

0.5956 g (bei 120° getrocknete) Sbst.: 0.0281 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>6</sub>Pt + 2 H<sub>2</sub>O. Ber. H<sub>2</sub>O 4.53. Gef. H<sub>2</sub>O 4.71.

0.2084 g (getrocknete) Sbst.: 0.0523 g Pt.

C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>6</sub>Pt. Ber. Pt 25.7. Gef. Pt 25.71.

Das Goldsalz scheidet sich leicht ölig ab, es krystallisirt jedoch aus heisser verdünnter Salzsäure beim langsamen Erkalten in gelben Büscheln vom Schmp. 129—130°.

0.2039 g (bei 110° getrocknete) Sbst.; 0.0774 g Au.

C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>Au. Ber. Au 38.33. Gef. Au 38.05.

Das salzsaure Salz ist sehr leicht löslich und scheidet sich aus wenig Alkohol auf Zusatz von Aether in farblosen Prismen ab.

Leicht löslich sind auch das Sulfat und das bei 133° schmelzende Nitrat.

Charakteristisch sind besonders das sehr schwer lösliche Pikrat, welches noch aus sehr verdünnten alkoholischen Lösungen pulverig ausfällt und aus grossen Mengen siedenden absoluten Alkohols in kleinen, hellgelben, flachprismatischen Krystallen vom Schmp. 260—261° gewonnen wurde.

Das Pikrat der isomeren  $\alpha$ -Verbindung ist viel leichter löslich und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen, gelben Nadeln vom Schmp. 232—233°.

Das salzsaure Salz der  $\beta$ -Verbindung giebt mit Quecksilberchloridlösung nur in concentrirter Lösung feine, farblose, oft zolllange Nadeln vom Schmp. 149—150°, während das entsprechende Salz der  $\beta$ -Verbindung (feine, weisse Nadeln) bei 190° schmilzt.

Die Abspaltung des Aethyls aus beiden isomeren Verbindungen gelingt leicht. Man erhitzte die salzsauren Salze im Sandbade einige Zeit zum Sieden, wobei Chloräthyl entwich. Die Basen wurden dann in gewöhnlicher Weise aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und erwiesen sich als identisch mit dem bekannten Aethenyl-3.4-toluyldiamin vom Schmp. 198° (corr. 203°).

## 625. J. Tscherniac: Zur Kenntniss der Chlorimide.

(Eingegangen am 9. December 1901.)

Im Jahre 1876 habe ich zuerst die unterchlorige Säure zur Darstellung des Dichloräthylamins benutzt<sup>1)</sup> und einige Zeit darauf auch zu der des ersten Chloramids, des Aethylacetchloramids<sup>2)</sup>. Seitdem sind nach dieser Methode von verschiedenen Forschern zahlreiche Chloramine wie Chloramide erhalten worden, und die ganze

<sup>1)</sup> Diese Berichte 9, 143 [1876].

<sup>2)</sup> Compt. rend. 86, 1409 [1878].

Körperklasse hat durch die Hofmann'sche Reaction eine grosse Bedeutung gewonnen. Es kann daher nicht überflüssig sein, die chemische Natur dieser Körper näher zu erörtern.

Nachdem ich nachgewiesen hatte, dass im Dichloräthylamin die Chloratome am Stickstoff gebunden sind, äusserte ich mich wie folgt über die leichte Rückbildung von Aethylamin: »Die Chloratome besitzen durch ihre eigenthümliche Lage ein dem des freien Chlors ähnliches Substitutionsvermögen . . . In vielen Beziehungen bietet das Dichloräthylamin die grösste Analogie mit dem essigsauen Chlor Schützenberger's. Hier wie dort ist das Chlor extraradical, d. h. mit dem Kohlenstoff nicht direct gebunden, sondern durch Vermittelung eines negativen Atoms. In beiden Fällen resultiren Eigenthümlichkeiten, die sonst schwer erklärbar sein würden<sup>1)</sup>«.

Obwohl nun diese Anschauung der chlorirenden Wirkung der Chloramide vollauf Rechnung trägt, ist sie von Th. Seliwanow durch eine andere ersetzt worden. Demnach sollen die Chloramide nur deshalb chlorirend resp. oxydirend wirken, weil sie Amide der unterchlorigen Säure sind und bei Gegenwart von Wasser in das betreffende Säureamid und unterchlorige Säure zerfallen. Wenn man von den Beweisen absieht, welche Seliwanow in den bleichenden und oxydirenden Eigenschaften einer wässrigen Lösung von Succinchlorimid erblickt, und die eigentlich nichts bedeuten, da man nicht ein- sieht, warum jene Eigenschaften nicht dem Succinchlorimid selbst eigenthümlich sein sollen, bleiben als Stützen nur die folgenden beiden Behauptungen:

1. soll man bei der Darstellung von Succinchlorimid einen sehr grossen Ueberschuss von unterchloriger Säure anwenden müssen, wodurch die Bildung des Körpers als eine Gleichgewichtsreaction erscheint:

2. soll das Succinchlorimid, mit Wasser gekocht, ein Destillat geben, welches sämtliche Eigenschaften der verdünnten, wässrigen, unterchlorigen Säure besitzt.

Wie man weiter sehen wird, sind diese beiden Behauptungen unrichtig, und, wie ein genaues Studium des Phtalchlorimids gezeigt hat, ist das Verhalten der Chlorimide gegen Wasser ein ganz eigenthümliches.

#### Experimenteller Theil.

(In Gemeinschaft mit Dr. A. Braun.)

Verhalten des Phtalchlorimids gegen Wasser. — Das Phtalchlorimid zu diesen Versuchen war durch Krystallisation aus Tetrachlorkohlenstoff gereinigt und dann fein gepulvert worden: es schmolz bei 183°.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 3617 [1892].

1.815 g Phtalchlorimid ( $\frac{1}{100}$  Mol.) wurden mit 100 ccm Wasser langsam destillirt, bis sich alles gelöst hatte und die Flüssigkeit, die auf ca.  $\frac{1}{3}$  reducirt war, sich wieder zu trüben anfang (Phtalimid). Während der Destillation entwickelte sich ein stechend riechendes, an Chlorstickstoff erinnerndes, die Schleimhäute afficirendes Gas. Das Destillat war gelb, besass denselben Geruch und enthielt in Suspension feine Blättchen übersublimirten Phtalchlorimids. Das Destillat wurde auf 250 ccm gebracht.

Untersuchung des Destillats. — 50 ccm, mit Arsenit und Jodlösung titrirt, ergaben für das gesammte Destillat denselben Oxydationswerth wie 0.07875 g ClOH; aber war es wirklich unterchlorige Säure, welche die Oxydation bewirkt hatte? Zum Vergleich wurde eine Lösung von freier unterchloriger Säure von derselben Verdünnung dargestellt; sie unterschied sich schon im Aussehen von dem frisch dargestellten Destillat, denn sie war farblos und fast geruchlos; am frappantesten zeigte sich aber der Unterschied beim Schütteln mit Quecksilber (Wolter'sche Reaction). Je 50 ccm des Destillats und der Unterchlorigsäurelösung wurden längere Zeit mit Quecksilber geschüttelt und dann über Nacht stehen gelassen; die unterchlorige Säure zeigte die Reaction sehr deutlich; das Quecksilber war mit einer gelblichbraunen Schicht von Oxychlorid bedeckt, welche beim Schütteln die Lösung fast schwarz erscheinen liess. Beim Destillat dagegen war kein Oxychlorid zu bemerken, und beim Schütteln wurde nur ein feines weisses Pulver aufgewirbelt. Das Destillat kann daher keine unterchlorige Säure enthalten.

Einen weiteren Beweis für die Abwesenheit der unterchlorigen Säure brachte die gewichtsanalytische Bestimmung des Chlors als Chlorsilber. Aus 50 ccm des Destillats wurde durch Fällung mit Silbernitrat und Salpetersäure 0.126 g Chlor für die gesammte Lösung erhalten, und genau soviel aus einer anderen Probe, welche zuerst 12 Stunden mit Natriumamalgam behandelt worden war. Nun ist aber diese Menge Chlor mehr als doppelt so gross wie diejenige, welche der berechneten unterchlorigen Säure entsprechen würde (0.07875 g ClOH = 0.05325 g Cl).

Die oxydirende Wirkung des Destillats muss daher zum grossen Theile von gelöstem Chlor herrühren, während das überschüssige Chlor als Salzsäure vorhanden sein mag. Freilich muss die Salzsäure im Destillat selbst entstanden sein, da sie, wie ein Controllversuch zeigte, unter den Bedingungen des Versuchs nicht überdestillirt.

Zum Theil kann aber auch die oxydirende Wirkung von jenem scharf riechenden Gase herrühren, welches sich während der ganzen Dauer der Destillation entwickelt, und dessen Auftreten wir bei Chlorirungen in der Phtalimidgruppe oft beobachtet haben. Es ist

möglich, dass bei der Destillation ein gasförmiger Chlorstickstoff gebildet wird, wenigstens vorübergehend. Davon dass diese Auffassung nicht so unwahrscheinlich ist, wie sie auf den ersten Blick erscheinen mag, kann man sich leicht durch den Augenschein überzeugen. Man braucht nur die Destillation im Dunkeln auszuführen; man sieht dann, wie von Zeit zu Zeit in den Dämpfen, am Eingang des Kühlers, Verpuffungen stattfinden, deren fahles Licht das Kühlrohr blitzartig durchzuckt.

Eine weitere Stütze für die Annahme der Bildung eines Chlorstickstoffs ergibt sich aus der Berechnung der Producte, welche im Destillat sowohl als im Destillationsrückstand gefunden worden sind. Es bleibt ein Deficit an Chlor und Stickstoff, welche zusammen gasförmig weggegangen sein müssen, und zwar annähernd im Verhältniss  $N:Cl_3$ .

Der Oxydationswerth eines Chlorstickstoffs wird je nach den Umständen verschieden sein; es würde zu weit führen, hierauf näher einzugehen.

Untersuchung des Destillationsrückstandes. — Die rückständige Flüssigkeit wurde nach dem Erkalten vom Phtalimid (0.539 g) getrennt und auf 100 ccm verdünnt.

50 ccm der Lösung wurden zunächst mit Kaliumacetat versetzt, um die Phtalsäure zu binden, und dann ausgeäthert; erhalten für die ganze Lösung 0.060 g Phtalimid, also im Ganzen 0.599 g. — Die Lösung, mit Salzsäure versetzt und wieder ausgeäthert, ergab einen Gesamtgehalt von 0.846 g Phtalsäure.

Ausserdem wurden in der Lösung gefunden 0.0306 g Ammoniak und 0.0773 g Salzsäure, annähernd in dem Verhältnisse, wie Salmiak es verlangt <sup>1)</sup>.

Verhalten des Phtalchlorimids gegen kaltes Wasser. — Phtalchlorimid wurde mit kaltem Wasser zerrieben und das Wasser durch eine Thonplatte abfiltrirt. Im Filtrat liess sich mit Arsenit und Jodlösung keine Spur von unterchloriger Säure nachweisen.

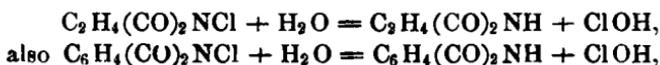
Ebenso lässt sich Phtalchlorimid mit kaltem Wasser und Quecksilber stundenlang schütteln, ohne Oxychlorid zu bilden.

Alles zusammengefasst, ergibt sich aus dem Vorhergehenden,

1. dass Phtalchlorimid mit Wasser weder in der Kälte, noch beim Kochen nachweisbare Mengen von unterchloriger Säure bildet;

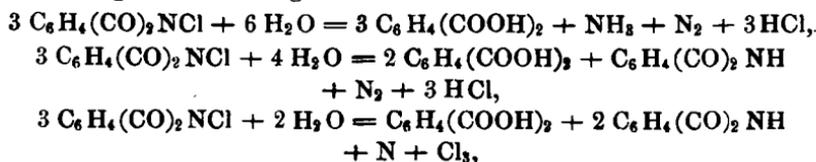
<sup>1)</sup> Das Ammoniak bildet einen weiteren Beweis für die Abwesenheit von unterchloriger Säure im Destillat, da jene, directen Versuchen nach, aus einer Lösung, welche überschüssigen Salmiak enthält, überhaupt nicht abdestillirt werden kann.

2. dass die Zersetzung des Phtalchlorimids durch kochendes Wasser durchaus nicht so einfach ist, wie sie Seliwanow für das Succinchlorimid darstellt:



denn diese Gleichung berücksichtigt die Phtalsäure nicht, welche das Hauptproduct der Reaction bildet. Der Einwand, dass zuerst Phtalimid entsteht, welches zu phtalsaurem Ammonium hydrolysirt wird, und dass dieses dann durch die unterchlorige Säure weiter oxydirt wird, nach:  $2\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})\text{COONH}_4 + 3\text{ClOH} = \text{N}_2 + 3\text{HCl} + 2\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ , ist nicht haltbar, da Phtalimid, wie wir uns überzeugt haben, unter den Bedingungen des Versuchs mit verdünnter Salzsäure ( $1/10$ -norm.) und Phtalsäure destillirt, sich nicht merklich hydrolysirt. Zudem müssten in diesem Falle auf die erhaltenen 0.846 g Phtalsäure mindestens 0.185 g Salzsäure entstanden sein, während nur 0.0773 g, weniger als die Hälfte, gefunden worden ist. Freilich kann man annehmen, wie wir es bald thun, dass ein Theil der Salzsäure sich mit dem Chlorimid zersetzt hat u. s. w., aber dann verzichtet man eben darauf, die Zersetzung des Chlorimids als den einfachen Vorgang darzustellen, nach welchem Imid zurückbleiben und unterchlorige Säure überdestilliren soll.

Mehr um ein Bild von der Mannigfaltigkeit der Producte zu geben, als um quantitative Verhältnisse zum Ausdruck zu bringen, sollen folgende Gleichungen dienen:



gleichgültig, ob Stickstoff und Chlor als Chlorstickstoff resp. Chloramid verbunden oder nebeneinander weggehen, während ein Theil der Salzsäure sich mit dem Phtalchlorimid weiter zersetzen kann.

Darstellung von Succinchlorimid. — Das Succinchlorimid wurde im Wesentlichen nach Bender dargestellt mit der Abweichung, dass der Chlorkalk durch eine frisch bereitete Lösung von Kaliumhypochlorit ersetzt wurde. — 56.6 ccm einer Lösung von 7.99 pCt. KOCl (genau die berechnete Menge) werden auf  $0^\circ$  abgekühlt; 4.95 g Succinimid werden in einem Gemisch von 6 ccm Eisessig und 15 ccm Wasser gelöst und die Lösung möglichst gekühlt, ohne dass Krystallisation beginnt. Man setzt dann das Hypochlorit rasch und auf einmal zu der Lösung des Succinimids, schüttelt und lässt eine Stunde im Eis stehen; man filtrirt, wäscht und trocknet im Vacuum über Schwefelsäure. Ausbeute 5.670 g = 84.9 pCt.

Die Darstellung wurde unter genau denselben Bedingungen mit Ueberschüssen von 20 resp. 50 pCt. Hypochlorit und den entsprechenden Mengen Eisessig wiederholt; es wurden erhalten 5.368 g Succinchlorimid = 80.3 pCt. resp. 5.324 g = 79.7 pCt.

Es ist daher unrichtig, dass man bei der Darstellung einen sehr grossen Ueberschuss von unterchloriger Säure anwenden muss.

Obwohl das reine Succinchlorimid mit Benzol unzersetzt gekocht werden kann, und das Rohproduct dem Schmelzpunkt nach als rein angesprochen werden darf, scheint das Letztere doch kochendes Benzol anzugreifen und sich selbst dabei zu verunreinigen. Tetrachlorkohlenstoff, obwohl spärlich lösend, eignet sich besser zur Reinigung. Man bringt das Rohproduct in die Hülse eines Extractionsapparats und zieht mit kochendem Tetrachlorkohlenstoff aus. Bei wenig Lösungsmittel scheidet sich das Chlorimid während des Kochens als derbes, krystallinisches Pulver aus; nimmt man aber genng Tetrachlorkohlenstoff, etwa das 200-fache Gewicht des Chlorimids, so scheidet sich fast das gesammte Chlorimid beim Erkalten in prächtig silberglänzenden Blättern aus, vom Schmp. 150°.

Verhalten des Succinchlorimids gegen Wasser. — Das reine Succinchlorimid lässt sich mit Wasser und Quecksilber lange schütteln, ohne Oxychlorid zu bilden.

Die Destillation mit Wasser verläuft unter ähnlichen Erscheinungen wie die des Phtalchlorimids. Das Destillat, welches »sämmliche Eigenschaften von verdünnter, wässriger, unterchloriger Säure« zeigen soll, zeigt die Wolter'sche Reaction nicht, die einzige, welche der unterchlorigen Säure eigenthümlich ist.

Aus dem Vorhergehenden ergibt sich, dass es ganz ungerechtfertigt ist, die oxydirenden Eigenschaften der Chlorimide auf eine hypothetische Bildung von unterchloriger Säure zurückzuführen. Es geht im Gegentheil aus ihrem ganzen Verhalten hervor, dass die Chlorimide Oxydationsmittel für sich sind, welche dasselbe Recht auf ihre Eigenthümlichkeit besitzen, wie die unterchlorige Säure neben dem Chlor.