

316. A. Steiner: Wirkung des Chlors auf Amide.

[Der kgl. Ungar. Akademie der Wissenschaften vorgelegt am 12. April 1882.]

(Eingegangen am 3. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Würtz hat in seiner Arbeit über die zusammengesetzten Ammoniak- auch die Produkte kennen gelehrt, die durch Einwirkung der Halogene auf Methyl- und Aethylamin entstehen. Die Constitution dieser Verbindungen war lange Zeit unbekannt und man besprach lange die Frage, ob das Chlor in den organischen Kohlenwasserstoffrest oder in den Ammoniakrest eingetreten sei.

Tscherniak's ¹⁾ Untersuchungen haben, nachdem es ihm gelang, das sogenannte Dichloräthylamin mittelst Zinkäthyl in Triäthylamin überzuführen, diese Frage dahin entschieden, dass das Dichloräthylamin ein Derivat des Chlorstickstoffs ist, dasselbe also als Repräsentant einer neuen Klasse von Verbindungen zu betrachten sei, die sich von dem NCl_3 ebenso ableiten wie die Amide vom Ammoniak.

Es war nun von vorherein wahrscheinlich, dass die Halogene gegen Amide sich ähnlich verhalten werden, dass nämlich die Wasserstoffatome im Ammoniakrest durch Halogenatome ersetzt werden, demzufolge Körper entstehen dürften, die zu den Säureamiden in derselben Beziehung stehen, wie das Aethylamin zu seinem Dichlorsubstitutionsprodukt.

In dieser Richtung hatte ich einige Versuche angestellt, und berichte über die Resultate derselben.

Um nun die Wirkung des Chlors sicher auf den Ammoniakrest in den Amid- en richten zu können, habe ich zu diesem Zwecke das Trichloressigamid gewählt, und in auf den Schmelzpunkt 138^0 erhitztes Amid trockenes Chlor geleitet. Die Wirkung des Chlors auch im Sonnenlichte ist eine sehr langsame, ausserdem entzieht sich ein grosser Theil des Amids der Wirkung des Chlors durch Sublimation.

Ich habe daher den Weg gewählt, den schon Cloëz gebraucht hat. Nach ihm soll das Amid der Trichloressigsäure durch feuchtes Chlor angegriffen und in die von ihm Chloracetamsäure genannte Substanz übergeführt werden. Er giebt ihr die Formel C_2Cl_3ONHCl , derzufolge die Substanz ein Derivat des Chlorstickstoffs (Chloramins) wäre. Ueber die Richtigkeit dieser Formel wird jedoch — wie ich aus dem neuen Handwörterbuch der Chemie, Kapitel Essigsäureamide — ersehe, Zweifel erhoben. Ich habe die Versuche von Cloëz wiederholt, und habe das meiste zu bestätigen, manches aber zu widerlegen und zu ergänzen.

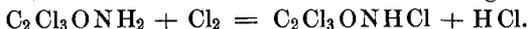
¹⁾ Tscherniak. Diese Berichte IX, 143.

Wird Trichloracetamid in mit Chlor gesättigtes Wasser eingetragen, so verschwindet die Farbe des Chlors alsbald. - Bei fortgesetztem Einleiten des Chlors wird ein Zeitpunkt erreicht, in dem Letzteres nicht mehr verschwindet, zugleich sind auch die blättrigen Krystalle des Trichloracetamids in Nadeln umgewandelt. Man filtrirt und trocknet. Im Filtrat ist viel Salzsäure aber kein fester Körper vorhanden. Zur Reinigung des Körpers wird derselbe aus heissem Wasser, in dem er sich schwer löst, krystallisirt. Er ist mit Wasserdämpfen sehr flüchtig, löst sich in Alkohol und Aether sehr leicht und krystallisirt daraus in grossen Blättern. Auch beim Trocknen bei 100° verflüchtigt er sich, und lässt sich daher leicht sublimiren. Im Röhrchen schmilzt er genau bei 121°.

Bei seiner Analyse fand ich:

	Gefunden			Berechnet nach der Formel
	I.	II.	III	C_2Cl_3ONHCl .
Cl	72.00	72.1	—	72.1 pCt.
C	—	—	12.06	12.2 »
H	—	—	0.62	0.5 »

Die von Cloëz für den Körper angenommene Eormel ist somit richtig. Cloëz nennt den Körper in Folge seiner Eigenschaft, salzähnliche Verbindungen zu bilden, Chloracetamsäure. Seiner Zusammensetzung nach ist derselbe Trichloracetchloramid¹⁾. Bei der Dampfdichtebestimmung nach V. Meyer griff sein Dampf Quecksilber merklich an. Ich fand seine Dichte 6.2 statt 6.8. Chlor substituirt daher einfach Wasserstoff im Ammoniakrest nach der Gleichung:



Merkwürdig ist das Verhalten der Substanz gegen NH_3 -Lösung. Cloëz sagt: »Ihre Auflösung in NH_3 hinterlässt beim Verdunsten zuerst ein weisses amorphes, in feuchter Luft in krystallinische Schüppchen übergehendes Ammonsalz.«

Uebergiesst man die Substanz mit Ammoniaklösung, so wird sie sofort gelöst, nach einiger Zeit entwickelt sich beim Erwärmen sofort aus der Lösung ein nach unterchloriger Säure riechendes Gas, und bald darauf scheidet sich in Blättchen ein Körper aus, der das Aussehen des Trichloracetamids und den Schmelzpunkt 138° besitzt. In der Lösung ist viel NH_4Cl enthalten.

Eine Stickstoffbestimmung stellt die Annahme, dass der Körper Trichloracetamin sei, als richtig hin.

	Gefunden	Berechnet
N	8.2	8.6 pCt.

Der von Cloëz als das Ammonsalz der Chloracetamsäure betrachtete Körper ist daher Trichloracetamid.

¹⁾ A. W. Hofmann. Diese Berichte XV, 407.

Die Zersetzung mittelst Ammoniak wird durch die Gleichung

$$3 \text{C}_2\text{Cl}_3\text{ONHCl} + 2\text{NH}_3 = 3 \text{C}_2\text{Cl}_3\text{ONH}_2 + 3 \text{HCl} + \text{N}_2$$
ausgedrückt, derzufolge das in den Ammonrest eingetretene Chlor des Trichloracetchloramids wie freies Chlor wirken würde.

Noch eigenthümlicher ist das Verhalten des Körpers gegen KOH. Man würde eine Spaltung zu Chloroform, Ammoniak und K_2CO_3 erwarten, dem ist aber nicht so; man kann die Substanz selbst mit alkoholischem Kali längere Zeit kochen, ohne dass sich grössere Mengen von NH_3 und CHCl_3 bilden würden, hingegen wird die Substanz durch Säuren aus der alkalischen Lösung unverändert abgetrennt.

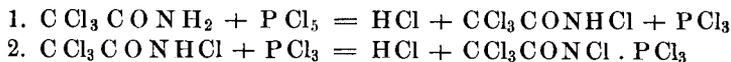
Wird die alkoholische Lösung des Trichloracetchloramids mit alkoholischem Kali genau neutralisirt, die erhaltene Lösung sodann langsam verdampft, oder mit Aether gefällt, so wird ein schön krystallisirter Körper erhalten, der das Kaliumsalz des Trichloracetchloramids ist.

	Gefunden	Berechnet
K	15.8	16.5 pCt.

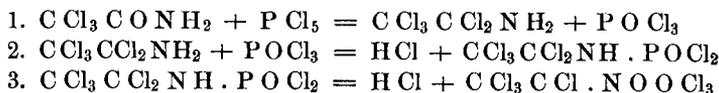
Um noch weiteren Aufschluss über das Verhalten des Chlors im Ammoniakrest des Trichloracetchloramids zu erhalten, versuchte ich das Chlor durch andere Atomgruppen zu ersetzen, kam jedoch zu keinem Resultat, da sich fast immer Trichloracetamid zurückbildete.

Ich habe das Trichloracetamidchlorid noch dazu benutzt, um einen Zweifel, den Wallach in seiner Untersuchung »über die Wirkung des PCl_5 auf Säureamide¹⁾« insbesondere über die Wirkung des PCl_5 auf Trichloracetamid erhob, zur Entscheidung zu bringen.

Nach Wallach giebt PCl_5 mit Trichloracetamid einen Körper von der Zusammensetzung $\text{C}_2\text{Cl}_6\text{ONP}$, der bei $255-259^\circ$ siedet, und bei $78-81^\circ$ schmilzt. Er erklärt die Bildung dieses Körpers durch die Gleichungen:



oder



Es würde demnach PCl_5 im ersteren Falle wie $\text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$, im letzteren die gewöhnliche Wirkungsweise üben. In beiden Fällen kann

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 184, 26.

derselbe empirisch zusammengesetzte Körper entstehen, dessen Struktur aber je nach der einen oder anderen Wirkungsweise des PCl_5 verschieden constituirt sein muss. Wallach, der diese Frage nicht entscheiden konnte, gibt der letzteren Gleichung den Vorzug.

Ich habe, da mir der Körper im Trichloracetchloramid, der der ersten Gleichung zufolge zuerst aus Trichloracetamid entstehen sollte, zur Verfügung stand, die fragliche Wirkung des PCl_5 entscheiden wollen.

Die Wirkung des PCl_5 auf Trichloracetchloramid ist heftig, und geht unter Entwicklung von HCl und freiem Cl vor sich. Bei der Destillation ging die gesammte Flüssigkeit anstatt bei 259° zwischen 120 — 165° über, und deren höchst siedender Theil erstarrte nicht. Ich habe die Substanz, da kein constanter Siedepunkt zu erreichen war, nicht analysirt. Schon ihr tiefer Siedepunkt zeigt aber entschieden, dass hierbei der Wallach'sche Körper nicht entsteht.

Die Frage zwischen den beiden von Wallach zur Interpretation der Umsetzung zwischen Trichloracetamid und PCl_5 gegebenen Gleichungen ist hiermit für letztere entschieden, und die Constitution des 78 — 81° schmelzenden Körpers als $\text{CCl}_3\text{---CCl}::\text{POCl}_3$ festgestellt zu betrachten.

Die Folge obiger Beobachtungen waren auch Versuche über die Wirkung des Chlors auf Acetamid und andere Amide.

Was die Wirkung des Chlors auf Acetamid anbelangt, will ich — da meine Versuche bei weitem nicht so vollständig sind, wie jene des Hrn. Prof. Hofmann¹⁾, ferner das Verhalten des Acetmonobromamids dem der Chlorverbindung vollständig analog ist — nur kurz bemerken, dass ich bezüglich des Acetmonochloramids zu denselben Resultaten gelangt bin. Ich fand den Schmelzpunkt letzterer Verbindung bei 107 — 108° liegend. Auch gegen Ammonflüssigkeit verhält sich die Chlorverbindung der Bromverbindung entsprechend.

Auch das Verhalten von Trichlormilchsäureamid und Oxamid gegen feuchtes und trockenes Chlor habe ich geprüft. Ersteres blieb unangegriffen, während letzteres in Gegenwart von feuchtem Chlor eine Zersetzung zu Oxalsäure und NH_3 erfuhr.

Leutschain in Ober-Ungarn, den 20. Juni 1882.

¹⁾ A. W. Hofmann. Diese Berichte XV, 407.