

In dem von uns nunmehr erhaltenen Oxomalonsäureäthylester liegt der erste flüchtige Mesoxalsäureabkömmling vor.

Die beiden Verbindungen Oxomalonsäureester und Dioxymalonsäureester verhalten sich zu einander wie Chloral und Chloralhydrat.

Die Untersuchung der beiden Mesoxalsäureester wird im hiesigen chemischen Institut fortgesetzt.

Bonn, November.

540. Th. Seliwanow: Beitrag zur Kenntniss der gemischten Anhydride der unterchlorigen Säure und analoger Säuren I.

(Eingegangen am 26. November.)

Schon vor 30 Jahren hat Schützenberger ¹⁾ das sogen. weisigsaure Chlor $\text{CH}_3 \cdot \text{COOCl}$ entdeckt. Diese Entdeckung erregte ihrer Zeit grosses Aufsehen in der chemischen Welt; viele sahen in dem genannten Körper ein Analogon der Salze. Als besonders bemerkenswerth erschien, dass Chlor, ein negatives Element, an die Stelle der positiven Metalle getreten war. Ich dürfte wohl nicht irre gehen in der Annahme, dass gegenwärtig alle Chemiker das weisigsaure Chlor als ein gemischtes Anhydrid der unterchlorigen Säure und der Essigsäure betrachten.

Vor einigen Jahren hat Sandmeyer ²⁾ Verbindungen erhalten, die ebenfalls zu den gemischten Anhydriden der unterchlorigen Säure gehören, nämlich die Ester $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{Cl}$ und $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{Cl}$. Diese Ester werden leicht erhalten durch einfaches Vermischen der wässrigen Säure mit den betreffenden Alkoholen.

Bei diesen Verbindungen von Schützenberger und Sandmeyer verdient ausser vielen anderen interessanten Eigenschaften eine ganz besondere Beachtung der Umstand, dass in ihnen das Chloratom als Radical der unterchlorigen Säure HClO erscheint. Ebenso tritt ein Chloratom auch auf als Bestandtheil der Chloranhydride von Säuren, Alkoholen u. s. w. Es kann also eine beliebige Verbindung RCl entweder ein Chloranhydrid sein oder ein gemischtes Anhydrid der unterchlorigen Säure. Im ersteren Falle wird mit Wasser eine Zersetzung erfolgen nach der Gleichung: $\text{RCl} + \text{H}_2\text{O} = \text{R} \cdot \text{OH} + \text{HCl}$, im zweiten Falle nach der Gleichung: $\text{RCl} + \text{H}_2\text{O} = \text{RH} + \text{HOCl}$. Die Entscheidung der Frage, ob ein gegebener Körper zur Klasse der Chloranhydride oder zu derjenigen der ge-

¹⁾ Ann. d. Chem. 120, 113.

²⁾ Diese Berichte XIX, 857 und XVIII, 1767.

mischten Anhydride der unter blorigen Säure gehört, bietet in vieler Hinsicht ein Interesse dar.

Es ist mir bisher gelungen nachzuweisen, dass viele, schon längst bekannte Körper zu den gemischten Anhydriden der unterchlorigen, unterbromigen und unterjodigen Säure gehören. Hierher gehören z. B. die Stickstoffverbindungen NCl_3 , CH_3NBr_2 , $(\text{CH}_3)_2\text{NJ}$ u. s. w. Der Chlorstickstoff wird in einigen Lehrbüchern als vollständiges Chloranhydrid der salpetrigen Säure betrachtet. Zuzufolge dieser Annahme müsste die Umsetzung mit Wasser nach der Gleichung verlaufen: $\text{NCl}_3 + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{HO} \cdot \text{NO} + 3 \text{HCl}$. Thatsächlich jedoch entsteht bei der Umsetzung des Chlorstickstoffs mit Wasser nicht Salzsäure, sondern unterchlorige Säure. Ausser den Halogen-Stickstoffen müssen wir zu derselben Gruppe der gemischten Anhydride auch einige halogensubstituirte Sulfone und Nitrokörper rechnen. Mit der Untersuchung dieser Verbindungen bin ich gegenwärtig beschäftigt und hoffe darüber binnen Kurzem berichten zu können. Fürs Erste gehe ich über zur Beschreibung der Halogen-Stickstoffe, die als Amidanhydride oder Amide der unterchlorigen Säure und von deren Analogen erscheinen.

Amide der unterchlorigen Säure.

Bevor ich zur Beschreibung von Verbindungen dieser Art übergehe, schlage ich aus Rücksicht auf eine bequeme Terminologie vor, folgende Benennungen einzuführen: Für Chlor in den Anhydriden der unterchlorigen Säure Chloryl als Radical der unterchlorigen Säure, Bromyl für Brom und Jodyl für Jod unter denselben Bedingungen. Darnach wird die Verbindung $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NHCl}$ Chlorylacetamid genannt.

1. Chlorylsuccinimid, $\begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \end{matrix} > \text{NCl}$, ist zuerst von BENDER¹⁾ aus Succinimid und unterchloriger Säure erhalten worden. $\text{C}_2\text{H}_4(\text{CO})_2\text{NH} + \text{HClO} = \text{C}_2\text{H}_4(\text{CO})_2\text{NCl} + \text{H}_2\text{O}$. BENDER widmet dem Succinchlorimid nur folgende Zeilen:

cinimid giebt den Körper $\text{C}_2\text{H}_4 < \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{matrix} > \text{NCl}$, der aus siedendem Benzol in grossen farblosen Krystallen erhalten wird, die bei 148° ohne Zersetzung schmelzen. Er bildet sehr leicht Succinimid zurück — durch Salzsäure, Alkalien u. s. w. Die andern von BENDER beschriebenen Chlorstickstoffe tauschen ihr Halogen sehr leicht gegen Wasserstoff aus. Ebenso verhält sich auch Chlorylsuccinimid. Eine derartig leichte Reducirbarkeit kommt ziemlich selten vor. Gewöhnlich ist zum Austausch von Chlor gegen H Wasserstoff in statu nascendi erforderlich. Beim Chlorsuccinimid genügt schon die Ein-

¹⁾ Diese Berichte XIX, 2273.

wirkung von Salzsäure oder von Alkalien, die doch gar keine reduzierenden Eigenschaften besitzen. Ich erhielt das Chlorylsuccinimid nach der Vorschrift von Bender.

Die Ausbeute ist ganz bedeutend von der Concentration der Lösung und von der Temperatur abhängig. Je niedriger die Temperatur und je concentrirter die Lösung, um so besser ist die Ausbeute. Aus verdünnten Lösungen scheidet sich gar kein Chlorylsuccinimid ab. Bei der Darstellung muss man einen sehr grossen Ueberschuss von unterchloriger Säure anwenden. Das Chlorylsuccinimid ist löslich in Benzol, leichter löslich in Essigäther, Essigsäureanhydrid und Aceton. Von den Reactionen des Chlorylsuccinimids ist am beachtenswerthesten seine oxydirende Wirkung.

Primäre und secundäre Alkohole werden durch Chlorylsuccinimid oxydirt, während Trimethylcarbinol nicht verändert wird ¹⁾. Ich habe Chlorylsuccinimid aus siedendem Trimethylcarbinol umkrystallisirt. Bei der Oxydation spielt eine wichtige Rolle die Anwesenheit von Wasser. So wird z. B. aus einer wässrigen Lösung von Jodkalium durch Chlorylsuccinimid Jod ausgeschieden, während beim Versetzen einer Lösung von Chlorylsuccinimid in völlig trockenem Benzol mit getrocknetem Jodkalium keine Ausscheidung von Jod erfolgt; man braucht aber zu dieser Lösung nur eine äusserst geringe Menge Wasser hinzuzufügen, um eine sofortige Ausscheidung von Jod zu erzielen.

Gepulvertes Chlorylsuccinimid löst sich in kaltem Wasser nur sehr langsam; beim Erwärmen erfolgt die Lösung bedeutend rascher, wobei gleichzeitig der Geruch nach unterchloriger Säure auftritt.

Destillirt man die Lösung, so zeigt das Destillat sämtliche Eigenschaften von verdünnter wässriger unterchloriger Säure. Alles dieses beweist, dass Chlorylsuccinimid durch Wasser zersetzt wird unter Bildung von unterchloriger Säure, was auch aus vielen andern Reactionen erhellt. Die wässrige Lösung des Chlorylsuccinimids besitzt bleichende Eigenschaften; beim Kochen mit Salzsäure wird Chlor frei; Jod wird zu Jodsäure oxydirt; ferner besitzt die Lösung gleich der freien unterchlorigen Säure chlorirende Eigenschaften; mit einem Wort, das Chlorylsuccinimid reagirt in Gegenwart von Wasser wie unterchlorige Säure. Die meiste Beachtung verdient die Reaction mit Jodkalium. Unterchlorige Säure oxydirt bekanntermaassen Jodkalium zu jodsaurem Kalium, wobei sie selbst zu Chlor reducirt wird, welches aus dem Jodkalium eine äquivalente Menge Jod frei macht. Versetzt man die Lösung mit einer Säure, so wird wieder eine gewisse Menge Jod frei gemacht, bis schliesslich in summa für je ein Mol. unterchloriger Säure ein Mol. Jod ausgeschieden ist. Aus der

¹⁾ Dies Verhalten kann man benutzen, um die tertiäre Natur eines Alkohols zu erkennen.

abgeschiedenen Menge des Jods lässt sich daher die Menge der in Reaction getretenen unterchlorigen Säure finden.

1. Angewandt 0.1687 g Chlorylsuccinimid. Das aus einer mit verdünnter Salzsäure angesäuerten Lösung von Jodkalium ¹⁾ ausgeschiedene Jod wurde mit einer Lösung von Natriumthiosulfat titriert. 1 ccm der Lösung entsprach 0.005274 g Jod. Verbraucht wurden 61.12 ccm der Natriumthiosulfatlösung. Gefunden Jod: 0.3233 g. Dieselbe Jodmenge wird durch 0.06682 g unterchlorige Säure ausgeschieden. Die angewandte Menge Chlorylsuccinimid muss bei der Zersetzung nach der Gleichung $C_2H_4(CO)_2NCl + H_2O = C_2H_4(CO)_2NH + HClO$ 0.06650 g Jod ausscheiden. Es verläuft die Reaction also tatsächlich nach der angeführten Gleichung; denn aus den angeführten Daten haben wir:

	Gefunden	Ber. für $C_2H_4 \cdot C_2O_2 \cdot NCl$
Cl	26.71	26.59 pCt.

2. Angewandt 0.727 g Chlorylsuccinimid und eine mit Essigsäure angesäuerte Lösung von Jodkalium. Verbraucht 26.4 ccm der Natriumthiosulfatlösung.

	Gefunden	Berechnet
Cl	26.77	26.59 pCt.

Die Resultate stimmen in beiden Fällen mit einander überein: es ist daher gleichgültig, ob man die Lösung des Jodkaliums mit Salzsäure oder mit Essigsäure ansäuert, es hat jedoch die Essigsäure den Vorzug, dass die Lösung sich nicht an der Luft oxydirt und dass sich kein Jod ausscheidet.

Aus den oben angeführten Analysen geht hervor, dass ein Mol. $C_2H_4O_2 \cdot NCl$ wie ein Mol. unterchloriger Säure reagiert, mithin muss der Zerfall des Chlorylsuccinimids durch Wasser der Gleichung



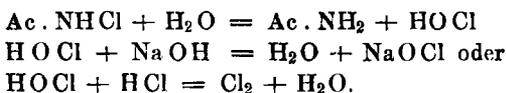
entsprechen.

Alle angeführten Reactionen weisen darauf hin, dass das Chlorylsuccinimid ein Anhydrid oder Amid der unterchlorigen Säure ist. Es war, meiner Meinung nach, sehr interessant, zu untersuchen, ob das Chlorylsuccinimid unter gewissen Bedingungen nicht wie ein Chloranhydrid reagiert, oder mit andern Worten, ob es möglich ist, das Chlor im Chlorylsuccinimid gegen die Hydroxylgruppe, Amidogruppe oder verschiedene Radicale auszutauschen u. s. w. Die zahlreichen Versuche, welche ich in dieser Richtung unternommen habe, haben sämmtlich ohne Ausnahme zu einer verneinenden Antwort auf diese Frage geführt. Es unterscheidet sich das Chlorylsuccinimid also wesentlich von den Chloranhydriden, in welchen das Chlor leicht gegen OH, NH₂ u. s. w. ausgetauscht werden kann.

Es lässt sich leicht nachweisen, dass auch andere chloresubstituirte Säureamide Anhydride (Amide) der unterchlorigen Säure sind. Bei

¹⁾ Dieses Gemisch hat Sandmeyer für die Analyse der Körper CH_3OCl , C_2H_5OCl angewandt. (Diese Berichte XIX, 860).

einigen, z. B. bei dem Chlorylacetamid, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NHCl}$, von Hofmann, wird dies bewiesen durch die Bildung von unterchloriger Säure unter dem Einfluss von Wasser, bei andern dadurch, dass sie durch Alkalien oder durch Salzsäure reducirt werden. Da an sich weder die Alkalien noch die Salzsäure reducirende Eigenschaften besitzen, kann die Reduction in diesem Falle nur durch Verseifung erklärt werden:



An diesem Orte will ich weder andere hierher gehörende Verbindungen noch deren Reactionen beschreiben, sondern beschränke mich auf die Mittheilung, dass alle hierher gehörenden Verbindungen unter Bedingungen, welche der Verseifung günstig sind, wie unterchlorige Säure reagiren. Einige dieser Verbindungen werden durch Wasser oder wässriges Alkali in Folge ihrer Schwerlöslichkeit nur schwierig verseift. Um in solchem Falle die Reactionen der unterchlorigen Säure hervorzurufen, braucht man den Körper nur in verdünnter Essigsäure zu lösen.

Die Chlorderivate der Amine, RNHCl und RNCl_2 , reagiren ganz analog den Derivaten der Säureamide, d. h. auch sie geben die Reactionen der unterchlorigen Säure beim Verseifen mit verd. Schwefelsäure und besitzen chlorirende und oxydirende Eigenschaften. Mit einem Wort, zwischen den Reactionen dieser Körper und den Derivaten der Säureamide besteht eine vollkommene Analogie. Ein Unterschied liegt nur darin, dass die letzteren leichter verseift werden, als die Derivate der Amine. Ich habe die Jodmenge bestimmt, welche durch Dichloryläthylamid, $\text{C}_2\text{H}_5\text{NCl}_2$, aus einer mit Essigsäure angesäuerten Jodkaliumlösung in Freiheit gesetzt wird.

Es erwies sich, dass für je 1 Atom Chlor im Dichloryläthylamid 2 Atome Jod freigemacht werden; dies entspricht der Wirkung von 2 Mol. unterchloriger Säure. Folglich entstehen bei der Einwirkung von Wasser auf $\text{C}_2\text{H}_5\text{NCl}_2$ 2 Mol. unterchloriger Säure.

1. Angewandt 0.0658 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{NCl}_2$. Titer der Natriumthiosulfatlösung: 1 ccm entsprach 0.002705 g Jod. Verbraucht wurden 109.5 ccm, entsprechend 0.2962 g Jod, während nach der Theorie hätten 0.2932 g Jod gefunden werden müssen.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_2\text{H}_5\text{NCl}_2$
Cl	62.90	62.28 pCt.

2. Angewandt 0.0743 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{NCl}_2$. Verbraucht 122.8 ccm Natriumthiosulfatlösung, entsprechend 0.332 g Jod; die Theorie verlangt 0.331 g Jod.

	Gefunden	Berechnet
Cl	62.45	62.28 pCt.

Es erübrigt noch einige Worte über die Einwirkung von Alkalien auf Dichloryläthylamid zu sagen; wie bekannt entstehen hierbei Ammoniak und essigsäures Salz, $C_2H_5NCl_2 + 3KOH = K \cdot C_2H_3O_2 + 2KCl + NH_3 + H_2O$. Die erste Phase der Reaction muss jedoch in einem Zerfall in Aethylamin und unterchlorige Säure bestehen, $C_2H_5NCl_2 + 2H_2O = C_2H_5 \cdot NH_2 + 2HOCl$. Wir wissen, dass bei der Oxydation von Aethylamin mit Chromsäuregemisch Aldehyd erhalten wird, es muss also auch die Bildung von Essigsäure in obiger Reaction durch die oxydirende Wirkung der unterchlorigen Säure auf Aethylamin erklärt werden. Die Oxydation erfolgt sehr leicht, da sie in einem alkalischen Lösungsmittel vor sich geht. Die unterchlorige Säure besitzt genau die für die Oxydation des Aethylamins zu Essigsäure erforderliche Quantität Sauerstoff, $2HOCl + 2KOH = 2KCl + 2H_2O + 2O$. — $C_2H_5 \cdot NH_2 + O_2 = CH_3 \cdot CO_2H + NH_3$.

Aehnliche Reactionen sind auch bei anderen Chlorylamiden bekannt; ich verweise auf die sehr interessanten Arbeiten von Lellmann¹⁾ und seinen Schülern über das Chlorylamid des Piperidins und von Berg²⁾ über $(C_4H_9)_2NCl$ und $(C_5H_{11})_2NCl$.

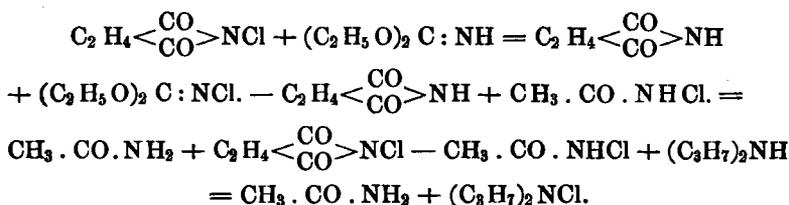
N. Menschutkin hat gezeigt, dass zwischen der Bildung und Zersetzung der Ester einerseits und der Bildung und Zersetzung der Säureamide andererseits eine vollkommene Analogie herrscht. Diese Analogie muss auch für die Ester und Amide der unterchlorigen Säure Geltung haben. In der That bemerken wir bei den Einen und den Andern eine charakteristische Eigenschaft, das ist die Leichtigkeit, mit welcher sie entstehen. Um die Ester der unterchlorigen Säure zu erhalten, genügt es, die wässrige Lösung derselben mit dem betr. Alkohol zu versetzen. Mit gleicher Leichtigkeit bilden sich auch die Amide. Aus erklärlichen Gründen konnte ich die Bildung und Zersetzung der Unterchlorigsäureamide nicht quantitativ verfolgen, jedoch zeigen selbst die einfachen Beobachtungen, dass zwischen den Amididen der unterchlorigen Säure und den Amididen anderer Säuren völlige Analogie besteht. Für die Bildung und Zersetzung sowohl der Einen als auch der Andern existirt ein gewisser Grenzwert, welcher abhängig ist von der Temperatur, der vorhandenen Menge Wasser und Säure u. s. w.

Diese Analogie zwischen der Bildung von Amididen der unterchlorigen Säure und den Amididen anderer Säuren hat mich veranlasst, auch nach anderen Analogien zu suchen. Bekanntlich benutzt man zur Darstellung von Acetanilid und Acetphenylhydrazid folgende Reactionen: $CH_3 \cdot CO \cdot NH_2 + C_6H_5 \cdot NH_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5 + NH_3$, bzw. $CH_3 \cdot CO \cdot NH_2 + C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2 = C_6H_5NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3 + NH_3$,

¹⁾ Diese Berichte XXI, 1924; XXII, 1000 und 1318.

²⁾ Compt. rend. 114, 483 und 1379.

es ist die Acetylgruppe also befähigt, an die Stelle des Wasserstoffs eines andern Amins zu treten. Eine solche Reaction konnte möglicherweise auch bei den Amidn der unterchlorigen Säure statthaben. Diese Voraussetzung bestätigte sich. Chlorylsuccinimid und Imidokohlensäureester gehen mit einander eine Reaction ein, bei welcher ein Ester der Chlorylimidokohlensäure erhalten wird:



Ein solcher Austausch ist möglich bei Beobachtung gewisser chemischer und physikalischer Bedingungen. In manchen Fällen lässt sich eine Massenwirkung beobachten.

Die oben beschriebenen Reactionen sind sehr charakteristisch und wichtig; sie beweisen, dass wir es nicht mit Chloranhydriden von Alkoholen und Säuren zu thun haben, sondern mit echten Amidn der unterchlorigen Säure. Obige Reactionen können also dazu dienen, eine Entscheidung der Frage zu treffen, ob wir in einem gegebenen Körper ein Anhydrid der unterchlorigen Säure vor uns haben. Gesetzt, es handele sich um Chlorylacetamid. Dieses liefert mit Succinimid das Chlorylsuccinimid, welches, wie wir wissen, ein Anhydrid der unterchlorigen Säure ist; es folgt daraus, dass auch Chlorylacetamid ein solches Anhydrid ist.

Auf diese Weise habe ich aus Chlorylsuccinimid oder Chlorylacetamid und Aminen folgende Körper dargestellt: Dichloryläthylamid, $\text{C}_2\text{H}_5\text{NCl}_2$, Chloryldiäthylamid, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCl}$, Chlorylpiperidin, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NCl}$, Chloryldipropylamid, $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NCl}$ und Chloryldiisobutylamid, $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{NCl}$. Der letzte Körper ist vor Kurzem von Berg beschrieben¹⁾.

St. Petersburg, Universitätslaboratorium, Organische Abtheilung (Prof. N. Menshutkin).

¹⁾ Compt. rend. 114, 1379—1382.