

Man saugt ab, löst in der 20fachen Menge Essigester, trennt durch Filtrieren vom Ungelösten (etwa 6–8 g) und destilliert den Essigester von der klaren Lösung ab. Der Rückstand aus der 10fachen Menge Benzol umgelöst ergibt 15 g V vom Schmp. 145°.

$C_{17}H_{16}ON_2$ (264.2) Ber. N 10.59 Gef. N 10.49, 10.53.

28 g dieser Verbindung werden in der zehnfachen Menge Isopropylalkohol gelöst und bei 70° mit Raney-Nickel hydriert. Nach Aufnahme der ber. Wasserstoffmenge wird vom Nickel abgesaugt und der Isopropylalkohol i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand wird mit etwa 20% Salzsäure behandelt, wobei sich das Hydrochlorid fest abscheidet. Man saugt ab, zerlegt mit Natriumcarbonat-Lösung und extrahiert die Base mit Essigester. Nach dem Abdestillieren des Essigesters hinterbleiben 17 g, die mit 75 ccm 46-proz. Bromwasserstoffsäure 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht werden; dann wird mit der doppelten Menge Wasser versetzt und die abgeschiedene Phenylessigsäure mit Äther ausgeschüttelt. Der wäbr. Auszug wird fast zur Trockne eingedampft, mit konz. Natronlauge versetzt und die entstandene Base mit Äther ausgezogen. Nach dem Abdestillieren des Äthers wird das 1.2-Diamino-3-phenyl-propan (VI) i. Vak. destilliert, wobei es bei 140–142/20 Torr übergeht. Das Hydrochlorid zeigt den Schmp. 254–255°.

$C_9H_{14}N_2 \cdot 2HCl$ (223.1) Ber. N 12.55 HCl 32.69 Gef. N 12.26 HCl 31.96.

2.) 16.1 g Phenacetylamino-benzyl-cyanessigsäuremethylester (IV) werden mit der zehnfachen Menge Isopropylalkohol gelöst und mit Raney-Nickel in der ungeheizten Bombe bei 100° hydriert. Dann wird vom Nickel abgetrennt, der Isopropylalkohol abdestilliert und der Rückstand in stark verd. Salzsäure gelöst. Von wenig Ungelöstem wird abfiltriert und die saure Lösung mit Natronlauge alkalisch eingestellt, wobei sofort die Base abgeschieden wird. Nach kurzer Zeit tritt Verseifung der Estergruppe ein und die Lösung wird klar. Die filtrierte Lösung wird ganz schwach angesäuert; hierbei scheidet sich sofort die α -Phenacetylamino- α -benzyl- β -amino-propionsäure als weißer käsiger Niederschlag aus. Erhalten werden etwa 6–7 g. Zur Abspaltung des Phenacetylrestes wird die Säure mit der 10fachen Menge Bromwasserstoffsäure gekocht, bis vollständige Lösung eingetreten ist (etwa 3–4 Stdn.); dann wird mit Wasser versetzt, ausgeäthert und der wäbr. Auszug i. Vak. auf ein kleines Volumen eingedampft, wobei sich das Dihydrobromid der α - β -Diamino- α -benzyl-propionsäure (III, R = $CH_2C_6H_5$) abscheidet. Zur Reinigung löst man am besten in Alkohol, fügt Äther bis fast zur Trübung hinzu und läßt kristallisieren. Es werden so etwa 4 g vom Schmp. etwa 250° (Zers.) erhalten.

$C_{10}H_{14}O_2N_2 \cdot 2HBr$ (355.9) Ber. HBr 45.18 Gef. HBr 45.54.

3.) Zu einer Lösung von 4.6 g Natrium in 80 ccm Methylalkohol werden 46.4 g Phenacetylamino-cyanessigsäuremethylester (I) und dann 31 g *p*-Methoxy-benzylchlorid zugegeben. Nachdem die Reaktion abgeklungen ist, kocht man noch kurze Zeit unter Rückfluß, bis zur neutralen Reaktion. Man versetzt mit Wasser und saugt den Phenacetylamino-*[p*-methoxy-benzyl]-cyanessigsäuremethylester (I, R = $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2$, R' = $CH_2C_6H_5$) ab. 74 g davon werden wie in Beispiel 2 hydriert und ebenso aufgearbeitet. Zur Reinigung wird der Eindampfrückstand mit Essigester verrieben und abgesaugt, dann aus der doppelten Menge heißem Wasser umkristallisiert, wobei das α , β -Diamino- α -*[p*-methoxy-benzyl]-propionsäure-hydrobromid (III, R = $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2$) in schönen, fast farblosen Krystallen vom Schmp. 258–259° (Zers.) erhalten wird.

$C_{11}H_{16}O_3N_2 \cdot HBr$ (305.0) Ber. N 9.18 HBr 26.6 Gef. N 9.04, 9.08 HBr 27.51, 27.70.

71. Herbert Brintzinger, Karl Pfannstiel und Hubert Koddebusch: Die Darstellung von β -Chlor-äthyl- und Bis- $[\beta$ -chlor-äthyl]-amiden verschiedener Säuren.

[Aus dem Institut für Technische Chemie der Universität Jena.]

(Eingegangen am 27. November 1948.)

Es wurden dargestellt β -Chlor-äthylamide und Bis- $[\beta$ -chlor-äthyl]-amide verschiedener Carbon-, Sulfon- und Sulfensäuren sowie Bis- $[\beta$ -chlor-äthyl]-amide verschiedener anderer Säuren, β -Chlor-äthylsenföhl und β -Chlor-äthyl-isocyanidchlorid.

β -Chlor-äthylamin und Bis- $[\beta$ -chlor-äthyl]-amin fallen bei ihrer Herstellung aus Äthanolamin bzw. Diäthanolamin und Thionylchlorid als beständige Hy-

drochloride an. Um β -Chlor-äthylamin und Bis- $[\beta$ -chlor-äthyl]-amin mit anderen Verbindungen umzusetzen, müssen sie meist zunächst aus ihren Hydrochloriden in Freiheit gesetzt werden. Da aber beide Amine sehr unbeständig sind, muß ein Kunstgriff bei ihrer Einführung in andere Verbindungen angewandt werden.

Dies kann auf zweierlei Weise geschehen, wobei in manchen Fällen aber nur eines der beiden Verfahren zum Erfolg führt. Um die Säureamidbildung zwischen Säurechlorid und Halogenäthyl-ammoniumchlorid herbeizuführen, fügt man zum äquivalenten Gemisch der beiden Reaktionspartner die diesen äquivalente Menge Pyridin zu, welches das Amin aus dem Hydrochlorid in Freiheit setzt und außerdem den bei der Umsetzung des Säurechlorids mit dem Amin freiwerdenden Halogenwasserstoff bindet, so daß sich das Amin vollständig mit dem Säurechlorid umsetzen kann. Ferner ist die Umsetzung der freien Halogenäthylamine mit Säurechloriden und anderen Verbindungen dadurch möglich, daß man die Lösungen beider Reaktionspartner in Chloroform, also des freien Amins und des Säurechlorids, aufeinander einwirken läßt. In der Chloroform-Lösung sind die Amine bei Raumtemperatur mehrere Stunden ohne Zersetzungs- bzw. Umwandlungserscheinungen haltbar, bei Aufbewahrung der Lösungen im Kühlschrank wesentlich länger. Die Lösung der Halogenäthylamine in Chloroform erhält man durch Zusammengeben stark gekühlter, konz. äquivalenter Lösungen des betreffenden Hydrochlorids und von Natriumcarbonat und Ausschütteln des entstandenen Amins mit Chloroform.

I.) *N*- $[\beta$ -Chlor-äthyl]-carbonsäure-amide und -imide.

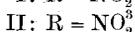
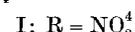
Die *N*- $[\beta$ -halogen-alkyl]-substituierten Carbonsäureamide können in fast allen Fällen nach beiden oben angegebenen Verfahren dargestellt werden. Meist wird man die bequemere Umsetzung von Carbonsäurechlorid mit β -Halogenalkyl-ammoniumchlorid in Gegenwart von Pyridin wählen.

Auf diese Weise wurden gewonnen: *p*- und *m*-Nitro-benzoesäure-*N*- $[\beta$ -chlor-äthyl]-amid (I bzw. II), *p*-Nitro-benzoesäure-*N,N*-bis- $[\beta$ -chlor-äthyl]-amid (III), 3-Nitro-phthalyl-*N*- $[\beta$ -chlor-äthyl]-imid (IV), 3-Nitro-phthalsäure-*N,N'*-bis- $[\beta$ -chlor-äthyl]-diamid (V), 3,4,5,6-Tetrachlor-phthalyl- $[\beta$ -chlor-äthyl]-imid (VI).

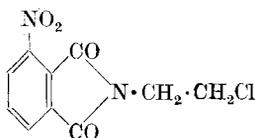
Die Darstellung von I, II und III erfolgt glatt und ohne Besonderheiten. Bei der Einwirkung von β -Chlor-äthyl-ammoniumchlorid auf 3-Nitro-phthalylchlorid in Gegenwart von Pyridin entstehen gleichzeitig IV und V. Beide unterscheiden sich erheblich durch die Löslichkeit in Methanol; dies kann zu ihrer Trennung dienen.

VI wurde dadurch gewonnen, daß das durch Chlorieren der Tetrachlorphthalsäure mit Phosphorpentachlorid unter gewöhnlichem Druck erhaltene *asymm.* Hexachlorphthalid, das sich bei höherer Temperatur in das *symm.* Tetrachlorphthalylchlorid umlagert, mit Chloräthyl-ammoniumchlorid und einem Überschuß von Pyridin längere Zeit zum Sieden erhitzt wurde. Bei höherer Temperatur ist das Gleichgewicht so zugunsten des Tetrachlorphthalylchlorids verschoben, daß sich mit β -Chlor-äthylamin in guter Ausbeute Tetra-

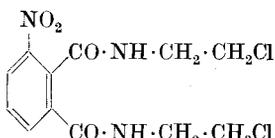
chlorphthalyl-[*β*-chlor-äthyl]-imid bildet, während bei gewöhnlicher Temperatur keine Umsetzung erfolgt, da das Gleichgewicht offensichtlich praktisch quantitativ auf seiten des Hexachlorphthalids liegt.



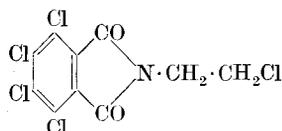
III.



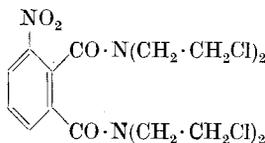
IV.



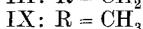
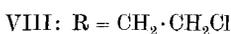
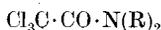
V.



VI.



VII.



X.

3-Nitro-phthalsäure-*N.N.N'.N'*-tetra-[*β*-chlor-äthyl]-diamid (VII) war nicht wie die oben angeführten Verbindungen durch die Umsetzung des Säurechlorids mit Bis-[*β*-chlor-äthyl]-ammoniumchlorid in Gegenwart von Pyridin zu erhalten. Es trat zwar heftige Reaktion ein, aber auch unter verschiedenen Bedingungen fiel immer nur ein harzartiges Reaktionsprodukt an, das nicht krystallin zu erhalten war. Es wurde deshalb eine Lösung von 3-Nitro-phthalylchlorid in Chloroform mit einer Lösung von Bis-[*β*-chlor-äthyl]-amin in Chloroform behandelt, ein Verfahren, das auch in anderen schwierigen Fällen stets zum Erfolg führt. In diesem Fall müssen auf 1 Mol. 3-Nitro-phthalylchlorid 4 Mol. Bis-[*β*-chlor-äthyl]-amin angewandt werden. Auch das Trichloressigsäure-bis-[*β*-chlor-äthyl]-amid (VIII) wurde auf diese Weise dargestellt.

Das der letztgenannten Verbindung verwandte Trichloressigsäure-dimethylamid (IX) ist in einfacher Reaktion aus Dimethylamin und Trichloroacetylchlorid zu erhalten. Auch das Chlorameisensäure-*N.N*-bis-[*β*-chlor-äthyl]-amid (X) erhält man leicht aus Bis-[*β*-chlor-äthyl]-ammoniumchlorid in Pyridin und Chloroform und einer Lösung von Chlorameisensäure-trichlormethylester. Da das entstehende Bis-[*β*-chlor-äthyl]-carbaminsäurechlorid gegen Wasser ziemlich beständig ist, kann an Stelle des Pyridins auch eine wäßrige Lösung von Natrium- oder Kaliumcarbonat benützt werden.

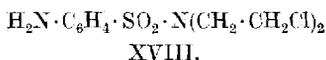
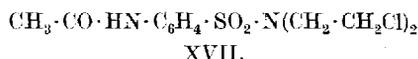
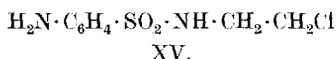
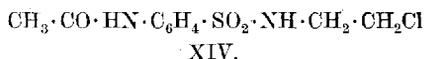
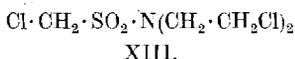
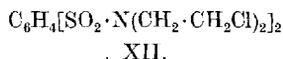
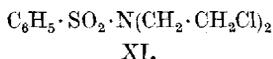
II.) *N*-[*β*-Chlor-äthyl]-sulfonsäureamide.

Durch Umsetzung der Sulfonsäurechloride mit Bis-[*β*-chlor-äthyl]-amin und *β*-Chlor-äthylamin in Chloroform wurden folgende *β*-halogenierte Sulfonsäureamide erhalten:

Benzolsulfonsäure-*N.N*-bis-[*β*-chlor-äthyl]-amid (XI), Benzol-*m*-disulfonsäure-*N.N.N'.N'*-tetra-[*β*-chlor-äthyl]-diamid (XII), Chlormethansulfonsäure-

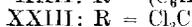
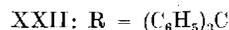
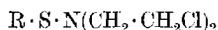
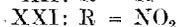
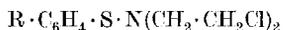
N,N-bis- $[\beta$ -chlor-äthyl]-amid (XIII), *p*-Acetylamino-benzol-sulfonsäure-*N*- $[\beta$ -chlor-äthyl]-amid (XIV), Sulfanilsäure-*N*- $[\beta$ -chlor-äthyl]-amid (XV), dessen Hydrochlorid (XVI), *p*-Acetylamino-benzolsulfonsäure-*N,N*-bis- $[\beta$ -chlor-äthyl]-amid (XVII), Sulfanilsäure-*N,N*-bis- $[\beta$ -chlor-äthyl]-amid (XVIII) und dessen Hydrochlorid (XIX).

Beide *p*-Amino-benzolsulfonsäure-amide (XV und XVIII) sind als baktericide Pharmaceutika wirksam.



III.) *N*- $[\beta$ -Chlor-äthyl]-sulfensäureamide.

Aryl- bzw. Alkylschwefelchloride¹⁾ reagieren in Chloroform-Lösung mit Bis- $[\beta$ -chlor-äthyl]-amin unter Bildung von Bis- $[\beta$ -chlor-äthyl]-amiden der betreffenden Aryl- bzw. Alkylsulfensäuren. So erhält man durch Zutropfen einer Lösung von Bis- $[\beta$ -chlor-äthyl]-amin in Chloroform zu einer Lösung von Phenylschwefelchlorid in Chloroform das verhältnismäßig wenig beständige Benzolsulfensäure-*N,N*-bis- $[\beta$ -chlor-äthyl]-amid (XX), zu einer Lösung von *p*-Nitrophenylschwefelchlorid in Chloroform das beständige *p*-Nitro-benzolsulfensäure-*N,N*-bis- $[\beta$ -chlor-äthyl]-amid (XXI), zu einer Lösung von Triphenylmethylschwefelchlorid das ebenfalls beständige Triphenylmethansulfensäure-*N,N*-bis- $[\beta$ -chlor-äthyl]-amid (XXII) und zu Perchlormethylmercaptan das Trichlormethansulfensäure-*N,N*-bis- $[\beta$ -chlor-äthyl]-amid (XXIII). Die letztgenannte Verbindung kann auch einfacher durch Zugabe der berechneten Menge Pyridin zur Lösung äquivalenter Mengen von Perchlormethylmercaptan und Bis- $[\beta$ -chlor-äthyl]-ammoniumchlorid in Chloroform gewonnen werden. Die Verbindung ist beständig und fluoresciert blau.

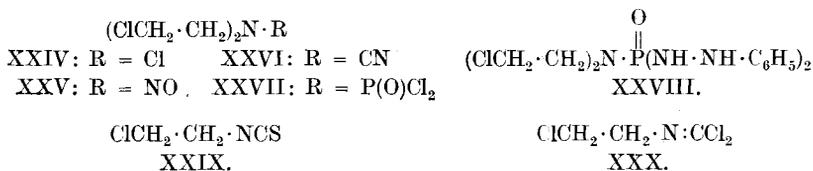


IV.) *N*- $[\beta$ -Chlor-äthyl]-amide verschiedener Säuren und β -Chlor-äthyl-senföl.

Das Bis- $[\beta$ -chlor-äthyl]-amid der Unterchlorigen Säure, das Bis- $[\beta$ -chlor-äthyl]-chloramin (XXIV), ist durch Umsetzung von Bis- $[\beta$ -chlor-äthyl]-ammoniumchlorid mit Chlorkalk in wässriger Aufschlämmung als Öl zu gewinnen; es ist nur vorübergehend haltbar und zersetzt sich allmählich unter Bildung von Bis- $[\beta$ -chlor-äthyl]-ammoniumchlorid. Im Vergleich zum Diäthylchloramin ist die Zersetzlichkeit wesentlich größer.

¹⁾ Über Alkylschwefelchloride werden wir demnächst berichten.

Das ziemlich zersetzliche Bis-[β -chlor-äthyl]-nitrosamin (XXV), das Bis-[β -chlor-äthyl]-amid der Salpetrigen Säure, wurde durch Zugabe von Kaliumnitrit zu einer wäßrigen Lösung von Bis-[β -chlor-äthyl]-ammoniumchlorid erhalten.

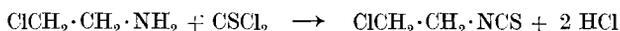


Das *N,N*-Bis-[β -chlor-äthyl]-cyansäureamid (XXVI) konnte nach der von O. Wallach²⁾ für die Darstellung von Cyanamiden angegebenen Methode durch Einwirkung einer Bromcyan-Lösung auf eine wäßrig-ätherische Lösung von Bis-[β -chlor-äthyl]-ammoniumchlorid und Kaliumhydroxyd als eine bei Raumtemperatur sehr beständige, bei hoher Temperatur dagegen zersetzliche Flüssigkeit erhalten werden.

Bis-[β -chlor-äthyl]-dichlorphosphorsäureamid (XXVII) wurde durch Umsetzung von Bis-[β -chlor-äthyl]-ammoniumchlorid mit Phosphoroxychlorid in Gegenwart von Pyridin als viscoses, farbloses Öl vom Sdp.₂ 127° gewonnen, das bei tiefer Temperatur zu Krystallen vom Schmp. 56° erstarrt.

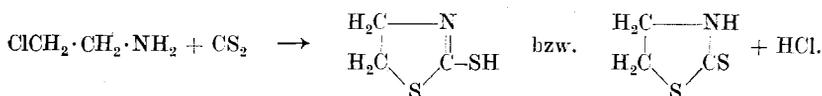
Setzt man 1 Mol. dieser Verbindung mit 4 Mol. Phenylhydrazin in einer Chloroform-Lösung um, so erhält man das Phosphorsäure-bis-[β -chlor-äthyl]-amid-bis-phenyl-hydrazid (XXVIII) in Form sehr beständiger, langer, farbloser Nadeln.

Die Darstellung von β -Chlor-äthyl-senföl (Thiokohlensäure- β -chlor-äthylimid, XXIX) machte zunächst einige Schwierigkeiten. Beim Versuch, diese Verbindung aus dem freien β -Chlor-äthylamin und Thiophosgen zu gewinnen:



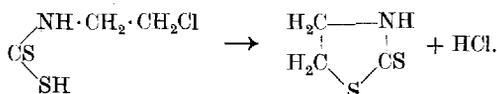
wurde stets ein Gemisch des Senföls mit einer chlorreicheren Verbindung erhalten, das sich auch durch mehrmalige Destillation nicht restlos trennen ließ.

Auch aus β -Chlor-äthylamin und Schwefelkohlenstoff war das β -Chlor-äthyl-senföl nicht zu erhalten, sondern es wurde als Reaktionsprodukt ein halogenfreier Stoff $\text{C}_3\text{H}_5\text{NS}_2$ isoliert. Danach ist anzunehmen, daß unter Chlorwasserstoff-Abspaltung Ringschluß eingetreten und das 2-Mercaptothiazolin bzw. Thiazolidon (Schmp. 104°) entstanden ist:



²⁾ B. 32, 1872 [1899].

Vermutlich entsteht zunächst die β -Chlor-äthyl-dithiocarbaminsäure, die unter Chlorwasserstoff-Abspaltung einen Fünfring bildet:



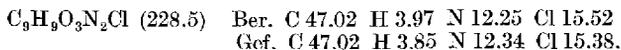
Dagegen gelingt die praktisch quantitative Gewinnung des β -Chlor-äthyl-sulfols dadurch, daß man zu einer mit Chloroform unterschichteten wäßrigen Lösung des β -Chlor-äthyl-ammoniumchlorids gleichzeitig eine Lösung von Thio-phosgen in Chloroform und eine Natriumcarbonat-Lösung zufließen läßt, wobei dafür zu sorgen ist, daß die Lösung stets schwach alkalisch bleibt.

β -Chlor-äthyl-isocyanidchlorid (XXX), eine drei reaktionsfähige, endständige Chloratome enthaltende Verbindung, entsteht durch Chlorieren von β -Chlor-äthylsulföl in praktisch quantitativer Ausbeute als eine bei Ausschluß der Luftfeuchtigkeit unzersetzt haltbare Flüssigkeit.

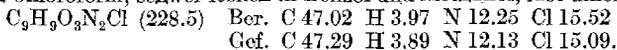
Beschreibung der Versuche.

p-Nitro-benzoesäure-*N*-[β -chlor-äthyl]-amid (I): 1 Mol *p*-Nitro-benzoylchlorid, 1.1 Mol β -Chlor-äthyl-ammoniumchlorid und 2.2 Mol Pyridin werden zusammengegeben, worauf sofort eine Reaktion eintritt. Die zunächst klare Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer zähen Masse. Das überschüss. Pyridin und das Pyridiniumchlorid werden mit Wasser aus dem Reaktionsprodukt herausgewaschen. Um zu vermeiden, daß nach dem Auswaschen des Reaktionsprodukts noch Säurechlorid oder freie Säure dem Säureamid beigemischt sind, führt man die Umsetzung am besten mit einem geringen Überschuß an β -Chlor-äthyl-ammoniumchlorid durch. Ein größerer Pyridinüberschuß ist zu vermeiden, da sonst das Reaktionsgemisch nach der Umsetzung nicht mehr in der Kälte erstarrt, und man beim Versuch, das Säureamid durch Waschen mit Wasser rein zu gewinnen, leicht milchig trübe Lösungen oder Schmierer erhält, die nicht oder nur schwer in den krystallinen Zustand übergeführt werden können.

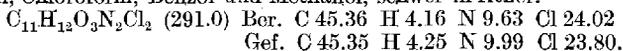
Aus Methanol + wenig Wasser kleine farblose Nadeln vom Schmp. 122.5°; leicht löslich in Aceton und Chloroform, schwer löslich in Benzol und Methanol, fast unlöslich in Äther.



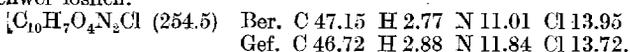
m-Nitro-benzoesäure-*N*-[β -chlor-äthyl]-amid (II): Darstellung aus 1 Mol *m*-Nitro-benzoylchlorid, 1.1 Mol β -Chlor-äthyl-ammoniumchlorid und 2.2 Mol Pyridin, wie für I beschrieben. Kleine farblose Nadeln vom Schmp. 114°; leicht löslich in Aceton und Chloroform, schwer löslich in Benzol und Methanol, fast unlöslich in Äther.



p-Nitro-benzoesäure-*N,N*-bis-[β -chlor-äthyl]-amid (III): Darstellung aus 1 Mol *p*-Nitro-benzoylchlorid, 1.1 Mol Bis-[β -chlor-äthyl]-ammoniumchlorid und 2.2 Mol Pyridin, wie für I beschrieben. Farblose Nadeln vom Schmp. 97°; leicht löslich in Aceton, Chloroform, Benzol und Methanol, schwer in Äther.



3-Nitro-phthalyl-*N*-[β -chlor-äthyl]-imid (IV): Aus 1 Mol 3-Nitro-phthalylchlorid, 1.1 Mol β -Chlor-äthyl-ammoniumchlorid und 3.3 Mol Pyridin, wie für I beschrieben. Beim Umkrystallisieren aus Methanol krystallisiert IV aus, bevor das bei dieser Reaktion ebenfalls entstehende, in Methanol leichter lösliche 3-Nitro-phthalyl-*N,N'*-bis-[β -chlor-äthyl]-diamid (V) zur Abscheidung kommt. Aus Methanol blaßrötliche Krystalle vom Schmp. 108°; in Aceton und Methanol heiß löslich, in Benzol, Chloroform und Äther sehr schwer löslich.



3-Nitro-phthalyl-*N. N'*-bis-[β-chlor-äthyl]-diamid (V): Aus 1 Mol 3-Nitro-phthalylechlorid, 2 Mol β-Chlor-äthylamin und 4.4 Mol Pyridin, wie für I beschrieben. Beim Umkrystallisieren aus Methanol erhält man die Verbindung, nachdem sich das in kleiner Menge ebenfalls entstandene, schwerer lösliche 3-Nitro-phthalyl-*N*-[β-chlor-äthyl]-imid zuvor ausgeschieden hat, nach Zugabe von wenig Wasser. Kleine, farblose Nadeln vom Schmp. 181°; in Aceton und Methanol in der Wärme leicht, in Benzol und Chloroform schwer, in Äther sehr schwer löslich.

$C_{12}H_{13}O_4N_3Cl_2$ (334.0) Ber. C 43.11 H 4.06 N 12.58 Cl 21.23

Gef. C 42.84 H 3.89 N 12.78 Cl 21.17.

Tetrachlor-phthalyl-*N*-[β-chlor-äthyl]-imid (VI): Ein Gemisch von 1 Mol. Tetrachlor-phthalylechlorid und 1.5 Mol β-Chlor-äthyl ammoniumchlorid mit 3.7 Mol Pyridin wird etwa 4 Stdn. im Ölbad bis zum mäßigen Sieden des Pyridins erhitzt. Aus der Pyridinlösung flockt mit Wasser ein festes Produkt aus. Die freie Tetrachlor-phthalsäure, die sich durch Hydrolyse während der Umsetzung gebildet hat, läßt sich mit Aceton in der Wärme leicht herauslösen. Der Rest wird mit Aceton auf dem Wasserbad extrahiert. Beim Abkühlen der Lösung krystallisiert das Imid in kleinen farblosen Nadeln vom Schmp. 204–205° aus. In Aceton in der Hitze löslich, in organischen Lösungsmitteln im allgemeinen schwer löslich.

$C_{10}H_4O_2NCl_5$ (347.3) Ber. C 34.55 H 1.16 N 4.03 Cl 51.05

Gef. C 34.31 H 1.13 N 4.27 Cl 51.00.

3-Nitro-phthalsäure-*N. N. N'. N'*-tetra-[β-chlor-äthyl]-diamid (VII): Aus der konz. Lösung von 4 Mol Bis-[β-chlor-äthyl]-ammoniumchlorid in Wasser wird durch Zugabe einer konz. Natriumcarbonat-Lösung das Amin in Freiheit gesetzt und sofort in Chloroform aufgenommen. Nach dem Trocknen der Lösung mit Natriumsulfat gibt man langsam eine Lösung von 3-Nitro-phthalylechlorid (1 Mol) in Chloroform hinzu. Man destilliert das Lösungsmittel ab und wäscht den etwas öligen Rückstand mit Äther und Wasser aus. Es verbleibt eine feste Masse, die man aus Methanol umkrystallisiert. Farblose Krystalle vom Schmp. 97.5°. Leicht löslich in Aceton und Chloroform, schwer in Alkohol und Benzol, sehr schwer in Äther.

$C_{16}H_{19}O_4N_3Cl_4$ (459.0) Ber. C 41.83 H 4.17 N 9.15 Cl 30.90

Gef. C 41.63 H 4.30 N 9.47 Cl 30.37.

Trichloressigsäure-*N. N*-bis-[β-chlor-äthyl]-amid (VIII): 1 Mol Trichloracetylchlorid (aus Trichloressigsäure und Phosphoroxychlorid) wird in 400 cem Chloroform gelöst und hierzu teilweise eine Lösung von 2 Mol Bis-[β-chlor-äthyl]-amin in 800 cem Chloroform gegeben. Das Gemisch bleibt mehrere Stunden stehen, worauf sich Bis-[β-chlor-äthyl]-ammoniumchlorid ausscheidet, das abfiltriert wird. Das das Amid enthaltende Filtrat wird mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und hierauf durch Destillation von Chloroform befreit. Bei der anschließenden Vak.-Destillation geht das Amid einheitlich über. Das Präparat kann auch durch Zugabe von 1 Mol Bis-[β-chlor-äthyl]-ammoniumchlorid und 1 Mol Trichloracetylchlorid zu einer Lösung von 2 Mol Pyridin in 400 cem Chloroform unter Kühlung gewonnen werden. Man läßt das Gemisch 1 Stde. stehen, wäscht dann mit Wasser gut aus, trocknet mit Natriumsulfat und destilliert. Farb- und geruchloses dickflüssiges Öl, das in der Kälte erstarrt. Schmp. 38°; Sdp.₂ 140°. Sehr leicht löslich in Methanol, Benzol, Toluol, *m*-Xylol, Aceton, unlöslich in Wasser, umkrystallisierbar aus Ligroin.

$C_6H_8ONCl_3$ (287.3) Ber. C 25.06 H 2.80 N 4.87 Cl 61.70

Gef. C 25.32 H 2.89 N 4.96 Cl 61.48.

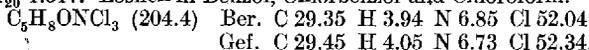
Trichloressigsäure-*N. N*-dimethylamid (IX): In die mit Eis-Kochsalz-Kältemischung gekühlte Lösung von $\frac{1}{2}$ Mol Trichloracetylchlorid in 250 cem Chloroform werden etwa 60 g Dimethylamin eingeleitet. Bei zu geringer Reaktionsgeschwindigkeit wird die Mischung aus dem Kältegemisch genommen, bis die Temperatur etwa 30° erreicht. Nach mehrstdg. Stehenlassen wird das Reaktionsprodukt mit Wasser mehrmals gewaschen und die Chloroform-Lösung mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdunsten des Chloroforms wird i. Vak. destilliert. Farbloses, mentholähnlich riechendes Öl vom Sdp.₄ 84°. Löslich in Benzol, Chlorbenzol und Chloroform, unlöslich in Wasser; d_{20} 1.39.

$C_4H_6ONCl_3$ (190.4) Ber. C 25.21 H 3.18 N 7.35 Cl 55.86

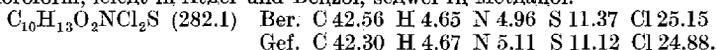
Gef. C 25.46 H 3.30 N 7.52 Cl 55.52.

Chlorameisensäure-*N. N*-bis-[β-chlor-äthyl]-amid (X): Zu einer Lösung von $\frac{1}{10}$ Mol Chlorameisensäure-trichlormethylester in 25 cem Chloroform läßt man unter Wasserkühlung eine Lösung von $\frac{2}{10}$ Mol Bis-[β-chlor-äthyl]-ammoniumchlorid und 32 g Pyridin in 50 cem Chloroform langsam zutropfen. Man läßt dann noch

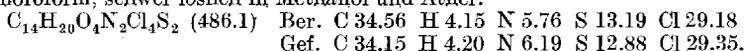
$\frac{1}{2}$ Stde. bei gewöhnl. Temperatur stehen, wäscht mit Wasser gut aus, trocknet mit Natriumsulfat, destilliert das Chloroform i. Wasserstrahlvak. ab und destilliert die entstandene Verbindung zweimal i. Vakuum. Farbloses, dickflüssiges Öl von schwachem Geruch. Sdp.₃ 125°; d_{20} 1.317. Löslich in Benzol, Chlorbenzol und Chloroform.



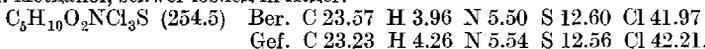
Benzolsulfonsäure-*N,N*-bis- $[\beta$ -chlor-äthyl]-amid (XI): Zu einer Lösung von $\frac{1}{4}$ Mol Benzolsulfonsäurechlorid in 200 cem Chloroform fügt man langsam und unter Schütteln eine Lösung von $\frac{1}{2}$ Mol Bis- $[\beta$ -chlor-äthyl]-amin in 200 cem Chloroform. Nach mehrstdg. Stehenlassen wird das ausgeschiedene Bis- $[\beta$ -chlor-äthyl]-ammoniumchlorid abfiltriert, das Filtrat mit Wasser gewaschen und dann über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms destilliert man das Reaktionsprodukt i. Vakuum. Farblose Krystalle vom Schmp. 46.5°, u. Sdp.₂ 186°; sehr leicht löslich in Aceton und Chloroform, leicht in Äther und Benzol, schwer in Methanol.



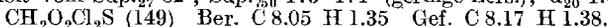
Benzol-*m*-disulfonsäure-*N,N,N',N'*-tetra- $[\beta$ -chlor-äthyl]-diamid (XII): Eine Lösung von $\frac{1}{4}$ Mol Benzol-*m*-disulfonsäurechlorid in 200 cem Chloroform wird langsam und unter Schütteln mit einer Lösung von 1 Mol Bis- $[\beta$ -chlor-äthyl]-amin in 450 cem Chloroform versetzt. Aus dem Gemisch scheidet sich nach mehrstdg. Stehenlassen Bis- $[\beta$ -chlor-äthyl]-ammoniumchlorid aus, von dem abfiltriert wird. Das Filtrat wird mit Wasser gewaschen, dann mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms kleine farblose Nadeln aus Methanol vom Schmp. 87°; leicht löslich in Aceton und Chloroform, schwer löslich in Methanol und Äther.



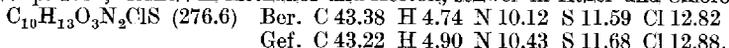
Chlormethan-sulfonsäure-*N,N*-bis- $[\beta$ -chlor-äthyl]-amid (XIII): 30 g Bis- $[\beta$ -chlor-äthyl]-ammoniumchlorid werden in Chloroform mit konz. Natriumcarbonat-Lösung behandelt, wobei das Bis- $[\beta$ -chlor-äthyl]-amin vom Chloroform aufgenommen wird. Die über Natriumsulfat getrocknete Chloroform-Lösung läßt man nun zu einer Lösung von 10 g Chlormethansulfonsäurechlorid in 30 cem Chloroform tropfen. Nach dem Abfiltrieren des Bis- $[\beta$ -chlor-äthyl]-ammoniumchlorids wird das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand mit Wasser gewaschen und dann aus Methanol umkrystallisiert. Große farblose Krystalle vom Schmp. 72°; löslich in Aceton, Chloroform, Chlorbenzol u. Methanol, schwer löslich in Äther.



Das zur Darstellung dieses Präparates erforderliche Chlormethansulfonsäurechlorid wurde folgendermaßen gewonnen: In die Suspension von 70 g Trithioformaldehyd in 350 cem Eisessig und 500 cem Wasser wird ein starker Chlorstrom eingeleitet, wobei zeitweilig mit Wasser gekühlt wird, damit die Temperatur nicht zu sehr ansteigt. Ist fast alles in Lösung gegangen, gibt man noch etwas Wasser hinzu, schüttelt gleichzeitig gut durch und leitet weiter ohne Kühlung Chlor ein. Selbst nach vollständiger Lösung des Trithioformaldehyds wird noch 4–5 Stdn. weiter chloriert. Die mit Chlor gesättigte Lösung läßt man bis zum nächsten Tag stehen, fällt dann das Chlormethansulfonsäurechlorid mit Eiswasser aus, trocknet über Natriumsulfat und destilliert. Nach geringem Vorlauf geht ein einheitlich siedendes Produkt über. Stechend riechende, wasserklare Flüssigkeit vom Sdp.₂₇ 82°, Sdp.₇₅₀ 173–174° (geringe Zers.); d_{20} 1.659.



p-Acetylamino-benzolsulfonsäure-*N*- $[\beta$ -chlor-äthyl]-amid (XIV): 0.25 Mol β -Chlor-äthyl-ammoniumchlorid werden mit 0.2 Mol Acetylsulfonsäurechlorid gemischt. Zu dieser Mischung gibt man allmählich und unter Rühren 0.7 Mol Pyridin und rührt noch 1 Stde. nach Abklingen der Reaktion weiter. Das Reaktionsprodukt wird mit Wasser gewaschen und dann aus Methanol umkrystallisiert. Kleine farblose Nadeln vom Schmp. 175°; löslich in Methanol und Aceton, schwer in Äther und Chloroform.



Sulfanilsäure-*N*- $[\beta$ -chlor-äthyl]-amid-hydrochlorid (XVI; Hydrochlorid von XV): Um die Acetylgruppe des Acetylaminobenzol-*p*-sulfonsäure-*N*- $[\beta$ -chlor-äthyl]-amids abzuspalten, erhitzt man 0.2 Mol dieser Verbindung mit einem Überschuß von konz. Salzsäure etwa 20 Min. Zum Schluß setzt man noch etwas konz. Salzsäure zu und läßt ab-

kühlen, wobei das Hydrochlorid des Sulfanilsäure-*N*-[β -chlor-äthyl]-amids auskrystallisiert, das abgesaugt, mit konz. Salzsäure und dann mit Äther gewaschen wird. Es wird aus Eisessig oder besser aus konz. Salzsäure umkrystallisiert. Farblose Krystalle vom Schmp. 212^o, leicht löslich in Wasser, Methanol und Aceton, sehr schwer löslich in Äther, Chloroform, Benzol und Toluol.

$C_8H_{12}O_2N_2Cl_2S$ (271.1) Ber. C 35.41 H 4.46 N 10.34 Gef. C 35.26 H 4.61 N 10.48.

Wird das vorstehend beschriebene Hydrochlorid kurze Zeit in wäbr. Lösung gekocht, so fällt beim Erkalten das freie Amid (XV) aus. Farblose Nadeln vom Schmp. 78^o; löslich in Aceton und Chloroform.

$C_8H_{11}O_2N_2SCl$ (234.6) Ber. C 40.92 H 4.72 N 11.94 Gef. C 40.88 H 4.80 N 12.08.

p-Acetylamino-benzolsulfonsäure-*N,N*-bis-[β -chlor-äthyl]-amid (XVII): 0.25 Mol Bis-[β -chlor-äthyl]-ammoniumchlorid werden mit 0.2 Mol Acetylsulfanilsäurechlorid gemischt. Zu dieser Mischung gibt man allmählich und unter Rühren 0.7 Mol Pyridin und rührt noch 1 Stde. nach dem Abklingen der Reaktion. Das Reaktionsprodukt wird mit Wasser gewaschen und aus Methanol umkrystallisiert. Farblose Nadeln vom Schmp. 108–109^o; löslich in Methanol und Aceton, sehr schwer löslich in Äther und Chloroform.

$C_{12}H_{16}O_3N_2Cl_2S$ (339.1) Ber. C 42.46 H 4.75 N 8.26 S 9.45 Cl 20.91
Gef. C 42.28 H 4.88 N 8.42 S 9.34 Cl 20.98.

Sulfanilsäure-*N,N*-bis-[β -chlor-äthyl]-amid-hydrochlorid (XIX; Hydrochlorid von XVIII): 0.2 Mol Acetylamino-benzolsulfonsäure-*N,N*-bis-[β -chlor-äthyl]-amid werden etwa 20 Min. mit einem Überschuß von konz. Salzsäure erhitzt, um die Acetylgruppe abzuspalten; dann setzt man noch etwas konz. Salzsäure zu und läßt abkühlen, wobei das Hydrochlorid des Sulfanilsäure-bis-[β -chlor-äthyl]-amids auskrystallisiert, das abgesaugt, mit konz. Salzsäure und dann mit Äther gewaschen wird. Aus Chloroform + Tetrahydrofuran oder aus konz. Salzsäure kleine farblose Nadeln vom Schmp. 154–155^o (falls kein Krystallwasser vorhanden); löslich in Eisessig, Wasser, Methanol und Aceton.

$C_{10}H_{15}O_2N_2Cl_3S$ (333.6) Ber. C 35.97 H 4.53 N 8.40 S 9.61 Cl 31.89
Gef. C 36.29 H 4.64 N 8.64 S 9.48 Cl 31.62.

p-Amino-benzolsulfonsäure-*N,N*-bis-[β -chlor-äthyl]-amid (XVIII): Erwärmt man das vorstehend beschriebene Hydrochlorid kurze Zeit mit einer verd. wäbr. Lösung von Ammonium- oder Natriumhydrogencarbonat, so fällt beim Erkalten das freie Amid (XVIII) zunächst als Öl aus. Farblose Nadeln aus mit Wasser angespritztem Äthanol vom Schmp. 73^o; löslich in Aceton und Äthanol.

$C_{11}H_{14}O_2N_2Cl_2S$ (297.1) Ber. C 40.39 H 4.75 N 9.43 Gef. C 40.18 H 4.88 N 9.62.

Benzolsulfensäure-*N,N*-bis-[β -chlor-äthyl]-amid (XX): Zu einer Lösung von 17 g Phenylschwefelchlorid in 100 ccm Chloroform fügt man allmählich unter Eiswasserkühlung eine Chloroform-Lösung von Bis-[β -chlor-äthyl]-amin (bereitet aus 45 g Bis-[β -chlor-äthyl]-ammoniumchlorid), wobei sofort eine heftige Reaktion und Abscheidung von Bis-[β -chlor-äthyl]-ammoniumchlorid erfolgt. Sobald sich die durch Phenylschwefelchlorid rötliche Lösung entfärbt hat, fügt man kein Amin mehr zu. Nach beendeter Reaktion filtriert man ab, schüttelt das Filtrat mit Wasser aus, trocknet über Natriumsulfat und destilliert das Lösungsmittel ab. Das so erhaltene Produkt läßt sich auch bei 5 Torr nicht destillieren. Bei längerem Stehenlassen tritt allmählich Zersetzung ein unter Abscheidung von Krystallen. Farbloses Öl, d_{20} 1.343; leicht löslich in Chloroform, Aceton, Methanol und Benzol, schwer in Äther.

$C_{10}H_{13}NCl_2S$ (250.1) Ber. C 47.98 H 5.23 N 5.60 S 12.82 Cl 28.36
Gef. C 48.85 H 5.10 N 5.18 S 15.01 Cl 24.70.

p-Nitro-benzolsulfensäure-*N,N*-bis-[β -chlor-äthyl]-amid (XXI): $\frac{2}{10}$ Mol *p*-Nitro-phenylschwefelchlorid, gelöst in Chloroform, werden mit $\frac{1}{2}$ Mol Bis-[β -chlor-äthyl]-amin, in Chloroform, langsam unter Eiswasserkühlung umgesetzt. Nach beendeter Reaktion filtriert man vom ausgeschiedenen Bis-[β -chlor-äthyl]-ammoniumchlorid ab, läßt das Chloroform abdunsten und extrahiert den Rückstand mit etwa der zehnfachen Menge Methanol, wobei das Amid in Lösung geht, während eine in Methanol sehr schwer lösliche Verbindung zurückbleibt. Den größten Teil des Methanols läßt man auf dem Wasserbad abdampfen, worauf sich aus der restlichen Lösung beim Abkühlen farblose Krystalle vom Schmp. 49.5^o ausscheiden. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwerer in Alkohol und Aceton.

$C_{16}H_{12}O_2N_2Cl_2S$ (295.1) Ber. C 40.68 H 4.10 N 9.50 S 10.84 Cl 24.04
Gef. C 40.66 H 3.91 N 9.78 S 10.66 Cl 24.04.

Triphenylmethansulfensäure-*N,N*-bis-[β -chlor-äthyl]-amid (XXII): Zu einer Chloroform-Lösung von Triphenylmethylschwefelchlorid ($\frac{1}{10}$ Mol) läßt man unter Eiswasserkühlung eine Chloroform-Lösung von Bis-[β -chlor-äthyl]-amin ($\frac{1}{4}$ Mol) tropfen. Nach beendeter Reaktion läßt man ohne weiterzurühren noch etwa 3 Stdn. stehen, filtriert dann das ausgeschiedene Bis-[β -chlor-äthyl]-ammoniumchlorid ab und läßt das Lösungsmittel abdampfen. Nach dem Auswaschen des Rückstandes mit Wasser kristallisiert man aus Methanol um. Kleine farblose Kristalle vom Schmp. 86°; leicht löslich in Benzol, Chloroform und Aceton, schwerer in Methanol.

$C_{23}H_{23}NCl_2S$ (416.2) Ber. C 66.35 H 5.57 N 3.37 S 7.70 Cl 17.04
Gef. C 66.34 H 5.71 N 3.51 S 7.93 Cl 17.09.

Trichlormethansulfensäure-*N,N*-bis-[β -chlor-äthyl]-amid (XXIII): Zu 15 g Perchlormethylmercaptan wird die Chloroform-Lösung von aus 36 g Bis-[β -chlor-äthyl]-ammoniumchlorid gewonnenem Bis-[β -chlor-äthyl]-amin zugeotropft. Die Lösung erwärmt sich und gleichzeitig scheidet sich Bis-[β -chlor-äthyl]-ammoniumchlorid aus. Nach Beendigung der Reaktion erwärmt man noch einige Min., saugt nach dem Erkalten das Hydrochlorid ab, das mit trockenem Chloroform nachgewaschen wird. Das Filtrat wird mit Wasser gut ausgeschüttelt und dann mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms geht das entstandene Amid bei gutem Vak. unzersetzt und einheitlich über. Dickflüssiges, farbloses, blaßblau fluorescirendes Öl von sehr schwachem Geruch; löslich in Chloroform, Aceton, Benzol u. Chlorbenzol.

$C_5H_8NCl_5S$ (291.4) Ber. C 20.60 H 2.75 N 4.81 Cl 60.86
Gef. C 21.30 H 2.82 N 5.34 Cl 61.48.

Die Verbindung ist auch aus Perchlormethylmercaptan und Bis-[β -chlor-äthyl]-ammoniumchlorid durch Zugabe eines kleinen Überschusses von Pyridin in Chloroform-Lösung zu gewinnen.

Bis-[β -chlor-äthyl]-chloramin (XXIV): Zu einer wäßr. Aufschlammung von 300 g Chlorkalk fügt man langsam und unter Wasserkühlung eine Lösung von 40 g Bis-[β -chlor-äthyl]-ammoniumchlorid in 50 ccm Wasser. Es tritt sofort starke Wärmetönung ein, worauf sich das Chloramin als Öl abscheidet. Es wird durch Wasserdampfdestillation vom Chlorkalk abgetrennt. Geht kein Öl mehr über, trennt man die ölige von der wäßr. Schicht. Zur weiteren Reinigung destilliert man nochmals im Wasserdampfstrom. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat hat man eine ziemlich reine Substanz. Soll das Bis-[β -chlor-äthyl]-chloramin destilliert werden, muß es vorher genügend von Verunreinigungen befreit sein, da sonst, selbst bei 2 Torr, leicht explosionsartige Zersetzung eintreten kann. Farbloses Öl vom Sdp.₂ 60°; leicht löslich in Chloroform und Äther, schwer löslich in Alkohol. Nach kurzem Stehen zersetzt sich die Verbindung unter Bildung von Bis-[β -chlor-äthyl]-ammoniumchlorid.

$C_4H_8NCl_3$ (176.4) Ber. C 27.21 H 4.57 Cl 60.30 Gef. C 27.79 H 4.58 Cl 59.90.

Bis-[β -chlor-äthyl]-nitrosamin (XXV): Zu einer wäßr. Lösung von 30 g Bis-[β -chlor-äthyl]-ammoniumchlorid fügt man eine wäßr. Lösung von 15 g Kaliumnitrit. Nach kurzem Erwärmen setzt die Reaktion ein, deren Verlauf durch zeitweiliges Kühlen mit Wasser zu regeln ist. Infolge der leichten Zersetzlichkeit von XXV tritt, falls die Umsetzung zu heftig verläuft, Braunfärbung ein. Das entstandene Öl wird von der wäßr. Schicht abgetrennt, mehrmals mit Wasser ausgewaschen und dann mit Natriumsulfat getrocknet. Man erhält in fast quantitativer Ausbeute ein analysenreines, etwas gelbliches Öl, das sich nach längerem Stehen allmählich zersetzt. Im Kühlschrank und vor Lichteinwirkung geschützt aufbewahrt, hält es sich monatelang. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Aceton und Chloroform, sehr schwer in Benzol und Äther.

$C_4H_8ON_2Cl_2$ (171.0) Ber. C 28.03 H 4.71 N 16.38 Cl 41.47
Gef. C 27.73 H 4.70 N 16.79 Cl 41.13.

Bis-[β -chlor-äthyl]-cyansäureamid (XXVI): Zu einer Lösung von 44 g Bis-[β -chlor-äthyl]-ammoniumchlorid in 200 ccm Äther und 5 ccm Wasser werden unter Kühlung 35 g festes Kaliumhydroxyd und dann langsam eine Lösung von 26.5 g Bromcyan in 75 ccm Wasser gegeben. Zur besseren Lösung des Bromcyans in Wasser fügt man noch etwas Äther hinzu. Die abgetrennte äther. Schicht wird mit Natriumsulfat getrocknet und das überschüss. Bromcyan durch etwas Kaliumcyanid entfernt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels an der Wasserstrahlpumpe destilliert man i. Vak. weiter. Bei 130°/2 Torr geht ein Gemisch von Bis-[β -chlor-äthyl]-cyansäureamid und Bis-[β -chlor-äthyl]-ammoniumchlorid über. Um ein Auskristallisieren im Kühler zu vermeiden, destilliert man im Säbelkolben. Aus dem Gemisch erhält man nach Absaugen des aus-

krystallisierten Hydrochlorids das reine Cyansäureamid. Farblose Flüssigkeit vom Sdp.₂ 132°; d₂₀ 1.296. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Alkohol, kaum löslich in Äther.

C₅H₈N₂Cl₂ (167.0) Ber. C 35.93 H 4.83 N 16.77 Cl 42.46
Gef. C 35.78 H 4.93 N 17.00 Cl 42.82.

Bis-[β -chlor-äthyl]-dichlorphosphorsäureamid (XXVII): 18 g Bis-[β -chlor-äthyl]-ammoniumchlorid und 8 g Pyridin werden vermengt und hierzu unter Kühlung teilweise 15 g Phosphoroxychlorid gegeben, wobei nach Eintragen der Hälfte nochmals 8 g Pyridin zugefügt werden. Es entsteht ein dicker Brei, der gut durchgerührt wird. Nach dem Erkalten versetzt man mit Wasser, wodurch ein zähflüssiges, farbloses Öl ausfällt, das mit Chloroform aufgenommen, mit Wasser mehrmals gewaschen und mit Calciumchlorid getrocknet wird. Nach dem Abziehen des Chloroforms wird i. Vak. destilliert. Zähflüssiges, farbloses Öl vom Sdp.₂ 127°; löslich in Chloroform, Tetrahydrofuran und Benzol. Im Kühlschrank krystallisiert das Öl nach kurzer Zeit unter starker Wärmetönung; Schmp. 56°.

C₄H₈ONCl₂P (258.9) Ber. C 18.54 H 3.11 N 5.41 P 11.98 Cl 54.78
Gef. C 18.65 H 3.12 N 5.58 P 11.79 Cl 54.66.

Phosphorsäure-bis-[β -chlor-äthyl]-amid-bis-phenylhydrazid (XXVIII): 1 Mol der Verbindung XXVII wird in Chloroform mit 4 Mol Phenylhydrazin zusammengebracht und das Reaktionsgemisch zur Beendigung der Reaktion $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Abdampfen des Chloroforms wird der Rückstand zur Entfernung des Phenylhydrazin-hydrochlorids mehrmals mit verd. Salzsäure ausgewaschen und dann aus verd. Methanol mehrmals umkrystallisiert. Lange, farb- und geruchlose Nadeln vom Schmp. 158°; leicht löslich in Dioxan, Tetrahydrofuran, schwer in Chloroform, Benzol, Essigester.

C₁₆H₂₂ON₂Cl₂P (402.1) Ber. C 47.75 H 5.51 N 17.42 Gef. C 47.34 H 5.57 N 17.56.

β -Chlor-äthyl-senföl (XXIX): 50 g β -Chlor-äthyl-ammoniumchlorid, gelöst in 100 cem Wasser, werden mit 200 cem Chloroform unterschichtet. Hierzu läßt man unter Rühren und Eiskühlen gleichzeitig eine wäßr. konz. Lösung von 130 g ca. c. Natriumcarbonat sowie eine Lösung von 50 g Thiophosgen in 50 cem Chloroform zutropfen. Die wäßr. Lösung muß dabei alkalisch bleiben, auch sollen möglichst äquiv. Mengen von gelöstem Thiophosgen und Natriumcarbonat zutropfen. Nach Beendigung der Reaktion rührt man noch $\frac{1}{2}$ Stde., wobei die rötliche Farbe der Chloroformschicht in eine gelbliche übergeht. Die Chloroform-Lösung wird abgetrennt, mit Natriumsulfat getrocknet und im Wasserstrahlvakuum destilliert. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels geht das reine β -Chlor-äthyl-senföl über. Wasserklare, widerlich riechende, schleimhautreizende Flüssigkeit vom Sdp.₁₃ 80°; d₂₀ 1.265. Löslich in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Äther, Methanol, Aceton und Benzol.

C₃H₄NClS (121.6) Ber. C 29.62 H 3.32 N 11.52 Cl 29.17 S 26.37
Gef. C 29.95 H 3.23 N 11.84 Cl 29.25 S 26.08.

β -Chlor-äthyl-isocyanäuredichlorid (XXX): In eine Lösung von Verb. XXIX in der gleichen Menge Tetrachlorkohlenstoff leitet man einen starken Chlorstrom ein, wobei unter starker Erwärmung völlige Absorption des Chlors erfolgt. Das zunächst als Zwischenprodukt entstehende chlorierte Senföl fällt in Flocken aus, löst sich aber bei der weiteren Chlorierung unter Rotfärbung der Lösung wieder auf. Wenn kein Chlor mehr absorbiert wird, läßt man die Flüssigkeit noch kurze Zeit stehen und destilliert dann i. Vak. der Wasserstrahlpumpe. Farblose Flüssigkeit vom Sdp.₁₆ 62°, Sdp.₇₄₃ 164° (Zers.); löslich in Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Tetrahydrofuran und Dioxan.

C₃H₄NCl₂ (160.4) Ber. C 22.23 H 2.43 N 9.06 Cl 65.81
Gef. C 22.23 H 2.48 N 9.26 Cl 65.55.