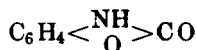


476. Georg Bender: Ueber substituirte Chlorstickstoffe.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akademie der Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 12. August.)

Lässt man auf den in der vorigen Abhandlung beschriebenen Körper



Chlorkalklösung bei Gegenwart von Salzsäure einwirken, so scheidet sich sofort eine grosse Menge in Wasser unlöslicher, farbloser Nadelchen ab, welche sich von dem ursprünglichen Körper dadurch unterscheiden, dass an Stelle zweier Atome Wasserstoff zwei Chloratome getreten sind, wie folgende, wegen der Zersetzlichkeit der Substanz nicht scharf stimmende Analysen zeigen:

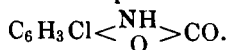
	Ber. für $\text{C}_7\text{H}_3\text{NO}_2\text{Cl}_2$	Gefunden	
C	41.17	42.13	42.11 pCt.
H	1.47	2.08	1.77 >
N	6.86	7.30	— >
Cl	34.80	33.07	— >

und wie noch genauer aus dem Verhalten des Körpers hervorgeht.

Das eine der beiden Chloratome ist sehr beweglich und kann daher nur an dem Stickstoff sitzen, während das andere, da es sich im aromatischen Kern befindet, äusserst fest gebunden ist.

Bringt man die Substanz mit einer concentrirten Hydrochinonlösung zusammen, so tritt bei gelindem Erwärmen sofort der Geruch des Chinons auf und nach dem Erkalten scheiden sich die charakteristischen Krystalle des Chinhydrons aus.

Durch die Einwirkung von Alkalien, Alkohol, Anilin, Salzsäure wird das Chloratom am Stickstoff herausgenommen und durch Wasserstoff ersetzt unter Bildung des in der vorigen Abhandlung beschriebenen, bei 196° schmelzenden Körpers

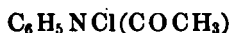


Ich habe es für der Mühe werth gehalten zu versuchen, ob die obige Reaction einer allgemeinen Anwendung fähig wäre, und bin zu folgenden Resultaten gelangt.

Acetanilid.

Eine concentrirte Lösung in Wasser wird mit Essigsäure im Ueberschuss versetzt und so lange eine concentrirte Chlorkalklösung zugegeben, als noch ein Niederschlag entsteht. Unter geringer Temperaturerhöhung, die bei warmem Wetter Kühlung nöthig macht, scheiden sich farblose, in kaltem Wasser kaum lösliche Nadelchen ab, die nach dem Waschen mit Wasser sofort ganz rein sind. Sie enthalten ein

Atom Chlor an Stelle des Wasserstoffs am Stickstoff und haben also die Formel:



Ber. für $\text{C}_6\text{H}_5\text{NClO}$	Gefunden
Cl 20.94	20.65 pCt.

Der Körper zeigt im Allgemeinen das Verhalten des vorigen. Er schmilzt bei 91° ohne jede Veränderung und lässt sich aus sehr verdünnter Essigsäure in schönen Krystallen erhalten.

Wird er auf 172° erhitzt, so nimmt die vorher farblose Flüssigkeit eine gelbe Farbe an, die rasch dunkel wird und nun erfolgt sofort ein explosionsartiges Aufwallen, hervorgerufen durch eine molekulare Umlagerung. Es geht nämlich hierbei der Körper fast ganz glatt in das isomere *p*-Chloracetanilid über, das am Schmelzpunkt 172° und an der Umwandlung in *p*-Chloranilin (Schmp. 70°) erkannt wurde.

Dieselbe Umlagerung bewirkt concentrirte Salzsäure in der Kälte unter heftiger Reaction. Erwärmt man den Körper mit absolutem Alkohol auf dem Wasserbade, so löst er sich Anfangs unverändert auf, nach einigen Augenblicken erfolgt ein heftiges Aufwallen des Alkohols und sofort scheidet sich *p*-Chloracetanilid aus. Nimmt man zu diesem Versuche mehr als 2 g der Substanz, so erfolgt eine heftige Explosion.

Gegen kochendes Wasser ist der Körper beständig, schliesst man ihn aber mit Wasser bei 100° längere Zeit in eine Röhre ein, so erfolgt die beschriebene Umlagerung.

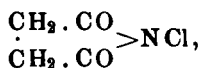
Durch Alkalien wird auch hier leicht das Chlor durch Wasserstoff zurückeretzt. Ebenso verhalten sich Aminbasen, die dabei ihrerseits in gechlorte Verbindungen übergehen.

Erwärmt man z. B. gleiche Moleküle des Chlorstickstoffs und des Paranitranilins, so erfolgt unter heftigem Aufwallen die Bildung von Acetanilid und *o*-Chlor-*p*-nitranilin, das so sehr bequem rein erhalten werden kann, wenn man das Reactionsproduct durch Wasser ausfällt und den Niederschlag aus Wasser umkrystallisirt. Es zeigte den Schmelzpunkt 106° und gab 20.51 pCt. Chlor, verlangt 20.58.

In kaltem Acetessigäther löst sich die Substanz leicht auf, nach kurzer Zeit tritt starke Temperaturerhöhung ein und es krystallisirt Acetanilid aus, indem jedenfalls Chloracetessigäther gebildet wird.

Succinimid

gibt den Körper



der aus siedendem Benzol in grossen, farblosen Krystallen erhalten wird, die bei 148° ohne Zersetzung schmelzen.

Ber. für $C_4H_4O_2NCl$	Gefunden
Cl 26.59	26.50 pCt.

Er bildet sehr leicht Succinimid zurück durch Salzsäure, Alkalien u. s. w.

Benzamid

liefert die bei 116° schmelzende Verbindung



die aus ihrer Lösung in Wasser in langen, farblosen Prismen anschießt.

Ber. für C_7H_6NOCl	Gefunden
Cl 22.83	23.00 pCt.

Die Darstellung geschieht auf folgende Weise. Eine concentrirte kalte Lösung von Benzamid wird mit Essigsäure angesäuert und etwas concentrirte Chlorkalklösung zugegeben. Es scheidet sich ein Oel aus, das mit Aether ausgeschüttelt wird; dann setzt man wieder Chlorkalklösung zu, schüttelt aus u. s. w., bis nichts mehr ausfällt. So zu verfahren ist nöthig, weil man in Folge der eintretenden Trübung nicht sehen kann, ob sich noch etwas ausscheidet, und weil das Reactionproduct durch einen Ueberschuss von Chlorkalk leicht zerstört wird. Nach dem Verdampfen des Aethers verbleibt ein Oel, dem ein die Augen heftig reizender Geruch anhaftet, herrührend von einer geringen Menge eines gelben Oeles, welches die sich bald ausscheidenden Krystalle durchtränkt.

Es wäre nun von grossem Interesse gewesen, in den beschriebenen Verbindungen an Stelle des so reactionsfähigen Chloratoms Atomgruppen einzuführen. Zahlreiche dahin zielende Versuche blieben indessen erfolglos, weil stets die vom Chlor verlassene Stelle durch Wasserstoff eingenommen wird.

Körper gleicher oder verwandter Art wie die beschriebenen sind schon mehrfach und nach verschiedenen Methoden erhalten worden. Ich erinnere an das Dichloräthylamin¹⁾ von Würtz, das Chloräthylacetamid von Norton²⁾, das Chinonchlorinid von Schmitt³⁾ und das Chinondichlordiimid von Krause⁴⁾, sowie an die Körper, die A. W. Hofmann⁵⁾ durch Einwirkung von Brom in alkalischer Lösung auf Amide erhalten hat. In neuester Zeit hat Sandmeyer⁶⁾ den ebenfalls hierher gehörigen Chlorimidokohlensäureäther dargestellt.

¹⁾ Tschermak, diese Berichte IX, 146.

²⁾ Bl. 30, 106.

³⁾ Journ. für prakt. Chemie [2] S, 2.

⁴⁾ Diese Berichte XII, 47.

⁵⁾ Diese Berichte XV, 407 u. 753.

⁶⁾ Diese Berichte XIX, 862.