebenfalls analog, auch die Analyse der Substanz, die sich wiederum nur in Form des Umsatzes mit angesäuerter Jodkalium-Lösung durchführen ließ.

0.0962 g Sbst. verbr. 17.70  $\text{N}/_{10}$ -Thiosulfat; ber. 18.59. — 0.1371 g Sbst. verbr. 25.60  $\text{N}/_{10}$ -Thiosulfat; ber. 26.49.

<sup>1)</sup> Zincke und Kuchenbecker, A. 330, 18: Schmp.  $100^\circ$ .

Bei Zimmertemperatur verhält sich die Substanz wie ihre Isomeren, ebenso verpufft sie auf wäßriger, konz. Jodkalium-Lösung. In konz. Schwefelsäure löst sie sich mit braungelber Farbe.

Einwirkung von Natriumäthylat: Man läßt eine Lösung der Substanz in die berechnete Menge einer alkoholischen Natriumäthylat-Lösung einlaufen. Die über Nacht ausgeschiedenen Krystalle werden abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Durch Aufarbeiten der Mutterlauge nach dem Verdünnen mit Wasser erhöht sich die Ausbeute. Nach dem Umkrystallisieren aus Toluol erhält man 3.3'-Dinitro-azobenzol vom Schmp. 149—150<sup>01</sup>).

0.06 g Sbst.: 11.4 ccm N (16<sup>0</sup>, 745 mm).

$C_{12}H_8N_4O_4$ . Ber. N 20.6. Gef. N 20.4.

Beim Umsatz mit Kupferpulver resultiert die gleiche Azoverbindung.

#### 1-Dichloramino-2.3.5-trimethyl-benzol (N-Dichlor- $\alpha$ -ps-cumidin).

6 g  $\alpha$ -ps-Cumidin<sup>2)</sup>, in 100 ccm absol. Äther gelöst, läßt man im Laufe einer Stunde unter Umschütteln zu einer Lösung von 5 g unterchloriger Säure in 150 ccm Äther tropfen, die auf —70<sup>0</sup> bis 80<sup>0</sup> gekühlt ist. Die zunächst gelbliche Farbe der Lösung wird schließlich gelbrot, dabei krystallisiert Eis aus. Wenn alles Cumidin zugegeben ist, läßt man die Lösung des Chlor-amins in dünnem Strahl in eine auf —30<sup>0</sup> gekühlte Lösung von 30 g Jodkalium in 75 ccm Alkohol und 75 ccm Wasser einlaufen. Die tiefgefärbte Lösung hält man noch 1/2 Stde. bei —30<sup>0</sup>. Dann schüttelt man mehrere Stunden mit einem großen Überschuß soda-alkalischer Thiosulfat-Lösung. Die jodfreie, hochrote Äther-Lösung wird 2-mal mit Wasser durchgeschüttelt, abgetrennt und mit Kaliumcarbonat getrocknet. Nach Zugabe von 100 g Zinkstaub und 10 ccm Eisessig (tropfenweise) schüttelt man, bis die Lösung hellgelb geworden ist. (Dies dauert manchmal nur kurze Zeit, manchmal auch mehrere Stunden). Man saugt vom Zinkschlamm ab, wäscht mit Äther nach, schüttelt das Filtrat, das sich an der Luft durch Reoxydation wieder etwas dunkler färbt, mit verd. Ammoniak, dann mit Wasser durch. Man trocknet die Äther-Lösung mit gegläuter Pottasche und versetzt mit einer konzentrierten ätherischen Lösung von wasserfreier Oxalsäure. Das sofort ausgeschiedene, schwach

<sup>1)</sup> B. 33, 2725 [1900]: Schmp. 150—151<sup>0</sup>.

<sup>2)</sup> Goldschmidt, B. 53, 38 [1920].

bräunliche, voluminöse Oxalat, wird abgesaugt und mit Äther gewaschen (I.). Das Oxalat wird mit konz. Ammoniak verrieben, die Base wird mit Äther aufgenommen. Die meist dunkelgefärbte Äther-Lösung wird mit Wasser durchgeschüttelt und mit Kaliumcarbonat getrocknet. Der Äther hinterläßt nach dem Verdunsten einen krystallinen Rückstand, der mit wenig Alkohol verrieben wird. (In diesem lösen sich die Schmierer rascher als die Krystalle.) Man saugt rasch ab und krystallisiert 2—3-mal aus wenig absol. Alkohol. Die so erhaltenen verfilzten weißen Nadelchen schmelzen bei 167—168° und sind halogenhaltig. Sie lösen sich leicht, besonders in heißem Alkohol, schwerer in kaltem Petroläther und schwer in kaltem Äther. Mit Bleidioxyd geschüttelt, wird ihre Lösung rotgelb.

0.0745 g Sbst.: 0.0349 g AgCl.

$C_{18}H_{23}N_2Cl$ . Ber. Cl 11.71. Gef. Cl 11.59.

Chlor-cumidin: Die alkoholischen Mutterlaugen des Chlor-amino-dicumylamins werden vereinigt und mit Wasserdampf behandelt. Das Wasserdampf-Destillat, in dem sich weiße Krystalle abscheiden, sättigt man mit Kochsalz und äthert aus. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleiben weiße Nadeln, die nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 110.5—111° schmelzen und halogenhaltig sind. Das durch partielle Umlagerung entstandene 4(?) - Chlor-2.3.5-trimethyl-anilin ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich, schwerer nur in Petroläther in der Kälte<sup>1)</sup>.

0.0701 g Sbst.: 5.15 ccm N (26.5°, 747.5 mm).

$C_9H_{12}NCl$ . Ber. N 8.26. Gef. N 8.23.

4.4' (?) - Dichlor - 2.3.5, 2'.3'.5' - hexamethyl - a zoben zol: Die vom Oxalat (I.) abfiltrierte Äther-Lösung wird durch Schütteln mit verd. Ammoniak und Wasser von der Oxalsäure befreit, dann mit Natriumsulfat getrocknet und mehrere Stunden mit 30 g Bleidioxyd geschüttelt. Die rote Lösung wird vom Bleischlamm abgesaugt und völlig verdunstet. Die zurückbleibende, braunrote Masse wird mit Alkohol verrieben und 5-mal aus Eisessig umkrystallisiert. (Man filtriert bei etwa 50—60° ab, um die Verunreinigungen noch in Lösung zu halten.) Man erhält dann hochrote, glänzende Nadeln, die bei 189—190° schmelzen. Diese lösen sich schwer in Alkohol und Äther. In der Hitze sind sie in Eisessig leicht löslich, in dem sie sich in der Kälte schwer lösen.

<sup>1)</sup> Man kann Chlor-cumidin und Amino-chlor-dicumylamin auch durch fraktionierte Vakuum-Destillation trennen.

0.1586 g Sbst.: 0.3730 g  $\text{CO}_2$ , 0.0869 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1823 g Sbst.: 0.1586 g  $\text{AgCl}$ .  
 $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{Cl}_2$ . Ber. C 64.47, H 6.01, Cl 21.16.  
 Gef. » 64.27, » 6.13, » 21.28.

### Chlorcumyl-cumochinon-diimid (VII).

1 g Chlor-amino-dicumylamin löst man in 300 ccm absol. Äther und 75 ccm Petroläther, schüttelt 3 Stdn. mit 10 g Bleidioxyd und etwas Natriumsulfat und filtriert dann vom Bleischlamm ab. Die gelbrote Lösung wird auf 25–30 ccm eingengt. Dann scheiden sich bei längerem Stehen, zuletzt in Kältemischung, an der Gefäßwandung rote Krystalle ab. Diese werden abgesaugt und mit Pentan gewaschen. Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Petroläther schmelzen sie bei 113–116°. Die schiefwinkligen, dicken dunkelroten Prismen von mattem Oberflächenglanz lösen sich mäßig leicht in Alkohol, leicht in siedendem Petroläther, schwer in kaltem. Konzentrierte Lösungen sind tiefrot, verdünnte rotgelbstichig. Mit Säuren färben sie sich blauviolett, beim Stehen verblaßt die Farbe.

Mikroanalyse von F. Holtz: 5.090 mg Sbst.: 13.413 mg  $\text{CO}_2$ , 3.075 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 7.320 mg Sbst.: 0.5762 ccm N (14°, 751 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{Cl}$ . Ber. C 71.85, H 7.04, N 9.32.  
 Gef. » 71.89, » 6.76, » 9.26.

Konstitutionsbestimmung: 0.3 g Chinon in 25 ccm Alkohol werden mit 1–2 Tropfen verd. Schwefelsäure versetzt. Die Lösung wird purpur, dann körnblumenblau; nach 1 Min. wird sie mißfarbig, und entfärbt sich auf weiteren Zusatz von Schwefelsäure. Schließlich bleibt sie hellgelb und setzt einen weißen Niederschlag ab. Man saugt davon ab, zerlegt das Sulfat mit Ammoniak und nimmt die Base mit Äther auf. Man erhält aus dem Äther weiße Nadeln, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 110.5–111° schmelzen. Sie sind identisch mit dem oben beschriebenen 4(?)-Chlor-1.2.3.5-cumidin.

Das Filtrat vom Sulfat wird mit wenig Zinkstaub reduziert. Die farblose Lösung wird ausgeäthert. Nach Trocknen und Verdampfen des Äthers verbleiben weißlichgelbe Krystalle, die aus Wasser unter Zusatz von schwefliger Säure umkrystallisiert wurden. Sie schmelzen bei 167–168° Cumo-hydrochinon: Schmp. 169<sup>01</sup>), 170<sup>02</sup>).

### 1-[Dichlor-amino]-3-methyl-benzol (N-Dichlor-*m*-toluidin).

Man läßt eine Lösung von 14.2 g *m*-Toluidin in 80 ccm absol. Äther im Laufe einer Stunde unter ständigem Schütteln in eine auf –80° gekühlte Lösung von 14 g unterchloriger Säure in 300 ccm Äther eintropfen. Nach dem wie oben angegebenen Abfiltrieren von

<sup>1)</sup> B. 18, 1152 [1885].

<sup>2)</sup> B. 27, 1430 [1894].



ausgeschiedenen Eis läßt man die Chlor-amin-Lösung in eine auf  $-40^{\circ}$  gekühlte Lösung von 45 g Jodkalium in 75 ccm Alkohol und 100 ccm Wasser einfließen. Man läßt noch einige Zeit bei  $0^{\circ}$  stehen, schüttelt in bekannter Weise mit soda-alkalischer Thio-sulfat-Lösung durch und verarbeitet wie beim *N*-Dichlor-cumidin unter Reduktion mit Zinkstaub. Die fast völlig entfärbte Äther-Lösung I. schüttelt man 2-mal mit 3-proz. Salzsäure durch und sammelt die tiefgefärbte wäßrige Schicht II. Diese enthält die basischen Bestandteile.

**Amino-ditolylamin:** Man macht die wäßrige Schicht II. mit Ammoniak alkalisch, schüttelt mit Äther aus und trocknet die Äther-Lösung mit Pottasche. Der Äther wird im Kohlensäure-Strom im Vakuum verdampft und der Rückstand ebenso im Vakuum destilliert. Bei 12 mm und  $120-140^{\circ}$  geht ein schwach gelbes Öl über, das in der Vorlage erstarrt (a); bei 12 mm und  $250^{\circ}$  destilliert ein zähes, olivgrünes Öl, das nur teilweise krystallin erstarrt (b). (Ausbeute ca. 5 ccm.) Fraktion a liefert beim Verreiben mit Pentan weiße Krystalle, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus Petroläther bei  $83.5-84^{\circ}$  schmolzen: 1-Methyl-3-amino-6-chlor-benzol.

0.1502 g Sbst.: 13.1 ccm N ( $16^{\circ}$ , 749.5 mm). — 0.1378 g Sbst.: 0.1400 g Ag Cl.

$C_7H_8NCl$ . Ber. N 9.9, Cl 25.05.

Gef. » 10.16, » 25.13.

Fraktion b liefert nach dem Verreiben mit Äther weiße Nadelchen, die abgesaugt und mit Äther gewaschen werden. Zur Reinigung wird in wenig heißem Alkohol gelöst und bis zur Trübung mit Pentan versetzt. Nach einigem Stehen krystallisiert das Amino-ditolylamin in weißen konzentrisch vereinigten Prismen vom Schnmp.  $121^{\circ}$ . Sie lösen sich schwer in Alkohol und Äther in der Kälte, leichter in den heißen Lösungsmitteln. In Pentan sind sie unlöslich. Mit Bleidioxid geschüttelt färben sich die Lösungen rotgelb.

0.0871 g Sbst.: 9.8 ccm N ( $17^{\circ}$ , 751 mm).

$C_{14}H_{16}N_2$ . Ber. N 13.21. Gef. N 13.09.

**4.4' (?) -Dichlor-3.3' -dimethyl-azobenzol<sup>1)</sup>:** Die von Basen befreite Äther-Lösung I. wird mit Ammoniak und Wasser durchgeschüttelt; dann wird sie, wie beim Cumidin, oxydiert und eingengt. Den Rest des Äthers läßt man freiwillig verdunsten.

<sup>1)</sup> Der eine von uns (Goldschmidt) erhielt beim Umsatz des Chlor-amins mit Kupferpulver bei  $-70^{\circ}$ , die sonst gleichartig wie die Einwirkung von Jodkalium verlief, halogenfreies *m*-Azotoluol.

Man erhält dann bei 8-tägigem Stehen im Exsiccator eine braune, halb-krystalline Masse. Diese streicht man auf Ton und läßt mehrere Tage stehen. Wenn die Schmieren verschwunden sind, löst man in siedendem Pentan. Nach dem Erkalten erhält man braune Krystalle, die erst aus Pentan, dann aus Eisessig umkrystallisiert werden. Man erhält so glänzende gelbe Nadeln, die bei 162—163° schmelzen, sich schwer in Alkohol und Petroläther, leicht in siedendem Eisessig lösen.

0.1182 g Subst.: 0.2594 g CO<sub>2</sub>, 0.0184 g H<sub>2</sub>O. — 0.1415 g Subst.: 0.1439 g AgCl.  
 $C_{14}H_{12}N_2Cl_2$ . Ber. C 60.22, H 4.33, Cl 25.41.  
 Gef. » 59.87, » 4.58, » 25.16.

#### *m*-Tolyl-toluchinon-diimid.

0.25 g Amino-ditolylamin werden in 250 ccm Äther gelöst und mit 5 g Bleidioxid und 5 g Natriumsulfat 2 Stdn. geschüttelt. Nach dem Filtrieren und Verdunsten hinterblieb eine glasige Masse, die nicht krystallisieren wollte. Sie wurde daher zur Spaltung und Konstitutionsbestimmung in Alkohol aufgenommen und, wie beim Chlorcumyl-cumochinon-diimid beschrieben, mit Schwefelsäure gespalten. Die Zerlegung gelingt hier nur teilweise, da immer schwarze emeraldin-artige Schmieren entstehen. Aus der sauren Lösung wurde das Chinon mit Wasserdampf abgeblasen und mit Äther aufgenommen. Nach dem Abdunsten des Äthers schmolzen die kanariengelben Blättchen, die aus Pentan umkrystallisiert waren, bei 63—64° (Toluchinon: Schmp. 68—69°<sup>1)</sup>). Aus dem Rückstand des Dampfdestillats wurde nach dem Alkalisieren eine kleine Menge eines gefärbten Öles gewonnen, das sich nach den Eigenschaften als *m*-Toluidin erwies.

#### Pentachlorphenyl-dichlor-amin (Heptachlor-anilin).

Als Ausgangsmaterial benutzten wir Pentachlor-anilin, für dessen Darstellung wir die Vorschrift von Langer<sup>2)</sup>, die ungenau und unzweckmäßig ist, verbessert haben:

1.3-Dichlor-5-nitro-benzol: Man schlämmt 35 g staubfein verriebenes 2.6-Dichlor-4-nitro-1-amino-benzol<sup>3)</sup> allmählich in einer Mischung von 556 g absolutem Alkohol und 150 g konz. Schwefelsäure bei 0° bis +5° auf und leitet unter kräftigem Turbinieren Äthylnitrit (aus 200 g Natriumnitrit) ein, wobei sich die Substanz unter Diazotierung ziemlich rasch löst. Dann

<sup>1)</sup> Nietzki, A. 215, 159. Zur weiteren Reinigung war die geringe Menge nicht ausreichend.

<sup>2)</sup> A. 215, 120.

<sup>3)</sup> C. 1909, I, 159.

setzt man in einem 1 $\frac{1}{2}$ -l-Kolben durch gelindes Erwärmen die Stickstoff-Entwicklung in Gang (Vorsicht!). Nach Beendigung derselben destilliert man ca. 200 ccm Alkohol ab und gießt in Eiswasser. Die Krystalle werden aus Alkohol umkrystallisiert (Ausbeute 27 g = 83 %).

1.3-Dichlor-5-amino-benzol (3.5-Dichlor-anilin): Der Nitrokörper wird mit 55 g Zinn und 20 g konz. Salzsäure reduziert, das Zinndoppelsalz in üblicher Weise zerlegt, die Base mit Wasserdampf abgetrieben. Zur Reinigung krystallisiert man aus Petroläther. Ausbeute: 66 % d. Theorie.

2.3.4.5.6-Pentachlor-anilin: In eine Lösung von 12 g 3.5-Dichlor-anilin in 200 ccm Tetrachlorkohlenstoff leitet man bei  $-20^{\circ}$  Chlor ein, bis die allmählich sich ausscheidenden Krystalle sich nicht mehr vermehren. (Hierzu ist etwa eine 1-stündige, starke Chlorierung nötig.) Man läßt 1 Stde. bei  $0^{\circ}$  und ebensolange bei Zimmertemperatur stehen, saugt dann ab und wäscht mit Tetrachlorkohlenstoff nach. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man seidenglänzende Nadeln vom Schmp.  $232^{\circ}$ . Ausbeute: 10 g. Aus der Mutterlauge können durch Einengen noch weitere 3 g gewonnen werden.

In eine Lösung von 1.8 g unterchloriger Säure in 120 ccm Äther trägt man bei  $-20^{\circ}$  allmählich 4 g Pentachlor-anilin ein. Die Substanz geht beim Umschütteln unter Ausscheidung von Eis in Lösung. Zur Entfernung des Wassers kühlt man auf  $-80^{\circ}$  und filtriert in bekannter Weise. Man destilliert den Äther wie sonst bei  $-20^{\circ}$  im Vakuum ab; dabei bedecken sich die Gefäßwände allmählich mit schwach gelblichen Krystallen. Wenn das Volumen noch 10–15 ccm beträgt, unterbricht man und saugt die Krystalle ab. Man wäscht mit gekühltem Äther, dann mit Pentan und trocknet sofort im Vakuum über Phosphor-pentoxyd. Ausbeute fast quantitativ.

Das so erhaltene *N*-Dichlor-pentachlor-anilin ist analysenrein. Es bildet schwach gelbliche, durchsichtige, dünne Prismen, die bei  $111^{\circ}$  unter Bräunung und Chlorentwicklung schmelzen. Diese lösen sich in kaltem Äther, Tetrachlorkohlenstoff und Toluol, schwer in kaltem Alkohol und Pentan. Eine Lösung in Tetrachlorkohlenstoff, die schwach gelb ist, färbt sich bei Siedehitze nach einigen Minuten durch Zersetzung hellbraun. Das Chlor-amin ist geruchlos, läßt sich, völlig trocken, bei gewöhnlicher Temperatur wochenlang unverändert aufbewahren. Feuchtigkeit bewirkt dagegen langsame Zersetzung unter Abspaltung von unterchloriger Säure. 0.1 bis 0.2 g Substanz in Schwefelsäure-

Bade auf 130° erhitzt, schmelzen und verpuffen unter heftiger Chlor-Entwicklung<sup>1)</sup>. Reaktionsprodukt ist das weiter unten beschriebene Dekachlor-azobenzol. Im Verhalten gegen neutrale und angesäuerte Jodkalium-Lösung schließt es sich den schon beschriebenen Chlor-aminen an.

0.1357 g Sbst.: 0.1074 g CO<sub>2</sub>, 0.0037 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>NCl<sub>7</sub>. Ber. C 21.5, H 0.00.

Gef. » 21.59, » 0.30.

Zur Bestimmung des aktiven Chlors wurde eine gewogene Menge Substanz in Äther gelöst und in angesäuerte alkoholisch-wäßrige Jodkalium-Lösung eingetragen:

0.1054 g Sbst.: 12.67 ccm  $n_{10}$ -Thiosulfat, ber. 12.63 ccm. — 0.1010 g Sbst.: 12.29 ccm  $n_{10}$ -Thiosulfat, ber. 12.46 ccm.

Aus der Titrationsflüssigkeit scheiden sich beim Stehen die weißen Nadeln des Pentachlor-anilins vom Schmp. 232° ab.

### Dekachlor-azobenzol.

Man löst etwa 1 g Chlor-amin unter Erwärmen in 100 ccm Toluol. Die zunächst schwach gelbe Lösung vertieft mit steigender Temperatur ihre Farbe. Beim Siedepunkt des Toluols wird sie unter lebhafter Gasentwicklung rot. Man hält 15 Min. bei dieser Temperatur, dann ist die unter Salzsäure-Entwicklung<sup>2)</sup> verlaufende Zersetzung beendet. Nach 1—2-stündigem Erkalten hat sich das Dekachlor-azobenzol teils in fleischfarbigen, zu Büscheln vereinigten Nadeln, teils in tiefroten, glänzenden Tafeln ausgeschieden, die identisch sind. Zur völligen Reinigung krystallisiert man 1- bis 2-mal aus Toluol um. Dabei krystallisieren zunächst die fleischfarbigen Nadeln aus, die sich bei längerem Stehen unter dem Lösungsmittel bei gewöhnlicher Temperatur in die Blättchen verwandeln. Die Umwandlung erfolgt je nach dem Übersättigungsgrad der Lösung mehr oder weniger rasch. Die Substanz ist also dimorph, die Nadeln sind bei gewöhnlicher Temperatur die labile Form. Erhitzt man eine der beiden Formen, so tritt von 170—180° an eine mit der Temperatur stark steigende, schwarzbraune Färbung ein, die aber beim Abkühlen wieder völlig zurückgeht<sup>3)</sup>. Die Krystalle

<sup>1)</sup> Bei Zimmertemperatur zersetzen sie sich erst nach Wochen erkenntlich unter Chlor-Abspaltung und Abscheidung roter Tafeln (Dekachlor-azobenzol).

<sup>2)</sup> durch Chlorierung des Toluols.

<sup>3)</sup> Die schwarzbraune Farbe bleibt einige Zeit bestehen; dann kommt plötzlich Bewegung in die Krystalle; diese springen und zersplittern unter allmählicher Rückbildung der roten Farbe. Unter dem Mikroskop ist eine Änderung der Krystallform nicht zu erkennen. Über andere Fälle von Thermochromie: Stobbe, A. 380, 22; B. 37, 2239, 2465 [1904]. — Lecher, B. 53, 581 [1920]; 48, 524 [1915].

sinthern bei  $316^{\circ}$  zu einer schwarzroten Masse, die bei  $317\text{--}318^{\circ}$  ohne Zersetzung schmilzt. Bei höherer Temperatur destillieren sie unter schwacher Zersetzung. Der Azokörper ist in organischen Lösungsmitteln in der Hitze und Kälte sehr schwer löslich; am leichtesten löst er sich noch in siedendem Toluol.

0.1579 g Sbst.: 0.1606 g  $\text{CO}_2$ , 0.0032 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1002 g Sbst.: 0.2720 g  $\text{AgCl}$ .  
 $\text{C}_{12}\text{N}_2\text{Cl}_{10}$ . Ber. C 27.35, H 0.0, Cl 67.3.  
 Gef. » 27.11, » 0.22, » 67.15.

## 274. W. Dieckmann: Über Keto-Enol-Gleichgewichte und die Claisensche Regel.

(Eingegangen am 22. April 1922.)

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akad. d. Wiss. in München.]

Nach der Claisenschen Regel<sup>1)</sup> ist bei Keto-Enol-Isomeren analoger Konstitution die Enolform im Gleichgewicht um so begünstigter, je stärker sauer die Acylgruppen sind. Diese Regel hat sich bei den nicht substituierten 1.3-Dicarbonylverbindungen der Formel  $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{R}'$  allgemein bestätigt gefunden. Nach K. H. Meyers Untersuchungen<sup>2)</sup> wächst in dieser Reihe der Enolgehalt im Gleichgewicht mit zunehmender Acidität der Acylgruppen an, und die Acylgruppen ordnen sich nach ihrer enolisierenden Kraft<sup>3)</sup> in der gleichen Reihenfolge, wie die ihnen entsprechenden Säuren nach ihrer Dissoziationskonstante.

Eine Unstimmigkeit besteht insofern, als nach K. H. Meyer die Carbmethoxylgruppe ( $\text{COOCH}_3$ ) der Carbäthoxylgruppe ( $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ ) an enolisierender Kraft nachsteht, während sich in der Acidität dieser Gruppen ein Unterschied — wie er in der Dissoziationskonstante der Methyl- und Äthylestersäuren in Erscheinung treten müßte — nicht zeigt. Eine Nachprüfung dieser Ver-

<sup>1)</sup> B. 25, 1763 [1892]; A. 277, 296 [1893]

<sup>2)</sup> B. 45, 2849 [1912]; vergl. über die Gültigkeit der Claisenschen Regel bei Acyl-malonestern v. Auwers, A. 426, 179 [1921].

<sup>3)</sup> Als Maß für die Enolisierungstendenz wird im Folgenden nach K. H. Meyers Vorschlag (B. 47, 828 [1914]) die Enolkonstante (E) angewandt, deren Bedeutung sich aus der Bezeichnung Konz. Enol:Konz. Keton =  $\text{K} = \text{E} \cdot \text{L}$  ergibt, wenn K die Gleichgewichtskonstante, L die enolisierende Wirkung des Lösungsmittels, die »desmotrope Konstante« des Lösungsmittels bedeutet. Die Enolkonstante E einer Substanz wird nach K. H. Meyer auf die des Acetessigsäure-äthylesters als Einheit bezogen, sie gibt somit das Verhältnis der Gleichgewichtskonstante der Substanz zu der des Acetessigesters im gleichen Lösungsmittel an.