

424. Paul Becker: Chlorirung mittelst Acetylchlorid.

(Eingegangen am 22. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In der Absicht, die Acetylgruppe in das Azobenzol einzuführen, erhielt ich letzteres mit Acetylchlorid im geschlossenen Rohre bei einer Temperatur von $160-170^{\circ}$ 3-4 Stunden lang, nach welcher Zeit eine dunklere Färbung des Reactionsproduktes wahrnehmbar war. Beim Oeffnen der Röhren war unerwarteter Weise kein Salzsäuredruck vorhanden, wesswegen ich anfänglich glaubte, dass ein basischer Körper entstanden sei, an den sich die Salzsäure angelagert habe. Das dunkelroth gefärbte flüssige Einwirkungsproduct löste sich leicht in heissem Spiritus und krystallisierten daraus nach dem Erkalten seidenglänzende, röthlichgelbe Nadeln, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt $183-184^{\circ}$ zeigten. In reinem Zustande sind die Krystalle selbst in heissem Alkohol sehr schwer löslich. Bei näherer Untersuchung des Körpers ergab sich, dass kein salzaures Salz vorlag, sondern ein chlorhaltiges Product entstanden war, welches auf Grund der Analysen als das schon von Heumann¹⁾ dargestellte *p*-Dichlorazobenzol erkannt wurde:

Berechnet		Gefunden
für $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{N : NC}_6\text{H}_4\text{Cl}$		
C	57.37	57.39 pCt.
H	3.18	3.45 »
N	11.16	11.33 »
Cl	28.29	28.10 »

Zum Vergleiche stellte ich mir auch *p*-Dichlorazobenzol nach den Angaben Heumann's durch Eintragen von *p*-Dichlorazoxybenzol in rauchende Schwefelsäure dar. Der nach dieser Methode erhaltene Körper hatte dasselbe Aussehen und die gleichen Eigenschaften, wie der durch Einwirkung von Chloracetyl auf Azobenzol gewonnene. Ergänzend bemerke ich noch, dass *p*-Dichlorazobenzol in Wasser unlöslich ist, schwer löslich auch in heissem Alkohol, leichter dagegen in Aether, Ligroin, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, concentrirter Schwefelsäure und Eisessig.

Ausser dem Dichlorazobenzol lässt sich noch ein zweiter chlorhaltiger Körper aus dem Einwirkungsproduct isoliren. Um denselben zu erhalten, verdampfte ich nach dem Abfiltriren des Dichlorazobenzols den Alkohol und schüttelte das durch Zersetzung des nicht angegriffenen Acetylchlorids essigsaurer gewordene Product mit schwacher Sodalösung, welches ich dann nach Aufnahme in Aether und Trocknen mit kohlensaurem Kali der Destillation unter verminderter Druck unterwarf.

¹⁾ Diese Berichte V, 913.

Das hell überdestillirende Oel erstarrte zum grössten Theile in der Vorlage und konnte aus Aether in kleinen weissen Krystallen erhalten werden. Nochmals aus sehr viel heissem Wasser umkristallisiert, führten die Analysen zu Zahlen, die auf *p*-Chloracetanilid stimmen:

Berechnet		Gefunden
für $C_6H_4ClNH.COCH_3$		
C	56.63	56.22 pCt.
H	4.71	4.89 >
N	8.25	8.32 >
Cl	20.94	21.39 >
O	9.43	— >

Beilstein und Kurbatow¹⁾ geben für das *p*-Chloracetanilid 172.5° als Schmelzpunkt an, ich fand ihn zwischen 175.5 und 176° liegen, welche Abweichung wohl darin ihre Erklärung findet, dass dieser Körper aus heissem Wasser, in dem er sehr schwer löslich ist, umkristallisiert in grösserer Reinheit erhalten wird als aus verdünnter Essigsäure, welches Lösungsmittel die genannten Forscher anwandten. Um den Körper noch genauer zu charakterisiren, führte ich ihn durch Verseifen mit concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade in *p*-Chloranilin über.

Bei der Einwirkung von Chloracetyl auf Azobenzol sind also hauptsächlich (aus den zuletzt übergehenden Theilen konnte ich nur unverändertes Azobenzol isoliren) 2 Körper entstanden: *p*-Dichlorazobenzol und *p*-Chloracetanilid. Die Bildung letzteren Körpers lässt vermuthen, dass die Reaction in zwei Phasen verläuft; es entsteht zunächst Dichlorazobenzol unter Austritt von Acetaldehyd nach der Gleichung:

$C_6H_5N : NC_6H_5 + 2 CH_3COCl = ClC_6H_4N : NC_6H_4Cl + 2 CH_3COH$
und zum Theil durch Einwirkung letzteren Körpers auf Dichlorazobenzol in folgendem Sinne *p*-Chloracetanilid:



Meines Wissens ist eine Chlorirung mittelst Acetylchlorid noch nicht bekannt; dieselbe erscheint nicht so unwahrscheinlich, wenn man sich erinnert, dass Schmitt²⁾ schon durch Erhitzen von Azobenzol mit Salzsäure auf 130° ausser Benzidin und Anilin einen chlorhaltigen Körper, nämlich das *p*-Chloranilin, erhalten konnte. Der bei dieser Reaction durch Eintritt des Chlors freiwerdende Wasserstoff scheint dann sofort unter Bildung von Benzidin, Anilin und *p*-Chloranilin verbraucht zu werden. Analog tritt dann in dem hier besprochenen Falle die durch Eintritt des Chlors freiwerdende Acetylgruppe mit dem aus-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 182, 99.

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. (2) 19, 314.

tretenden Wasserstoffatom unter Spaltung des Dichlorazobenzols zum *p*-Chloracetanilid zusammen. Versuche, letzteren Körper aus *p*-Dichlorazobenzol und Acetaldehyd bei einer Temperatur von 160—170° zu erhalten, ergaben jedoch ein negatives Resultat, was wohl dadurch zu erklären ist, dass die Bildung des *p*-Chloracetanilids nur bei Einwirkung genannter Körper in *statu nascendi* möglich ist.

Karlsruhe. Chem. techn. Laboratorium. Juli 1887.

425. Alfred Delisle: Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 23. Juni: mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Verlauf von Untersuchungen über schwefelhaltige Verbindungen, womit ich mich seit einiger Zeit beschäftigt habe, ist meine Aufmerksamkeit auf das Studium von Abkömmlingen der Thiodiglykösäure gelenkt worden. In der Absicht ein Diacetderivat derselben zu erhalten, liess ich auf Acetessigester (2 Moleküle) Zweifach-Chlorschwefel (1 Molekül) einwirken. Die Reaction ist eine sehr energische; es entweichen Ströme von Salzsäuregas und die Flüssigkeit erstarrt alsbald zu einer festen, kristallinischen Masse. Aus heissem Alkohol ein- bis zweimal umkristallisiert, liefert dieselbe wunderschön glänzende, dünne, farblose Prismen. Die vorliegende, neutrale Verbindung wird von Aether nur in geringer Menge aufgenommen, von Wasser garnicht. In Barytwasser löst sie sich schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung eines Baryumsalzes. Es war mir bis jetzt nicht möglich, einen bestimmten Schmelzpunkt der Krystalle zu beobachten; sie werden schon bei 75° weich, sind jedoch erst bei 90—91° vollständig geschmolzen.

Es seien hier die Resultate einiger Analysen angeführt:

I. 0.2651 g der Substanz lieferten nach der Schmelze mit Kali und Salpeter 0.2432 g Baryumsulfat.

II. 0.6080 g der Substanz lieferten nach der Schmelze mit Kali und Salpeter 0.5393 g Baryumsulfat.

III. 0.2537 g ergaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei 0.4233 g Kohlensäure und 0.1236 g Wasser.

Es ergibt sich hieraus:

	I.	II.	III.	Berechnet für die Formel <chem>C10H14O6S</chem>
C	—	—	45.51	45.80 pCt.
H	—	—	5.41	5.34 ,
S	12.59	12.18	—	12.21 ,