

**362. Otto N. Witt: Ueber die Additionsprodukte aromatischer Amine und über eine neue Methode zur Darstellung gechlorter Aniline.**

(Eingegangen am 24. September.)

Die a. a. O. geäußerte Ansicht, dass beim Chloriren der Benzoë-säure mittelst Chlorkalklösung eine andere Dichlorbenzoë-säure entstehe als bei der Chlorirung durch Kaliumchlorat und Salzsäure, sowie der Umstand, dass uns eine wirklich bequeme Methode zur Bereitung reinen Mono- und Dichloranilins immer noch fehlt, veranlasste mich, die Wirkung der unterchlorigen Säure (einer mit Essigsäure angesäuerten Lösung von Chlorkalk) auf Acetanilid zu studiren. Das Ergebniss dieser Untersuchung ist das folgende:

1) Die Chlorirung erfolgt momentan; die Einwirkung von unterchloriger Säure auf gebildetes Monochloracetanilid geht, so lange noch unangegriffenes Acetanilid vorhanden ist, nicht vor sich.

2) Durch Zusatz von gemessenen Mengen unterchloriger Säure kann nach Belieben reines Mono- oder reines Dichloracetanilid erhalten werden.

3) Das Reactionsendprodukt bei Anwendung überschüssiger unterchloriger Säure auf Acetanilid ist nicht Dichloracetanilid. Letzteres addirt vielmehr noch ein Molekül  $\text{HOCl}$ , damit Unterchlorigsäuredichloracetanilid bildend. Dies ist das erste Beispiel einer Addition zu Amiden.

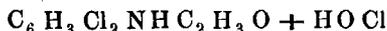
Löst man Acetanilid (5 Th.) in Eisessig (10 Th.) und Alkohol (10 Th.) unter Erwärmen, verdünnt diese Mischung mit Wasser (100 Th.) und setzt zu der auf  $50^{\circ}$  erwärmten Mischung langsam unter Umschütteln nach und nach 100 Th. einer kalten, 10 pCt.  $\text{Ca O}_2 \text{Cl}_2$  enthaltenden Chlorkalklösung, so scheidet sich alsbald ein schneeweisser, aus kleinen Nadelchen bestehender Niederschlag ab, der nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol oder warmer Essigsäure im Schmelzpunkt ( $162^{\circ}$ ) und allen anderen Eigenschaften mit ganz reinem Monochloracetanilid übereinstimmt.

Löst man aber Acetanilid (5 Th.) in Eisessig (20 Th.) verdünnt mit Wasser (100 Th.) und erwärmt die Lösung zum Sieden und fügt nun zu der vom Feuer entfernten Lösung nach und nach Chlorkalklösung von der erwähnten Concentration (400 Th.) hinzu, so tritt nach Zusatz der ersten 100 Th. ebenfalls Fällung ein, welche sich aber schon nach Zusatz der zweiten 100 Th. in die viel compacteren Krystalle des Dichloracetanilids verwandelt hat. Man erhitzt nun die Flüssigkeit, falls ihre Temperatur unter  $60\text{--}70^{\circ}$  gesunken sein sollte, auf diesen Grad und fügt die letzte Hälfte der Chlorkalklösung in kleinen Antheilen unter beständigem Schütteln zu. Nach beendigter Operation hat man auf dem Boden des Kolbens ein schweres, blass

röthlichgelbes Oel, von dem sich beim Erkalten der überstehenden wässrigen Flüssigkeit noch viel ausscheidet. Dieser Körper ist das erwähnte Additionsprodukt. Da dasselbe weder unzersetzbar flüchtig, noch auch zum Erstarren zu bringen ist, so musste zur Analyse das Rohprodukt verwandt werden, welches auf folgende Weise dazu vorbereitet wurde. Die wässrige, über dem Oele stehende Flüssigkeit wurde abgegossen, das Oel einige Male mit Wasser gewaschen, gesammelt und in kaltem Eisessig aufgelöst, die Lösung mit Thierkohle geschüttelt, wodurch indessen die ursprüngliche Färbung nicht verändert wurde, filtrirt und durch Zusatz von Wasser aus der Lösung das Oel gefällt. Dasselbe wurde nun im Scheidetrichter 10—12 mal mit kaltem Wasser durchgeschüttelt, dann abgezogen, im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet und alsdann weiter untersucht.

Das erhaltene Produkt ist ein dickflüssiges, schweres Oel, von eigenthümlicher Aprikosenfarbe und ziemlich starkem Lichtbrechungsvermögen, von schwachem aber sehr anhaftenden Chlorkalkgeruch und widerwärtigem Geschmack. Seine Dichte auf Wasser von 20° C. bezogen ist 1.3893. — In völlig trockenem Zustande ist es ziemlich beständig; in feuchtem Zustande und von den verschiedensten chemischen Agentien wird es in seine Bestandtheile zerlegt.

Seine Zusammensetzung wurde auf verschiedene Weise geprüft und der Formel



entsprechend gefunden. Stürmische Chlorentwicklung beim Erhitzen veranlasst stets das Misslingen von Verbrennungen, der Art, dass der Wasserstoffgehalt richtig, der Kohlenstoff zu hoch gefunden wird (s. d. Analysen). Die Constitution der Verbindung wurde daher durch Sonderbestimmung der Unterchlorigsäure bestätigt. Die Lösung des Oeles in Eisessig wurde mit Jodkaliumlösung versetzt und das ausgeschiedene Jod durch  $\frac{1}{10}$  N. Natriumhyposulfit titrirt. Die Bestimmung des gesammten Chlorgehaltes geschah nach Carius:

	Berechnet.		Gefunden.					
			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C <sub>8</sub>	96.0	37.43	—	42.28	42.80	—	—	—
H <sub>8</sub>	8.0	3.11	—	3.12	3.49	—	—	—
Cl <sub>3</sub>	106.5	41.52	41.50	—	—	—	—	—
N	14.0	5.46	—	—	—	—	—	—
O <sub>2</sub>	32.0	12.48	—	—	—	—	—	—
	<u>256.5</u>	<u>100.00</u>	—	—	—	—	—	—
HOCl	52.5	20.47	—	—	—	20.47	21.0	21.1.

Die Gesammtheit der angeführten Analysen lässt wohl keine Zweifel über die Zusammensetzung der vorliegenden Verbindung. Mehr noch wird dieselbe durch eine andere Bildungsweise und durch die Zersetzung des Körpers bewiesen.

Behandelt man nämlich fertig gebildetes Dichloracetanilid in der oben beschriebenen Weise mit Chlorkalklösung und Essigsäure, so ist das Reactionsprodukt abermals dasselbe Oel.

Bei den Zersetzungen des Körpers ist das Endprodukt ebenfalls stets Dichloracetanilid.

Wasser löst den Körper in unbedeutender Menge, warmes mehr als kaltes. Mit den Wasserdämpfen ist er in geringem Maasse unter gleichzeitiger Zersetzung flüchtig. Beim längeren Kochen des Oeles mit Wasser findet sich daher theils im Destillationsgefäss, theils in der Vorlage Dichloracetanilid.

Alkalien und Ammoniak in concentrirtem Zustande, namentlich das letztere, zersetzen die Verbindung rascher als kochendes Wasser. Ammoniak reagirt schon in der Kälte aufs Heftigste unter Stickstoffentwicklung. Mit kalten, verdünnten Lösungen der Alkalien kann das Oel längere Zeit in Berührung bleiben, ohne wesentliche Zersetzung zu erfahren. Von den Mineralsäuren wird das Oel heftig angegriffen. Concentrirte Schwefelsäure entwickelt ein Gas, welches den charakteristischen Geruch des  $\text{Cl}_2\text{O}$  zeigt: concentrirte Salz- und Salpetersäure entbinden Ströme von Chlorgas.

Auch von Alkohol wird der Körper zersetzt. Am elegantesten aber verläuft der Process bei Anwendung trockenen Aethers. Löst man das Oel in diesem Reagens, oder entwässert man das ätherische Extract des Rohproduktes einer Oeldarstellung durch zwei- bis dreistündiges Stehen über Chlorcalcium, so erhält man eine klare, gelbe Lösung, die, in einem wohlverschlossenen Glase längere Zeit im zerstreuten Tageslichte digerirt, allmählig sich zersetzt und in Maasse dieser Zersetzung Krystalle des in Aether schwer löslichen Dichloracetanilids abscheidet, die nach und nach zu sehr beträchtliche Grösse anwachsen können und dabei ihre Durchsichtigkeit und Krystallform dauernd behalten, was bei der Krystallisation fertigen Dichloracetanilids aus Lösungsmitteln nie der Fall ist. Der überstehende Aether nimmt dabei einen intensiven Geruch nach Chlor und Derivaten desselben an.

Die Darstellung reinen Monochloracetanilids gelingt, wie oben gezeigt wurde, leicht. Für die Darstellung des Dichloracetanilids verfährt man wie für die Erzeugung des eben beschriebenen Oeles; nur unterbricht man die Operation schon, wenn die Masse eine breiige Consistenz angenommen hat und gelb geworden ist. Man wartet also die Bildung des Oeles nicht ab, sondern trennt die wässrige Flüssigkeit vom Niederschlag, digerirt diesen mit concentrirtem Aetzammoniak und krystallisirt das ausgeschiedene Dichloracetanilid einmal aus Alkohol um. Man erhält es alsdann in völlig reinem Zustande in Form weisser, sehr spaltbarer Rhomboëder vom FP. 140.5. Es ist dies zweifellos die beste Methode zur Darstellung reinen Dichloranilins.

Es besitzt das beschriebene Oel, vermöge seiner Eigenschaft, unter-

chlorige Säure leicht abzugeben, einen gewissen Werth als Reagens. In der That erhält man bei der Einwirkung dieses Oels auf aromatische Amine sehr schöne Farbenreactionen, die der längst bekannten Chlorkalkreaction analog, aber viel beständiger, intensiver und sicherer sind als diese. Es genügt, das fragliche Amin in alkoholischer Lösung mit einem Tropfen des Oeles zu versetzen, um alsbald eine intensive, dauernde Färbung zu erhalten. Die nachfolgenden Amine wurden in dieser Weise geprüft:

Anilin: gelblichbraunroth.

Orthotoluidin: röthlichbraun.

Paratoluidin: braunroth.

Diphenylamin: grünlichbraun, später violett.

Dimethylanilin: grasgrün, blaugrün, blau, dunkelblau.

Methyldiphenylamin: wie Dimethylanilin.

Naphylamin: bräunlich orange.

Leider besitzen die so entstehenden Farbstoffe keine Affinität zur thierischen Faser. Seide bleibt in sehr intensiv gefärbten Lösungen völlig weiss.

Es ist hier der Platz, noch einiger anderen Additionsprodukte aromatischer Amine zu gedenken, die zwar längst bekannt, aber nicht als Additionsprodukte betrachtet sind.

Behandelt man Acetanilid mit Chlor, so lange dieses noch aufgenommen wird, so ist das Endprodukt ein dickes, gelbes Oel, welches allgemein für ein, durch ölige Produkte (gechlorte Phenole) verunreinigtes Dichloracetanilid gehalten wurde. Ich überzeugte mich<sup>1)</sup>, dass Behandlung mit Weingeist leicht grosse Mengen eines fast reinen Dichloracetanilids aus diesem Oel entstehen lässt; dass ferner Kalilauge aufs Heftigste dasselbe ebenfalls unter Bildung von Dichloracetanilid zersetzt. Nach der Analogie mit dem heute geschilderten Unterchlorigsäuredichloracetanilid kann wohl kaum mehr ein Zweifel sein, dass wir es hier mit dem Additionsprodukte eines Moleküls Chlor zu zweifach-gechlortem Acetanilid zu thun gehabt haben. Ganz derselbe Fall tritt bei der Einwirkung überschüssigen Broms auf Acetanilid ein. Ebenso löst sich Dichloracetanilid mit auffallender Leichtigkeit und in grosser Menge in Brom, damit ein dickes braunes Oel bildend.

Es sei mir gestattet, hier noch einige Betrachtungen über die Bedeutung von Additionsprodukten für die Theorie der Substitution anzuschliessen. Die verschiedenartige Substitution bei Fettkörpern und aromatischen Verbindungen ist schon mehrfach der Gegenstand chemischer Untersuchungen und Erörterungen gewesen. Es scheint mir nicht unwahrscheinlich, dass diese Verschiedenheit in der Art und Weise, in der die Substitution erfolgt, ihre Begründung findet. Bei den

<sup>1)</sup> Diese Ber. VII.

fetten Körpern bloß vollzieht sich die wahre Substitution, die directe Wasserstoffersetzung.

Die Substitution beim Benzol ist höchst wahrscheinlich ein secundärer Process. Es ist für einzelne Substitutionen bewiesen, für alle möglich, für die meisten wahrscheinlich, dass das substituierende Agens mit dem vorhandenen Benzolring ein Additionsprodukt bildet, welches dann aber sofort unter dem Einfluss der Wärme oder anderer Agentien unter Bildung des Substitutionsproductes sich zerlegt. So müsste der Bildung des Chlorbenzols die eines Benzolbichlorürs vorangehen. Für diese meine Annahme sprechen auch unterm Anderm die oft auftretenden intermediären Färbungen oder andern Reactionen. Ein frappanter derartiger Fall findet statt bei der Chlorirung des Nitrilanilins durch Salzsäure und Kaliumchlorat. Die gelbe Flüssigkeit, die Lösung des Nitrilanilins in Salzsäure wird auf Zusatz von Kaliumchlorat dunkelbraun, ehe sie einen citronengelben Niederschlag von Dichlornitroanilin abscheidet. Bei der Anwendung reiner Reagentien lässt sich dieser Vorgang nicht wohl anders erklären.

Eine weitere Stütze findet meine Annahme in der Thatsache, dass Substitutionen, die am Benzol unmöglich sind, ausführbar werden bei Anwendung von Kohlenwasserstoffen, deren Additionsfähigkeit notorisch grösser ist, als die des Benzols. So gelingt die Bildung der Anthracencarbonsäure mittelst  $\text{COCl}_2$ , während die vielbesprochene Harnitz-Harnitzky'sche Synthese am Benzol nie hat ausgeführt werden können.

Allerdings ist es auffällig, dass solche Additionsprodukte beim Benzol nicht öfter isolirt worden sind. Es giebt substituierende Gruppen, wie z. B.  $\text{HOSO}_3\text{H}$ , —  $\text{HONO}_2$ , deren Additionen zum Benzol noch durch kein einziges Beispiel vertreten werden; es tritt endlich bei andern, sehr additionsfähigen Kohlenwasserstoffen, z. B. Aethylen, die Substitution dennoch nicht ganz nach den für das Benzol erwähnten Regeln ein — Kékulé hat vergeblich sich bemüht, das Aethylen zu nitriren — gleichwohl entbehrt die oben entwickelte Theorie nicht aller Wahrscheinlichkeit; sie bedarf eben besonders sorgsamer experimenteller Prüfung.

Diese Prüfung musste vor Allem eine ganz allgemeine Verbreitung der Additionsprodukte in der aromatischen Gruppe zu constatiren suchen. Dass Additionsprodukte nicht nur bei Kohlenwasserstoffen, sondern auch in der weit weniger stabilen Klasse der Amide vorkommen, halte ich durch meine heutige Mittheilung für bewiesen. Es wird, glaube ich, nicht schwer halten, auch für die Phenole die Existenz derartiger Körper zu zeigen. Es ist eine bekannte Thatsache, dass jeder aromatische Körper ein gewisses Maximum vertretbarer Wasserstoffatome besitzt. So nehmen die Acetylverbindungen aromatischer Amide nicht mehr als zwei Halogenatome auf. Dies geschieht wahr-

scheinlich in der Weise, dass die zunächst gebildeten Additionsprodukte sofort in Halogenwasserstoff und Substitutionsprodukt zerfallen. Ist aber einmal das Maximum der Substitution erreicht, so fehlt dem Additionsprodukt die Tendenz, zu zerfallen und es erreicht eine Beständigkeit, die uns erlaubt, es zu isoliren und zu untersuchen.

Dieses theoretischen Interesses wegen sind die Additionsprodukte einer grösseren Beachtung werth, als sie bis jetzt gefunden haben. Bei der Darstellung von Substitutionsprodukten aromatischer Körper zunächst entstehende, leicht zersetzliche Körper werden sich oft als Additionskörper erweisen und so das ganz allgemeine Auftreten derselben darthun.

Zürich im August 1875.

### 363. V. Schwarzenbach: Zur Chemie der die Amidgruppe führenden Metallsalze.

(Eingegangen am 1. October.)

Nachdem ich früher in skizzenhaften Andeutungen darauf aufmerksam gemacht hatte, dass der Körper  $\text{N} \begin{array}{l} \nearrow \text{H} \\ \text{---} \text{H} \\ \searrow \text{Hg---Cl} \end{array}$  unter gegebenen

Umständen mit Jod und Schwefel höchst eigenthümliche und zum Theil unerwartete Umsetzungen zeige <sup>1)</sup>, bin ich nun durch weitere Untersuchungen in den Stand gesetzt die betreffenden Angaben wesentlich auszudehnen und zu ergänzen. Es ist dies besonders desswegen der Fall, weil die Studien nicht nur auf das Verhalten zu den übrigen Salzbildnern, sondern auch auf die Reactionen mit den Haloïden organischer Radikale ausgedehnt wurden, und auch in diesem Falle einige auffallende Resultate geliefert haben.

Es ist also seiner Zeit erörtert worden, dass das Jod für sich in keine andere Wechselwirkung mit dem weissen Präzipitate tritt, als dass es Quecksilberjodid unter gleichzeitiger Sublimatbildung mit demselben erzeugt, wobei die Amidgruppe ohne auffallende Nebenerscheinung verschwindet. In der That kann man Jod in beliebigen Mengenverhältnissen mit dem Präzipitate zusammenreiben, oder in bedecktem Tiegel erhitzen ohne etwas Anderes als, besonders im letztern Falle, die Bildung von prachtvollen Krystallen rothen Jodquecksilbers zu beobachten. Anders gestaltet sich die Sache wenn das Gemenge von Jod und Präzipitat mit Weingeist übergossen wird, da dann selbst in offenen Gefässen nach einiger Zeit eine heftige Explosion eintritt, welche,

<sup>1)</sup> Vergl. Wittstein's Vierteljahresschrift Bd. 11 und 13.