

die beim Verdampfen auf dem Wasserbade 1.5 g eines spröden und zugleich etwas klebrigen, bräunlichen Harzes hinterließ.

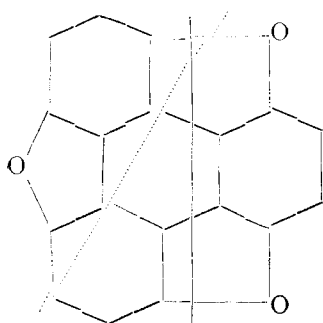
Analyse des exsiccator-trocknen Harzes:

0.1144 g Sbst.: 0.3422 g CO₂, 0.0640 g H₂O.

C₉H₈O. Ber. C 81.81, H 6.06. Gef. C 81.58, H 6.25.

In dem Harz lag mithin ein polymeres Methyl-cumaron vor. Daß es sich tatsächlich um ein Cumaronharz handelte, stellten wir durch die thermische Zersetzung des Harzes fest. Bei der trocknen Destillation aus einem kleinen Kölbchen trat Zersetzung in Kohle und Öl ein. Aus dem Öl nahm Natronlauge Phenole auf, die mit Eisenchlorid eine grüne Färbung gaben. Das von den Phenolen befreite Öl lieferte mit Pikrinsäure ein orangefarbenes Pikrat.

Unseres Erachtens können die angeführten Versuchs-Ergebnisse für die Erklärung des Cumaron-Gehaltes im Steinkohlenteer von Bedeutung sein.



Auf Schrauths Anschauungen fußend⁷⁾, ist es sehr leicht, die Bildung der Cumarone sowie des Diphenylenoxyds durch Spaltung großer Moleküle der Kohlenstoffsubstanz sich im Sinne des nebenstehenden Schemas vorzustellen. Andere Bildungsweisen des Cumarons in Kokerei-Teer sind natürlich nicht ausgeschlossen, z. B. durch Cracken von Urteer-Phenolen, wie dies experimentell durch Glud und Breuer bewiesen worden ist⁸⁾.

Durch weitere Ausdehnung unserer Arbeiten hoffen wir, noch einige andere Beweise zugunsten der Schrauthschen Auffassung erbringen zu können, durch welche, wie auch durch die älteren Anschauungen Russigs⁹⁾, die Erklärung mancher verwickelten Vorgänge der Teerbildung auf einfachere Zersetzungsreaktionen zurückgeführt werden kann.

281. Wilhelm Prandtl und Kurt Sennewald: Über das Trichlor-nitroso-methan, das Dichlor-formoxim (Phosgen-oxim) und einige ihrer Derivate.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akademie d. Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 16. Mai 1929.)

Durch Behandeln von Schwefelkohlenstoff mit Königswasser und Kaliumdichromat erhält man das schon Berzelius bekannte Trichlor-methyl-sulfonsäure-chlorid, Cl₃C.SO₂Cl, mit dem sich später besonders Kolbe und zuletzt Oscar Loew¹⁾ beschäftigt hat. Loew reduzierte das Trichlor-methyl-sulfonsäure-chlorid in alkoholischer Lösung mit Schwefelwasserstoff zur Trichlor-methyl-sulfinsäure, Cl₃C.SO₂H. Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf das Natriumsalz dieser Säure beobachtete er das Auftreten eines blauen Öles, das beim Stehen an der Luft

⁷⁾ Brennstoff-Chemie 4, 161 [1923].

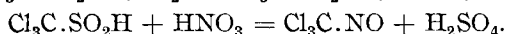
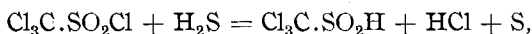
⁸⁾ Ges. Abhandll. zur Kenntn. d. Kohle 3, 283 [1919].

⁹⁾ Ztschr. angew. Chem. 12, 940 [1899].

¹⁾ Ztschr. Chem. 1868, 518, 1869, 82.

unter Abgabe von Stickstoffoxyden sich in farblose Krystalle verwandelte. Loew betrachtete letztere als die Nitroverbindung $\text{Cl}_3\text{C}.\text{SO}_2.\text{NO}_2$ und das blaue Öl als eine lockere Verbindung derselben mit salpetriger Säure.

Bei einer Wiederholung der Loew'schen Versuche kam W. Prandtl zu der Vermutung, das blaue Öl Loew's sei vielleicht ein Derivat der Raschig'schen Nitrosisulfosäure, die bekanntlich ebenfalls blau gefärbt ist. Während die Nitrosisulfosäure sehr unbeständig ist, schien das blaue Derivat der Trichlor-methyl-sulfonsäure ziemlich haltbar zu sein, so daß Aussicht bestand, die Eigenschaften der Nitrosisulfosäure an ihm besser studieren zu können als an der Muttersubstanz selbst. In dieser Absicht wurde die vorliegende Untersuchung begonnen, sie nahm aber bald eine ganz andere Richtung. Es zeigte sich nämlich alsbald, daß das vermeintliche Derivat der Nitrosisulfosäure überhaupt keinen Schwefel enthielt. Es erwies sich nach seiner Reindarstellung bei der Analyse als das bisher nicht bekannte Trichlor-nitroso-methan, $\text{Cl}_3\text{C}.\text{NO}$, das aus dem Trichlor-methyl-sulfonsäure-chlorid in verhältnismäßig guter Ausbeute (bis gegen 60% der berechneten) durch folgende Reaktionen entsteht:



Es ist eine dunkelblaue Flüssigkeit, etwa von der Farbe einer konzentrierten ammoniakalischen Cuprisalz-Lösung. Diese erstarrt nicht in einer Mischung von Kohlensäure-Schnee und Äther, wohl aber in flüssiger Luft zu einer blaßvioletten Masse, die auch bei mehrtägigem Verweilen in flüssiger Luft zum Unterschied von anderen aliphatischen Nitrosoverbindungen nicht farblos wird. Beim Auftauen erhält man zuerst eine rotviolette Flüssigkeit, die bei Zimmer-Temperatur erst nach mehreren Stunden wieder rein blau wird.

Das Trichlor-nitroso-methan läßt sich in Berührung mit Luft und unter gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt zum Sieden erhitzen. In einer Kohlendioxyd-Atmosphäre beginnt es unter gewöhnlichem Druck bei etwa 57–58° unter Entwicklung von Nitrosylchlorid und etwas Stickoxyd zu siedend; mit fortschreitender Zersetzung steigt der Siedepunkt der Flüssigkeit langsam an. Unter vermindertem Druck läßt sich das Trichlor-nitroso-methan aber unzersetzt destillieren; unter dem Druck von 70 mm siedet es bei +5 bis 5½°. Seine Dichte d_4^{20} beträgt 1.50. In Wasser ist es so gut wie unlöslich, dagegen löst es sich in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln auf. Die Lösung in Äther zeigt starke Lichtabsorption im Gelb und im Rot, zwischen 620 und 540 $\mu\mu$, mit dem Maximum zwischen 610 und 580 $\mu\mu$.

Die Bestimmung des Brechungsvermögens mißlang, weil das Trichlor-nitroso-methan auch in dünnen Schichten für Natriumlicht ganz undurchlässig ist. Auch das Licht der Wasserstoff- α -Linie wird stark absorbiert. Überdies griff das Trichlor-nitroso-methan das Prisma des Refraktrometers stark an, verätzte es und machte es unbrauchbar. Verdünnte benzolische Lösungen zeigten anomale Dispersion; der Brechungsindex für Blau war kleiner als der für Rot.

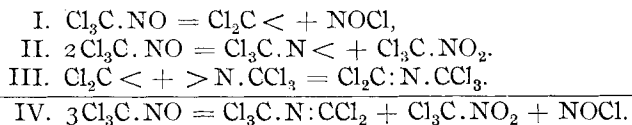
Das Trichlor-nitroso-methan bzw. seine Dämpfe haben einen außerordentlich unangenehmen Geruch; sie greifen die Schleimhäute der Atmungsorgane und der Augen in sehr unangenehmer Weise an, reizen sehr stark zum Tränen und Husten. Es ist deshalb beim Arbeiten damit große Vorsicht

geboten. Auch Kautschuk wird von den Dämpfen stark angegriffen; bei der Darstellung ist deshalb die Berührung der Flüssigkeit und der Dämpfe mit Gummischläuchen und -stopfen zu vermeiden.

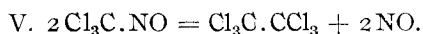
Wegen seiner Flüchtigkeit bei gewöhnlicher Temperatur und der Giftigkeit seiner Dämpfe muß das Trichlor-nitroso-methan in gut verschlossenen Gefäßen bei möglichst niedriger Temperatur aufbewahrt werden. Beim Aufbewahren bei Zimmer-Temperatur zersetzt es sich auch in zugeschmolzenen Gefäßen. Verschiedene eingeschmolzene Proben waren im Winter nach etwa 3, im Sommer nach weniger als 2 Monaten völlig zersetzt. Die ursprünglich rein blaue Flüssigkeit färbt sich dabei immer mehr braunrot infolge der Bildung von Nitrosylchlorid. Die Zersetzung beim Aufbewahren verläuft, wenn auch viel langsamer, in gleicher Weise wie die beim Erhitzen (s. unten). Viel haltbarer als das reine Trichlor-nitroso-methan sind seine Lösungen in organischen Lösungsmitteln.

Mit wäßrigen Alkalien reagiert das reine Trichlor-nitroso-methan wegen seiner Unlöslichkeit in Wasser nur sehr langsam. Bei Gegenwart kleiner Mengen Äther löst es sich aber darin beim Schütteln ziemlich rasch zu einer gelben Lösung, die beim Ansäuern fast farblos wird unter Auftreten einer geringen bläulichen Trübung. Zur völligen Verseifung, d. h. zum Verschwinden des blauen Öls, muß man für 1 Mol Trichlor-nitroso-methan ungefähr 3 Mole Natriumhydroxyd aufwenden. Nimmt man weniger, so geht nur ein Teil des blauen Öls mit rotgelber Farbe in Lösung, während der Rest anscheinend unverändert bleibt. Mit 3 oder mehr Molen Natriumhydroxyd erhält man eine rein gelbe Lösung neben einer kleinen Menge eines farblosen Öls, das nach seinem Geruch aus Chlorpikrin besteht und wohl von einer teilweisen Zersetzung des Trichlor-nitroso-methans herrührt (s. unten). Die gelbe Lösung enthält vermutlich die Verbindung $\text{Cl}_2\text{C}:\text{NO}.\text{ONa}$, die beim Ansäuern in farbloses Dichlor-nitro-methan, $\text{Cl}_2\text{HC}.\text{NO}_2$, übergeht²⁾. Einheitliche Produkte der kompliziert verlaufenden Verseifung konnten bisher aber noch nicht isoliert werden.

Zersetzung des Trichlor-nitroso-methans: Beim Aufbewahren, rascher beim Erhitzen unter Luft-Abschluß, zersetzt sich das Trichlor-nitroso-methan unter Bildung folgender Produkte: Nitrosylchlorid, wenig Stickoxyd, Trichlor-nitro-methan (Chlorpikrin) und einer bisher unbekannten Verbindung von der Formel $\text{C}_2\text{Cl}_5\text{N}$, die als [Trichlor-methyl]-[dichlor-methylen]-amin zu bezeichnen ist (s. unten). Der Verlauf der Zersetzung läßt sich folgendermaßen formulieren:



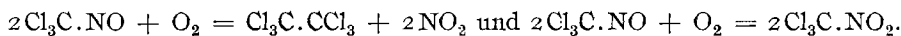
Daneben verläuft noch in untergeordnetem Maße eine weitere Reaktion:



²⁾ Die beim Ansäuern der alkalischen gelben Lösung vorübergehend auftretende Blaufärbung kommt wohl dadurch zustande, daß auf das Dichlor-nitro-methan $\text{Cl}_2\text{CH}.\text{NO}_2$ bzw. $\text{Cl}_2\text{C}:\text{NO}.\text{OH}$ salpetrige Säure einwirkt, die sich aus dem Nitrosylchlorid bildet, das beim Zerfall des Trichlor-nitroso-methans entsteht. Es bildet sich so das blaue Dichlor-pseudonitrol, $\text{Cl}_2\text{C}(\text{NO})(\text{NO}_2)$.

Der Zerfall des Trichlor-nitroso-methans verläuft offenbar unter vorübergehendem Auftreten der Radikale $\text{Cl}_3\text{C}\cdot$, $\text{Cl}_2\text{C}\cdot$ und $\text{Cl}_3\text{C}\cdot\text{N}\cdot$; er ist bedingt durch das Bestreben der unbeständigen Nitrosoverbindung, in beständigere Derivate der salpetrigen Säure und des Ammoniaks überzugehen, und wird ermöglicht durch die starke Belastung des C-Atoms mit Cl-Atomen. Auf diesen Zerfallsreaktionen beruht die Reaktionsfähigkeit des Trichlor-nitroso-methans und die Möglichkeit seiner Verwendung zu Synthesen. Ob und wie weit sich eine einzelne der obigen Reaktionen auf Kosten der übrigen durch Katalysatoren beeinflussen läßt, soll durch weitere Versuche noch festgestellt werden.

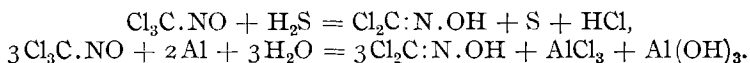
Verhalten des Trichlor-nitroso-methans gegen Sauerstoff: Bei gewöhnlicher Temperatur und auch bei seiner Siedetemperatur unter Atmosphärendruck reagiert Trichlor-nitroso-methan nur sehr langsam mit dem Luft-Sauerstoff, und die Oxydation macht sich kaum bemerkbar, zumal die Oxydationsprodukte ebenso wie das Trichlor-nitroso-methan selbst leicht flüchtig gehen. Leitet man aber die Dämpfe des Trichlor-nitroso-methans mit Sauerstoff gemengt durch ein auf etwa 120° erhitztes Glasrohr, so verpuffen sie unter Bildung von Stickstoffdioxid, Hexachlor-äthan und Chlorpikrin. Es gehen also folgende Reaktionen vor sich:



Die der Bildung von Hexachlor-äthan vorausgehende Spaltung in die Radikale $\text{CCl}_3\cdot$ und $\cdot\text{NO}$ wird anscheinend durch die Verbrennungswärme des Stickoxydes zu Stickstoffdioxid begünstigt; denn bei Abwesenheit von Sauerstoff verläuft die zu Hexachlor-äthan führende Reaktion nur in untergeordnetem Maße.

Durch Chromsäure in Eisessig-Lösung wird das Trichlor-nitroso-methan zur Nitro-Verbindung (Chlorpikrin) oxydiert.

Reduktion des Trichlor-nitroso-methans: Die Reaktion verläuft verschieden je nach den Versuchs-Bedingungen. Durch Eisenfeile in essigsaurer Lösung wird es (anscheinend quantitativ) zu Methylamin reduziert. Schwefelwasserstoff oder amalgamiertes Aluminium reduzieren dagegen in alkohol. Lösung zu dem bisher nicht bekannten Oxim des Dichlor-formaldehyds (Phosgen-oxim):



Formylchlorid-oxim, das man ebenfalls als Reduktionsprodukt erwarten könnte, ließ sich nicht nachweisen.

[Dichlor-methylen]-[trichlor-methyl]-amin (Pentachlor-[formaldehyd-methylimid]), $\text{CCl}_3\cdot\text{N}:\text{CCl}_2$, entsteht als Hauptprodukt der thermischen Zersetzung des Trichlor-nitroso-methans (s. oben). Zu seiner Darstellung erhitzt man letzteres in einer Kohlendioxid- oder Stickstoff-Atmosphäre am Rückflußkühler bis zur völligen Zersetzung und unterwirft die zurückbleibende, aus [Trichlor-methyl]-[dichlor-methylen]-amin und Chlorpikrin mit wenig Hexachlor-äthan bestehende Flüssigkeit der fraktionierten Destillation unter vermindertem Druck.

Das Pentachlor-[formaldehyd-methylimid] ist eine farblose Flüssigkeit von der Dichte $d_4^{20} = 1.698$ mit dem stechenden Geruch eines Säure-chlorides. Sie ist in Wasser nicht löslich und wird davon auch nicht angegriffen; in

organischen Lösungsmitteln ist sie löslich. Unter Atmosphärendruck siedet sie unzersetzt bei 170°, unter 30 mm Druck bei 77°, unter 63 mm bei 92–95°. Sie erstarrt in einer Eis-Kochsalz-Mischung nicht, wohl aber in Äther-Kohlensäure-Schnee zu einer farblosen, krystallinischen Masse. Beim Aufbewahren ist das [Trichlor-methyl]-[dichlor-methylen]-amin unzersetzt haltbar. Es greift, besonders in der Hitze, Kautschuk an; bei seiner Darstellung ist deshalb die Berührung mit Gummistopfen und -schläuchen zu vermeiden. Bei der Reduktion mit Eisenfeile in Eisessig-Lösung lieferte es nicht Methyl- bzw. Dimethylamin, sondern Ammoniak.

Dichlor-formoxim (Phosgen-oxim), $\text{Cl}_2\text{C:N.OH}$: Das durch Reduktion des Trichlor-nitroso-methans in alkohol. Lösung mit Schwefelwasserstoff oder Aluminium-amalgam erhaltene Phosgen-oxim bildet bei gewöhnlicher Temperatur gut ausgebildete farblose, kurzprismatische, anscheinend monokline Krystalle. Sie sintern bei 38–39° zusammen und schmelzen zwischen 39° und 40°. Sie haben schon bei gewöhnlicher Temperatur einen erheblichen Dampfdruck und sublimieren beim Aufbewahren an die Gefäßwandungen. Die Flüssigkeit siedet bei gewöhnlichem Druck unzersetzt bei 129°, unter 28 mm Druck bei 53–54°.

Das Phosgen-oxim ist besonders ausgezeichnet durch einen äußerst unangenehmen, stechenden Geruch, der die Schleimhäute der Nase und der Augen sehr heftig angreift. Der Dampf reizt selbst in kleinsten Mengen zu starkem Tränen. Es ist deshalb beim Arbeiten mit Phosgen-oxim größte Vorsicht und die Anwendung einer Schutzbrille oder besser einer Gasmasken geboten. Als der eine von uns (Sennewald) das Phosgen-oxim unter dem Abzug, aber mit ungeschützten Augen auf einen Tonteller strich, was höchstens einige Minuten in Anspruch nahm, zog er sich wiederholt Hornhaut-Verätzungen zu. Diese machten sich erst nach 24 Stdn. zunächst durch starke Verringerung der Sehschärfe bemerkbar; nach einigen weiteren Stunden trat dann dauerndes starkes Tränen ein, besonders wenn die Augen geöffnet wurden. Dieser Zustand hielt mit abnehmender Stärke 2 Tage an, und nach Verlauf von etwa einer Woche hatte die Sehschärfe wieder ihren normalen Grad erreicht, ohne daß eine dauernde Schädigung der Augen zu beobachten war. Bemerkenswert ist, daß Lösungen von Phosgen-oxim viel heftiger riechen als die reine Verbindung. Vielleicht steht das mit einer in Lösung erfolgenden Depolymerisation in Zusammenhang, welche die im festen Zustand höhermolekulare Verbindung erleidet. Für die Möglichkeit eines solchen Vorganges sprechen auch der unscharfe Schmelzpunkt und der Umstand, daß bei der kryoskopischen Bestimmung des Molekulargewichtes ein Wert gefunden wurde, der etwa 15% höher ist, als der der einfachen Formel entsprechende. Auf der Haut erzeugen das reine Phosgen-oxim, sowie das gelöste sofort heftiges Brennen und Auftreten von Blasen. Der Schmerz hält lange Zeit an, und die durch Phosgen-oxim erzeugten Wunden heilen nur langsam. Die Entzündung und die Blasenbildung bleiben aus, wenn die mit Phosgen-oxim in Berührung gekommenen Hautstellen sofort gründlich mit Ammoniakwasser gewaschen werden.

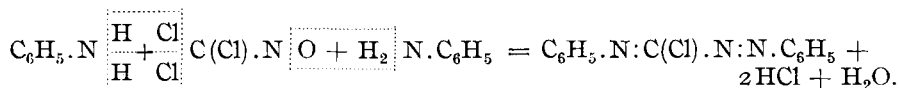
Das Phosgen-oxim ist eine durchaus beständige Verbindung; beim Aufbewahren erleidet es innerhalb mehrerer Monate keine merkliche Zersetzung. Es muß aber in gut schließenden Gefäßen mit eingeschliffenen Stopfen aufbewahrt werden teils wegen der Giftigkeit seiner Dämpfe, teils weil es an

feuchter Luft zerfließt. Kork und Gummi werden von seinen Dämpfen angegriffen.

In Wasser und in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist das Phosgen-oxim sehr leicht löslich. Die frisch bereitete wäßrige Lösung reagiert stark sauer, gibt aber mit Silbernitrat erst nach einigen Sekunden eine Trübung von Chlorsilber, die allmählich immer stärker wird. Das Phosgen-oxim erleidet also in wäßriger Lösung bei Zimmer-Temperatur langsame Hydrolyse; beim Erwärmen mit verdünnten Säuren (Salz- oder Schwefelsäure) wird sie erst nach mehreren Stunden vollständig und liefert quantitativ die der Gleichung: $\text{Cl}_2\text{C}:\text{N}:\text{OH} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{N}:\text{OH}$, $\text{HCl} + \text{HCl}$ entsprechende Menge Hydroxylammoniumsalz. Krystalle von Hydroxylammoniumchlorid scheiden sich als Produkte der Hydrolyse zuweilen bei der Darstellung des Phosgen-oxims aus, wenn feuchte ätherische Lösungen längere Zeit stehen oder beim Destillieren von feuchtem Phosgen-oxim.

Alkalien (Kalilauge, Ammoniak, Kaliumcarbonat) wirken auf wäßrige Phosgen-oxim-Lösung heftig ein unter lebhafter Wärme- und Gasentwicklung. Gleichzeitig färbt sich die Lösung ebenso wie bei der Einwirkung von Alkali auf Trichlor-nitroso-methan intensiv gelb. Definierte Reaktionsprodukte konnten bisher nicht isoliert werden. Mit Alkalibicarbonat erhält man unter Entwicklung von Kohlendioxyd eine farblose zähe Masse, die in Äther löslich ist, aus der aber bisher noch keine definierte Verbindung isoliert werden konnte. Mit Metallsalzen (Bleiacetat, Mercurichlorid) gibt die wäßrige Phosgen-oxim-Lösung keine Niederschläge, nur mit Cupriacetat-Lösung entsteht ein geringer schleimiger Niederschlag, die Flüssigkeit behält aber den stechenden Geruch des Phosgen-oxims bei. Ferrichlorid-Lösung, die nach Nef mit wäßriger Formylchlorid-oxim-Lösung eine intensive Rotfärbung gibt, erzeugt in der Phosgen-oxim-Lösung weder eine Fällung, noch eine bemerkenswerte Färbung.

Trichlor - nitroso - methan, Pentachlor - [formaldehyd - methylimid] und Phosgen-oxim sind, wie aus dem Gesagten hervorgeht, sehr reaktionsfähig und treten mit vielen anderen Stoffen in Wechselwirkung; mit dem Studium dieser meist kompliziert verlaufenden Reaktionen sind wir noch beschäftigt. Als ein Beispiel davon sei noch die Einwirkung von Trichlor-nitroso-methan auf Anilin geschildert, welche zum Phenylimino-benzolazochlor-methan ([Benzolazo-chlor-formaldehyd]-anil), $\text{C}_6\text{H}_5:\text{N}:\text{C}(\text{Cl})\text{N}:\text{N}:\text{C}_6\text{H}_5$, führt. Eine Lösung von Trichlor-nitroso-methan in Alkohol reagiert mit einer Lösung von Anilin in Eisessig unter starker Wärmeentwicklung und unter Bildung intensiv gefärbter dunkelroter Produkte. Zweifelloos verlaufen dabei verschiedene Reaktionen nebeneinander. Bei Einhaltung bestimmter Mengen- und Temperatur-Verhältnisse krystallisiert aus dem Reaktionsgemenge die Verbindung $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_3\text{Cl}$, welche nach Bildung, Zusammensetzung und Molekulargewicht als Phenylimino-benzolazo-chlor-methan anzusprechen ist. Sie entsteht offenbar nach folgender Gleichung:



Die Azoverbindung bildet tiefrote, fast schwarze Krystalle mit grünem Flächenschiller; ihr Pulver ist bräunlichrot. Sie schmelzen unt. Zers. bei

208°, sind in Wasser so gut wie unlöslich und werden beim Kochen damit zersetzt, wobei eine rotgelbe Lösung und ein schmieriger Rückstand entstehen. Aus der Lösung scheiden sich beim Abkühlen wenig farblose Nadeln aus, die wegen ihrer geringen Menge noch nicht näher untersucht werden konnten. In konz. Salzsäure löst sich der Farbstoff ziemlich wenig, aber anscheinend unzersetzt. Beim Kochen mit Laugen entsteht schließlich eine klare, intensiv gelbe Lösung, die sich mit Säuren rot färbt. Beim Schütteln mit Äther geht die gelbe Farbe in den Äther. Aus der ätherischen Lösung erhält man beim Verdunsten rotgelbe Nadeln, die noch durch Schmieren verunreinigt sind und ihrer geringen Menge wegen bisher noch nicht weiter untersucht werden konnten.

In organischen Lösungsmitteln ist das Phenylimino-benzolazo-chlor-methan entweder nicht oder nur wenig mit gelber Farbe löslich. Die verhältnismäßig besten Lösungsmittel sind Alkohole, Eisessig und besonders Monochlor-essigsäure; aus letzteren läßt sich der Farbstoff umkrystallisieren.

Mit anderen aromatischen Aminen gibt das Trichlor-nitroso-methan ebenfalls Farbstoffe, die wir aber noch nicht näher untersucht haben.

Beschreibung der Versuche.

1. Darstellung des Trichlor-methyl-sulfonsäure-chlorids.

Die Darstellung erfolgte nach der von O. Loew (a. a. O.) gegebenen Vorschrift aus 500 g Salzsäure, 300 g Kaliumdichromat in erbsengroßen Stücken und etwas Wasser (nach freundlicher brieflicher Mitteilung) und 30 g Schwefelkohlenstoff. Wenn das Gemisch nicht in hellem Tageslicht stehen kann, muß man es zur Beendigung der Reaktion mindestens 2 Wochen stehen lassen. Das durch Waschen mit kaltem Wasser von beigemengtem Kaliumdichromat befreite und über konz. Schwefelsäure getrocknete Rohprodukt ist für die folgenden Versuche durchaus geeignet und bedarf keiner weiteren Reinigung. Ausbeute 20–40 g.

Das bei der Reaktion nicht verbrauchte feste Kaliumdichromat darf nicht zu weiteren Darstellungen verwendet werden. Bei weiterer Verwendung des einmal gebrauchten Salzes erhielten wir schlechte oder gar keine Ausbeuten an Trichlor-methyl-sulfonsäure-chlorid.

Versuche, unser Ausgangsmaterial rascher durch Einleiten von Chlor in Schwefelkohlenstoff und Oxydation des Trichlor-methyl-schwefelchlorids mit Salpetersäure herzustellen, hatten kein günstiges Ergebnis.

2. Die Darstellung von trichlor-methyl-sulfinsäurem Natrium erfolgte ebenfalls nach der bewährten Vorschrift von Loew durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die absolut-alkoholische Lösung des Trichlor-methyl-sulfonsäure-chlorids und Neutralisation der Lösung mit wasserfreiem Natriumcarbonat. Die vom Schwefel, Natriumchlorid und etwa überschüssigem Natriumcarbonat abfiltrierte, nötigenfalls durch Tierkohle entfärbte, alkoholische Lösung wird auf dem Wasserbade vorsichtig eingedampft; sobald aller Alkohol verdunstet ist, muß das Salz sofort vom Wasserbade entfernt werden, weil es sich sonst zersetzt und für die weitere Verwendung unbrauchbar wird. Die Ausbeute entspricht der berechneten.

Das trichlor-methyl-sulfinsäure Natrium bildet farblose, geruchlose, glänzende Blättchen, die sich in Wasser sehr leicht lösen. Sie zersetzen sich auch im trocknen Zustand beim Aufbewahren, besonders in der Wärme, vermutlich infolge von Autoxydation, ziemlich rasch unter Entwicklung eines

stechenden Geruchs. Im Sommer, bei einer Zimmer-Temperatur von etwa 30°, war eine Probe nach 4 Tagen völlig zersetzt. Das Salz wurde deshalb nicht vorrätig gehalten, sondern für jeden Versuch frisch bereitet.

3. Trichlor-nitroso-methan.

a) Darstellung: In einem mit Rückflußkühler versehenen Rundkolben von etwa $\frac{1}{4}$ l Inhalt löst man 20 g frisch dargestelltes trichlor-methyl-sulfin-saures Natrium in 75 ccm 10-proz. Salpetersäure und erwärmt vorsichtig bis zum Beginn der Bildung von Trichlor-nitroso-methan, der sich durch das Auftreten einer Blaufärbung bemerkbar macht. Um den sehr stürmischen Verlauf der Reaktion zu mäßigen, muß nun der Kolben durch Eintauchen in eine mit Wasser verdünnte Kältemischung rasch gekühlt werden, weil sonst das Trichlor-nitroso-methan durch den Kühler entweicht. Nach Beendigung des Aufwallens wird das Reaktionsgemisch nochmals kurze Zeit bis zum beginnenden Sieden erhitzt, um die Reaktion zu vervollständigen, und dann abgekühlt. Im Kolben befindet sich nun eine spezifisch schwerere, dunkelblaue Flüssigkeit und darüber eine saure wäßrige Lösung; sie werden in einem Scheidetrichter oder in einer Bürette voneinander getrennt. Das Nitroso-trichlor-methan läßt man gleich in einen Fraktionierkolben einfließen, befreit es von etwa anhaftendem Wasser durch Zugabe von etwas wasser-freiem Calciumchlorid und unterwirft es dann, ohne das Calciumchlorid zu entfernen, der fraktionierten Destillation unter vermindertem Druck, da es sich beim Sieden unter Atmosphärendruck zu zersetzen beginnt. Da es ferner gegen den Luft-Sauerstoff empfindlich ist, führt man die Destillation zweckmäßig in einer Stickstoff-Atmosphäre aus. Die Vorlage muß mit Äther-Kohlensäure-Schnee oder mit flüssiger Luft gekühlt werden, weil der Siedepunkt der Nitrosoverbindung unter 70 mm Druck bei etwa +5° liegt. Bei Anwendung von fester Kohlensäure erhält man als Destillat eine dunkelblaue Flüssigkeit, mit flüssiger Luft dagegen eine blaßviolette, feste Masse.

Nach dem Absaugen des Trichlor-nitroso-methans im Vakuum der Wasserstrahl-Pumpe und dessen Kondensation in der Vorlage hinterbleibt im Fraktionierkolben eine kleine Menge eines stechend riechenden, schwach gelb gefärbten Öles. Zur endgültigen Reinigung unterwirft man das Destillat einer zweiten Vakuum-Destillation in einer Stickstoff-Atmosphäre, wobei man den Destillierkolben in ein Wasserbad von etwa 20° setzt; bei dem Druck von 70 mm geht das Trichlor-nitroso-methan so gut wie vollständig über. Ausbeute etwa 8 g, was ungefähr 56% der berechneten beträgt. Die Ausbeute wird dadurch beeinträchtigt, daß schon bei der Behandlung des trichlor-methyl-sulfin-sauren Natriums mit Salpetersäure die Nitrosoverbindung zum Teil weiter oxydiert, zum Teil durch die Reaktionswärme thermisch zersetzt, zum Teil bei nicht ausreichender Kühlung verflüchtigt wird.

Die im vorhergehenden geschilderte Darstellungsmethode liefert die besten Ausbeuten an Trichlor-nitroso-methan, wenn sie vorschriftsmäßig verläuft, hat aber den Nachteil, daß sie sich schwer regulieren läßt. Die Trichlor-nitroso-methan-Bildung setzt oft so plötzlich und stürmisch ein, daß die gewöhnliche Kühlung nicht mehr ausreicht und ein großer Teil der Nitrosoverbindung entweicht. Leichter regulierbar ist die Reaktion, wenn man nach folgender Vorschrift arbeitet, welche allerdings im allgemeinen etwas geringere Ausbeuten liefert: Man löst 20–30 g trichlor-methyl-sulfin-saures

Natrium in etwa 75 ccm Wasser, erhitzt die Lösung in einem mit Rückflußkühler versehenen Rundkolben von etwa $\frac{1}{4}$ l Inhalt bis zum Sieden und setzt dann unter gleichzeitiger Kühlung des Kolbens durch Eintauchen in Eiswasser durch den Rückflußkühler konzentrierte (68-proz.) Salpetersäure in kleinen Anteilen so lange hinzu, als noch Reaktion zu beobachten ist, erhitzt dann das Gemisch noch kurze Zeit bis auf Siedetemperatur und kühlt es schließlich wieder ab. Die weitere Verarbeitung geschieht in genau der gleichen Weise, die oben angegeben wurde. Nach dem ersten Abdestillieren der Nitrosoverbindung hinterbleibt in diesem Falle im Fraktionierkolben eine etwas größere Menge des gelblichen Öles.

b) Analyse: Zur Analyse wurden nur frisch dargestellte, 2-mal unter vermindertem Druck in Stickstoff destillierte Proben verwendet. Die Analyse bereitete dadurch einige Schwierigkeiten, daß das Trichlor-nitroso-methan bei Zimmer-Temperatur einen sehr erheblichen Dampfdruck besitzt und auch langsame Zersetzung erleidet. Die frisch bereiteten Proben wurden sofort in dünnwandige Glaskügelchen eingefüllt, die zugeschmolzen wurden. Die geringste Schwierigkeit bereitete die Chlor-Bestimmung, die nach Carius ausgeführt wurde. Bei der C- und N-Bestimmung wurde in das Verbrennungsröhr das geschlossene Kügelchen eingeführt. Das hintere Ende des Verbrennungsröhres war durch einen doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen, in dessen einer Bohrung ein verschiebbarer Glasstab steckte, mit dessen Hilfe die Capillare des Kügelchens abgebrochen wurde, sobald die Verbrennung beginnen konnte.

0.2038 g Sbst.: 0.5896 g AgCl. — 0.2371 g Sbst.: 0.6868 g AgCl. — 0.0841 g Sbst.: 7.1 ccm N (18°, 716 mm). — 0.1523 g Sbst.: 12.8 ccm N (17.5°, 720 mm). — 0.2212 g Sbst.: 0.0656 g CO₂. — 0.1422 g Sbst.: 0.0429 g CO₂.

CCl₃NO. Ber. C 8.09, Cl 71.69, N 9.44.
Gef. „ 8.09, 8.23, „ 71.57, 71.66, „ 9.23, 9.35.

c) Molekulargewichts-Bestimmung nach Victor Meyer: Bei der leichten Verdampfbarkeit des Trichlor-nitroso-methans eignet sich zur Ermittlung des Molekulargewichts am besten die Dampfdichte-Bestimmung. Eine Schwierigkeit bietet dabei nur wieder die Zersetzlichkeit des Trichlor-nitroso-methans und seine Empfindlichkeit gegen den Luft-Sauerstoff. Als Heizbad diente siedender Äthylalkohol. Vor der Verdampfung des Trichlor-nitroso-methans wurde das Verdampfungsgefäß mit Stickstoff ausgespült, nach erfolgter Verdampfung möglichst rasch (nach 5 Min.) abgelesen, ehe noch merkliche Zersetzung eingetreten war.

0.0435 g Sbst.: 7.8 ccm Gas (21°, 708 mm). — 0.0967 g Sbst.: 16.9 ccm Gas (20°, 708 mm).

CCl₃NO. Mol.-Gew. ber. 148.38, gef. 148.4, 151.5.

Die Bestimmung der Dampfdichte im Barometer-Vakuum ergab keine guten Werte, weil das Trichlor-nitroso-methan mit Quecksilber reagiert.

d) Dichte-Bestimmung mittels eines Ostwaldschen Pyknometers von etwa 2 ccm Inhalt.

Gewicht des leeren Pyknometers	12.3120,	12.2799 g
„ „ Pyknometers mit CCl ₃ NO	15.0187,	14.9806 g
„ „ „ leer	12.2810,	12.3084 g
„ „ „ mit Wasser von 20°	14.0796,	14.1060 g
„ „ „ Dichte $\frac{20}{4}$	1.506,	1.499

e) Thermische Zersetzung: Das Trichlor-nitroso-methan läßt sich unter Atmosphären-Druck nicht unzersetzt zum Sieden erhitzen. Wenn man

es in einem mit eingeschlipfemem Rückflußkühler versehenen Rundkölbchen im Wasserbade in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre (um den Luft-Sauerstoff auszuschließen) erhitzt, so beginnt das Sieden, d. h. die Gasentwicklung, bei etwa 57–58°, während gleichzeitig braune Dämpfe von Nitrosylchlorid und etwas Stickoxyd mit unverändertem Trichlor-nitroso-methan entweichen. Die Temperatur des Wasserbades, bei der eben noch Sieden zu beobachten ist, steigt langsam an, während gleichzeitig die blaue Farbe der Flüssigkeit allmählich verblaßt. Erwärmt man schließlich im Paraffinbade einige Zeit auf ungefähr 120°, so erhält man eine fast farblose Flüssigkeit, die nur durch wenig Nitrosylchlorid schwach gelblich gefärbt ist. Das Verhältnis zwischen den Mengen der zurückbleibenden Flüssigkeit und des angewendeten Trichlor-nitroso-methans ist annähernd konstant und beträgt etwa 70–75%. Die im Rückflußkühler nicht kondensierten Dämpfe wurden mit Kohlendioxyd ausgespült, zuerst in einer Eis-Kochsalz-Mischung abgekühlt, wobei sich eine rotbraune Flüssigkeit kondensierte, und das hernach noch Flüchtige über Kalilauge aufgefangen. Das rotbraune Kondensat verdampfte bei Zimmer-Temperatur bis auf kleine Mengen von zurückbleibendem blauen Trichlor-nitroso-methan; seine Dämpfe gaben, in Wasser oder in Kalilauge aufgefangen, starke Chlorid- und Nitrit-Reaktion, erwiesen sich also als Nitrosylchlorid. Das in der Kältemischung nicht kondensierte, über Kalilauge aufgefangene Gas war in gesättigter Ferrosulfat-Lösung größtenteils mit dunkelbrauner Farbe löslich, bestand also im wesentlichen aus Stickoxyd. Wenn vorläufig auch noch keine wirklich quantitativen Versuche ausgeführt wurden, so läßt sich doch aus den beobachteten Mengen Stickoxyd und Nitrosylchlorid schließen, daß 1 Mol. Stickoxyd erst beim Zerfall von etwa 9–10 Mol. Trichlor-nitroso-methan entsteht, während 1 Mol. Nitrosylchlorid schon von etwa 3 Mol. der Nitroverbindung geliefert wird.

4. [Dichlor-methylen]-[trichlor-methyl]-amin (Pentachlor-[formaldehyd-methylimid], $\text{CCl}_3\text{.N:CCl}_2$).

a) Darstellung: Die bei der thermischen Zersetzung des Trichlor-nitroso-methans (s. o.) im Kolben zurückbleibende Flüssigkeit wurde unter vermindertem Druck fraktioniert destilliert. Das darin noch gelöste Nitrosylchlorid entwich schon bei Zimmer-Temperatur und verdichtete sich in der mit Kohlensäure gekühlten Vorlage zu rotbraunen Tropfen, die bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Druck rasch verdunsteten. Bei der weiteren Destillation ging etwa $\frac{1}{3}$ der Flüssigkeit unter einem Druck von 62 mm über, während die Siedetemperatur langsam auf 92° anstieg. Zwischen 92° und 102° ging dann etwa die Hälfte der ursprünglichen Flüssigkeit über, und im Kolben blieb nur wenig einer Flüssigkeit zurück, die sich bei Temperatur-Steigerung unter Zersetzung gelb und zuletzt braun färbte. Aus dem Vorlaufe ließ sich bei wiederholter Destillation, teils unter vermindertem, teils unter gewöhnlichem Druck, kein einheitliches Produkt isolieren (weiteres s. u.). Die Hauptfraktion (92–102°) wurde noch wiederholt fraktioniert und lieferte schließlich das Trichlormethyl-dichlormethylen-amin als farblose Flüssigkeit, die unter 63 mm Druck zwischen 92° und 95°, unter 30 mm bei 77° überging. Die Ausbeute daran betrug etwa $\frac{1}{3}$ der Flüssigkeit, die bei der Zersetzung des Trichlor-nitroso-methans erhalten worden war.

Der bei der Darstellung des Trichlormethyl-dichlormethylen-amins erhaltene Vorlauf (s. o.) wurde durch fraktionierte Destillation unter ver-

mindertem Druck in mehrere Anteile zerlegt. Bei der Analyse der einzelnen Fraktionen ergab sich, daß alle eine Sauerstoffverbindung beigemengt enthalten, und zwar in um so größerer Menge, je niedriger das Siedepunkts-Intervall der betreffenden Fraktion liegt. Die Zusammensetzung der niedrigst siedenden Fraktion nähert sich der des Chlorpikrins (Sdp. unter Atmosphärendruck 109°). Wenn es wegen der geringen Mengen dieser Fraktion auch nicht gelang, reines Chlorpikrin daraus zu isolieren, so kann doch mit gutem Grund angenommen werden, daß bei der Zersetzung des Trichlor-nitroso-methans Chlorpikrin entsteht. Es wurden ferner Anzeichen dafür beobachtet, daß sich unter den Zersetzungsprodukten auch etwas Hexachlor-äthan befindet, doch ließ auch diese Verbindung sich wegen der geringen Mengen der niedrig siedenden Fraktionen nicht isolieren.

b) Analyse.

0.1995 g Sbst.: 0.6590 g AgCl. — 0.1984 g Sbst.: 0.6568 g AgCl. — 0.1833 g Sbst.: 11.2 ccm N (25°, 720 mm). — 0.1383 g Sbst.: 8.4 ccm N (14.5°, 710 mm). — 0.1765 g Sbst.: 0.0730 g CO₂. — 0.1859 g Sbst.: 0.0762 g CO₂.

C₂Cl₅N. Ber. C 11.15, N 6.51, Cl 82.35.
Gef. „ 11.28, 11.18, „ 6.65, 6.74, „ 81.70, 81.96.

c) Molekulargewichts-Bestimmung kryoskopisch nach Beckmann in Benzol.

0.3924, 0.9827 g Sbst. in 26.50 g Benzol (Gefrierpunkt 3.850°): Gefrierpunkt d. Lösung: 3.480, 2.950°.

C₂Cl₅N. Mol.-Gew. ber. 215.25, gef. 205, 217.

d) Dichte

Gewicht des Pyknometers leer 12.5762 g
„ „ „ mit H₂O (20°) 14.3731 g
„ „ „ „ C₂Cl₅N (20°) .. 15.6322, 15.6332 g; d_4^{20} 1.697, 1.698.

5. Oxydation des Nitroso-trichlor-methans.

a) durch Sauerstoff: Wenn man Bomben-Sauerstoff mit Dämpfen von Trichlor-nitroso-methan belädt, indem man ihn durch eine kleine, damit beschickte Waschflasche hindurchleitet und das Gasgemisch dann durch eine etwa 1 m lange Verbrennungsröhre hindurchführt, deren mittlerer Teil auf etwa 120° erhitzt ist, so beobachtet man zunächst die Bildung brauner Dämpfe von Stickstoffdioxyd, nach kurzer Zeit treten im Rohr Verpuffungen oder kleine Explosionen auf, die sich bis in die Waschflasche mit dem Trichlor-nitroso-methan hinein fortpflanzen. Dabei bilden sich dichte, weiße Nebel, welche sich in den kühleren Teilen der Apparatur verdichten, sowie braunes Stickstofftetroxyd. In den vorderen Teilen der Apparatur besteht das Kondensat vorwiegend aus farblosen Krystallen, im hinteren Ende des Verbrennungsröhres aus farblosen Tröpfchen. Die das Rohr verlassenden Gase wurden in einer Kältemischung abgekühlt, wobei Stickstofftetroxyd kondensiert wurde, das sich beim Anwärmen auf Zimmer-Temperatur vollständig verflüchtigte. Die farblosen Tröpfchen im Rohr erwiesen sich durch ihren charakteristischen Geruch als Chlorpikrin. Die farblosen Krystalle wurden zur Trennung von etwas beigemengtem Chlorpikrin bei möglichst niedriger Temperatur umsublimiert und erwiesen sich dann durch ihren Geruch und ihren Schmelzpunkt (183°) als Hexachlor-äthan.

b) durch Chromsäure: Etwa 1 ccm reines Trichlor-nitroso-methan wurde in 40 ccm Eisessig gelöst und mit 6 g feingepulvertem Kaliumdichromat.

versetzt. Nach 2-tägigem Stehen wurde die Mischung kurze Zeit auf 70° erwärmt und nach dem Abkühlen mit dem 3-fachen Volumen Wasser verdünnt. Dabei schieden sich ölige Tröpfchen aus, die im Scheidetrichter mit Äther ausgeschüttelt wurden. Die ätherische Lösung wurde zur Entfernung der Essigsäure einige Male mit Wasser und schließlich mit verd. Kalilauge durchgeschüttelt und dann mit wasser-freiem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Verdunsten des Äthers und kurzem Erhitzen auf 105° hinterblieb etwa 1 ccm einer schwach gelben Flüssigkeit, die sich durch ihren charakteristischen, unerträglichen Geruch als Chlorpikrin erwies.

6. Reduktion des Trichlor-nitroso-methans.

a) durch Eisen in essigsaurer Lösung: Eine Lösung von etwa 1 g Trichlor-nitroso-methan in 40 ccm Eisessig wurde mit Eisenspänen versetzt in einem lose verschlossenen Kölbchen 2 Tage stehen gelassen, dann 2 Stdn. auf 70° erwärmt, schließlich mit überschüssiger Kalilauge versetzt und mit Wasserdampf destilliert. Das stark alkalische Destillat wurde in Salzsäure aufgefangen und die salzsaure Lösung verdunstet; der Rückstand (Methylamin-Chlorhydrat) löste sich fast restlos in absol. Alkohol und schied sich daraus beim Verdunsten wieder in farblosen Blättchen aus. Sie wurden durch den Geruch des daraus entwickelten Methylamins und durch die Isocyanid-Reaktion identifiziert. Anscheinend war die Reduktion des Trichlor-nitroso-methans zu Methylamin quantitativ verlaufen.

b) durch Schwefelwasserstoff in alkoholischer Lösung: Äthyl- und methylalkoholische Lösungen des Trichlor-nitroso-methans werden beim Einleiten von Schwefelwasserstoff unter Wärme-Entwicklung und Schwefel-Abscheidung rasch entfärbt. Gleichzeitig verschwindet der Geruch der Nitrosoverbindung, an seiner Stelle macht sich ein äußerst stechender, die Schleimhäute der Augen und der Nase viel stärker angreifender Geruch bemerkbar. Die Lösung enthält das Dichlor-formoxim.

Die Reduktion des Trichlor-nitroso-methans mit Schwefelwasserstoff verläuft teilweise auch unter Bildung von Ammoniak. Wenn man die ausgeätherte wäßrig-alkoholische Lösung eindunstet, so erhält man Krystalle von Ammoniumchlorid (nicht Methyl-ammoniumchlorid, wie man erwarten könnte), neben wenig (etwa 3% des Ammoniumchlorids) Hydroxylammoniumchlorid. Letzteres entsteht wohl durch Hydrolyse des Phosgenoxims in der salzsauren Lösung. Da Hydroxylammoniumchlorid durch Schwefelwasserstoff, wie Versuche ergeben haben, nicht zu Ammoniumchlorid reduziert wird, muß das beobachtete Ammoniumchlorid auf andere Weise entstanden sein. Man könnte erwarten, daß als Produkt der Reduktion des Trichlor-nitroso-methans auch Formylchlorid-oxim auftritt. Dieses müßte sich nach Nef leicht durch die Rotfärbung nachweisen lassen, die es mit Ferrichlorid gibt. Die alkoholisch-wäßrige Lösung des reduzierten Trichlor-nitroso-methans gab auf Zusatz von Ferrichlorid unterhalb 30° keine Färbung.

c) durch amalgamiertes Aluminium in alkoholischer Lösung: Wie mit Schwefelwasserstoff, so läßt sich das Trichlor-nitroso-methan auch mit amalgamierten Aluminiumspänen in wäßrig-alkoholischer Lösung in mindestens gleich guter Ausbeute zum Phosgen-oxim reduzieren. In wasser-haltigem Äther verläuft die Reduktion mit Aluminium-amalgam selbst

beim Kochen am Rückflußkühler so langsam, daß Äther, trotz seines für die Darstellung von Phosgen-oxim günstiger liegenden Siedepunktes, als Lösungsmittel bei der Reduktion nicht empfehlenswert ist.

7. Darstellung des Dichlor-formoxims (Phosgen-oxims).

a) Mit Schwefelwasserstoff: Da sich beim Durchleiten von Schwefelwasserstoff durch die alkohol. Lösung leicht etwas Trichlor-nitroso-methan verflüchtigen kann und außerdem ein Überschuß an Schwefelwasserstoff schädlich ist, wendet man zur Darstellung von Phosgen-oxim besser die berechnete Menge Schwefelwasserstoff an. Nach der Gleichung: $\text{CCl}_3\cdot\text{NO} + \text{H}_2\text{S} = \text{CCl}_2\cdot\text{N}\cdot\text{OH} + \text{S} + \text{HCl}$ benötigt 1 g Trichlor-nitroso-methan zur Reduktion 0.23 g Schwefelwasserstoff. Etwas mehr als diese Menge ist in 10 ccm einer bei Zimmer-Temperatur gesättigten Lösung von Schwefelwasserstoff in Methylalkohol enthalten (gef. 0.25–0.26 g H_2S in 10 ccm bei 15°). Man setzt deshalb zu der angewendeten Menge Trichlor-nitroso-methan für jedes Gramm je 10 ccm einer bei Zimmer-Temperatur gesättigten methylalkoholischen Schwefelwasserstoff-Lösung³⁾ hinzu und läßt die Mischung in einer verschlossenen Flasche stehen, bis die blaue Farbe der Nitrosoverbindung verschwunden ist, was gewöhnlich nach einigen Stunden der Fall ist. Sollte sich die Reaktionswärme unangenehm bemerkbar machen, so kühlt man das Gefäß zeitweilig durch Eintauchen in kaltes Wasser. Nach beendeter Reaktion wird die Lösung mit der 3–4-fachen Menge Wasser versetzt und vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltriert. Das wäßrig-alkoholische Filtrat wird nun im Scheidetrichter 4–5-mal mit Äther ausgeschüttelt; die vereinigten ätherischen Lösungen werden zur Entfernung von Chlorwasserstoff und etwa noch vorhandenem Schwefelwasserstoff mit Bleicarbonat durchgeschüttelt. Das Filtrat vom Bleiniederschlag wird durch Zusatz von granuliertem Calciumchlorid von Wasser und Alkohol befreit und mit frischem Calciumchlorid getrocknet. Es muß gut getrocknet werden, damit das Phosgen-oxim während der Destillation nicht hydrolytisch gespalten wird. Dann wird der Äther unter vermindertem Druck bei gewöhnlicher Temperatur abgedunstet und der Rückstand im Vakuum fraktioniert destilliert.

Man verwendet hierzu zweckmäßig einen kleinen Claisen-Kolben, in dessen Steigrohr sich ein 10 cm langer Fraktionier-Einsatz (Glasspirale) befindet und dessen Abzugsrohr durch einen Schliff mit einem kleinen Liebig'schen Kühler verbunden ist. Auf den gleichen Schliff paßt ein kleines, 1 bis 2 cm weites U-Rohr. Man destilliert im Wasserstrahl-Vakuum unter langsamer Steigerung der Temperatur zunächst die letzten Reste von Äther und Methylalkohol ab. Erst wenn bei 35° innerhalb einiger Zeit nichts mehr übergeht, steigert man die Temperatur weiter. Sobald das Auftreten von Krystallen im Kühlrohr die beginnende Destillation des Phosgen-oxims anzeigt, unterbricht man die Destillation, läßt etwas abkühlen und ersetzt dann den Kühler durch das erwähnte U-Rohr, das in Eiswasser gekühlt wird. Bei etwa 20 mm Druck geht das Phosgen-oxim zwischen 50 und 70° über und verdichtet sich

³⁾ Diese Menge enthält einen kleinen Überschuß an Schwefelwasserstoff, der aber notwendig ist, um die Lösung zu entfärben, weil ein Teil des Schwefelwasserstoffs zu einer weitergehenden Reduktion (Bildung von NH_4Cl) verbraucht wird. Methylalkohol ist wegen seines niedrigeren Siedepunktes geeigneter als Äthylalkohol.

in der Vorlage zu farblosen Krystallen. Bei Anwendung von 5.3 g Trichlor-nitroso-methan wurden so 1.8 g Phosgen-oxim erhalten, was 44% der berechneten Ausbeute entspricht. Im Kolben hinterbleibt eine geringe Menge eines dunkelgefärbten Rückstandes.

b) mit Aluminium-amalgam: Will man die Verwendung von Schwefelwasserstoff vermeiden, so verfährt man zur Darstellung des Phosgen-oxims folgendermaßen: Trichlor-nitroso-methan wird mit dem Vierfachen seines Gewichtes an Methylalkohol und mit etwas Wasser versetzt. In das Gemisch trägt man amalgamierte Aluminiumspäne nach Bedarf ein und läßt bei etwa 30° lose verschlossen stehen. Je nach der Güte des amalgamierten Aluminiums geht die Reduktion mehr oder weniger rasch vor sich; wenn die Temperatur zu hoch steigt, ist Kühlung notwendig. Nach Entfärbung der Mischung gießt man vom überschüssigen Aluminium ab und spült mit Wasser nach. Nach dem Verdünnen mit Wasser auf das ungefähr 3–4-fache Volumen äthert man die Lösung in der gleichen Weise wie bei der Reduktion mit Schwefelwasserstoff aus und verfährt auch sonst gleich, nur daß das Schütteln mit Bleicarbonat unterbleibt. Die Ausbeute an reinem Phosgen-oxim beträgt bei dieser Arbeitsweise 45–50% der berechneten.

Analyse des Phosgen-oxims: Das zur Analyse verwendete Oxim wurde kurz vor dem Abwägen zur Entfernung etwa anhaftender Feuchtigkeit auf Ton gestrichen. Wegen seiner Neigung, Wasser anzuziehen, und wegen seiner erheblichen Flüchtigkeit ist rasches Arbeiten geboten und zugleich größte Vorsicht wegen der außerordentlich großen Giftigkeit der Dämpfe. Der Schmelzpunkt der analysierten Proben betrug 39–40°.

0.1730 g Sbst.: 0.0679 g CO₂, 0.0142 g H₂O. — 0.1379 g Sbst.: 15.4 ccm N (14°, 723 mm). — 0.1924 g Sbst.: 0.4960 g AgCl. — 0.1502 g Sbst.: 0.3788 g AgCl.

CCl₂:N.OH. Ber. C 10.54, H 0.88, N 12.30, Cl 62.25.

Gef. „ 10.70, „ 0.92, „ 12.53, „ 62.53, 62.40.

Bei der Bestimmung von C, H und N wurde die Substanz mitsamt dem Wägegäschen, das bei der N-Bestimmung mit CO₂ gefüllt worden war, in das Verbrennungsröhr eingebracht.

Molekulargewicht, kryoskopisch nach Beckmann bestimmt in Benzol.

0.2045, 0.4428 g Sbst. in 24.1 g Benzol (Schmp. 5.836°): Gefrierpunkt d. Lösung 5.495, 5.110°.

CCl₂:N.OH. Mol.-Gew. ber. 113.9, gef. 127.8, 129.8.

Die erhebliche Abweichung des gefundenen vom berechneten Molekulargewicht ist vielleicht nicht durch die Schwierigkeiten bedingt, die das Arbeiten mit dem Phosgen-oxim bereitet; sie deutet vielleicht im Zusammenhang mit anderen Beobachtungen auf eine teilweise Assoziation des Oxims hin.

Hydrolyse des Phosgen-oxims: 0.1367 g Oxim wurden mit 25 ccm etwa 40-proz. Schwefelsäure in einem kleinen Rundkolben mit eingeschlifffenem Rückflußkühler 5 Stdn. gekocht. Darnach war der Geruch des Oxims noch nicht verschwunden, die Hydrolyse also noch nicht beendet. Dies trat erst ein, als am nächsten Tage nochmals 2 Stdn. erhitzt worden war. Der Gehalt der Lösung an Hydroxylamin wurde nach der Methode von Raschig bestimmt. Es wurden 11.70 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Permanganat-Lösung verbraucht, was 0.0815 g NH₃O, HCl entspricht (ber. 0.0834 g).

8. Einwirkung von Trichlor-nitroso-methan auf Anilin.

Wenn man das Trichlor-nitroso-methan zu einer Lösung von Anilin in Eisessig und Alkohol hinzufügt, so wird es unter starker Wärme-Entwicklung rasch verbraucht. Anscheinend verlaufen dabei komplizierte Reaktionen.

Aus dem intensiv dunkelrot gefärbten Reaktionsgemisch lassen sich im allgemeinen nur schwierig einheitliche Reaktionsprodukte abscheiden. Zuerst wurden daraus erhebliche Mengen Anilin-Chlorhydrat isoliert, ein Zeichen, daß das Trichlor-nitroso-methan mit Anilin unter Abspaltung von Chlorwasserstoff reagiert. Dann wurden kleine Mengen eines krystallisierten Farbstoffes erhalten, der bei der Analyse die Formel $C_{13}H_{10}N_3Cl$ zeigte. Nach seiner Zusammensetzung und Bildung ist er das Phenylimino-benzol-azo-chlor-methan, $C_6H_5.N:C(Cl).N:N.C_6H_5$, das man in schlechter Ausbeute, aber mit Sicherheit erhält, wenn man nach folgender Vorschrift arbeitet: Zu einer Lösung von 9.2 g Trichlor-nitroso-methan in 90 ccm Alkohol setzt man eine Mischung von 6.1 g Anilin mit 10 ccm Eisessig hinzu, wobei gelinde Erwärmung eintritt. Wenn man das Gemisch in einem lose verschlossenen Kolben bei 0° stehen läßt, so scheiden sich nach 1—2 Tagen schöne, dunkelrote bis schwarze Krystalle mit metallischem Flächenschimmer aus. Sie werden abgesaugt, mit etwas Alkohol und Äther gewaschen und sind dann ganz rein. Sie schmelzen unt. Zers. bei 208°. Aus der Mutterlauge erhält man zuweilen noch eine zweite Krystallisation in seidig glänzenden Nadeln. Die Ausbeute beträgt etwa 0.5 g. Aus der Mutterlauge von diesen Krystallen lassen sich beim Einengen und Ausziehen mit Wasser Krystalle von Anilin-Chlorhydrat (Schmp. 190°) isolieren.

0.1104 g Sbst.: 0.2756 g CO_2 , 0.0424 g H_2O . — 0.1079 g Sbst.: 17.3 ccm N (18.5°, 710 mm). — 0.1197 g (umkryst.) Sbst.: 0.0692 g AgCl. — 0.1131 g Sbst.: 0.0650 g AgCl.

$C_{13}H_{10}N_3Cl$. Ber. C 64.00, H 4.14, N 17.25, Cl 14.56.

Gef. „ 63.64, „ 4.30, „ 17.54, „ 14.30, 14.20.

Molekulargewichts-Bestimmung, kryoskopisch in Monochlor-essigsäure: 0.1898 g Sbst. in 28.3 g Monochlor-essigsäure (Gefrierpunkt: 6.040°, molare Gefrierpunkts-Erniedrigung 5.21°): Gefrierpunkt d. Lösung 5.888°. — Mol.-Gew. ber. 243.56, gef. 230.

282. K. Ziegler und F. Crößmann: Über die vermeintliche Ringneigungs-Isomerie bei Inden-Derivaten.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 28. Mai 1929.)

Vor kurzem haben W. Schlenk und E. Bergmann¹⁾ über eine Reihe neuer sonderbarer Isomerie-Fälle berichtet, die in dem Vorhandensein einer Ringneigung in kondensierten Ringsystemen begründet sein sollen. Ihre Ergebnisse sind nicht unwidersprochen geblieben²⁾. Es hat sich gezeigt, daß eine Reihe der Beobachtungen der beiden Autoren unschwer eine andere, weniger „revolutionäre“ Deutung finden kann.

Für das Inden folgerten Schlenk und Bergmann die Richtigkeit ihrer neuen Hypothese im wesentlichen aus zwei Tatsachen: aus der scheinbar gelungenen Spaltung des 2.3-Diphenyl-indons in optisch aktive Komponenten und aus dem Ergebnis des Studiums der Einwirkung von Natrium auf das 1.1.3-Triphenyl-inden (I). Hier entstand nach dem

¹⁾ A. 463, 125 ff. [1928].

²⁾ vergl. Meisenheimer, A. 469, 26 [1929]; Meerwein, B. 62, 1046 [1929]; Kliegl, B. 62, 1327 [1929].