

394. Traugott Sandmeyer: Ueber die Ersetzung der Amidgruppe durch Chlor in den aromatischen Substanzen.

(Eingegangen am 16. Juli.)

Bei der Einwirkung von Acetylenkupfer auf Diazobenzolchlorid, die in der Absicht untersucht wurde, zur Synthese des Phenylacetylen zu gelangen, erhielt ich ein chlorhaltiges Oel, das beim Fraktioniren bei 130° übergang und bald als reines Chlorbenzol erkannt ward. Es lag nun die Vermuthung nahe, dass das Acetylen hierbei gar nicht in Reaktion getreten und nur das gebildete Kupferchlorür das vermittelnde Agens war. Ein zweiter Versuch bestätigte diese Ansicht vollkommen. Eine wässrige Diazobenzolchloridlösung mit Kupferchlorür in concentrirter Salzsäure versetzt, gerieth sofort in stürmisches Aufbrausen und schied das nämliche Oel in braunen Tropfen ab. Nach dieser Darstellungsweise liess die Ausbeute aber zu wünschen übrig, indem ein Theil des Diazobenzolchlorides Nebenreaktionen einging und harzige, sowie feste Produkte lieferte, unter denen Azo-benzol durch Ueberführung in Benzydinsulfat nachgewiesen wurde. Ich änderte den Versuch nun in einer Weise ab, bei welcher die Harzbildung fast völlig vermieden wird. In einen mit Rückflusskühler verbundenen Kolben brachte ich 150 g einer 10procentigen Lösung von Kupferchlorür in Salzsäure, erhitze bis fast zum Kochen und liess nun aus einem Scheidetrichter unter starkem Schütteln eine Lösung von Diazobenzolchlorid langsam einfließen. Diese letztere wurde bereitet durch Lösen von 30 g Anilin in 67 g, mit 200 g verdünnter Salzsäure (specifisches Gewicht 1.17) und allmählichen Zusatz von 23 g Natriumnitrit, gelöst in 60 g Wasser, unter Kühlung. Jeder Tropfen der Diazobenzollösung erzeugte beim Zusammentreffen mit der Kupferlösung für einen Augenblick einen gelben Niederschlag, der sich aber sogleich unter Stickstoffentwicklung und Abgabe von Oel zersetzte. Nach dem Destilliren mit Wasserdampf, Trocknen und Fraktioniren erhielt ich aus den angewandten 30 g Anilin 26 g reines, constant bei 130° (uncorr.) siedendes Chlorbenzol. Eine Dampfdichtebestimmung ergab folgenden Werth:

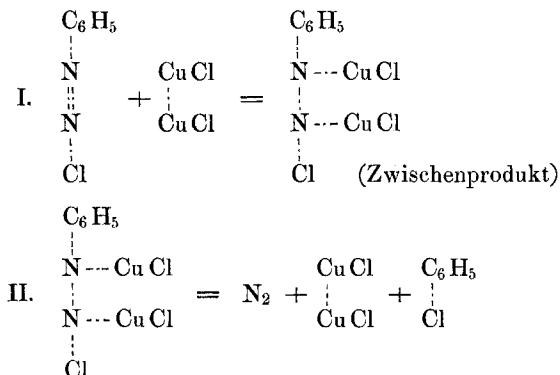
| Berechnet | Gefunden |
|-----------|----------|
| 3.89 | 3.97. |

Zur weiteren Charakterisirung wurde ein kleiner Theil mit rauchender Salpetersäure nitriert, das Produkt aus Alkohol umkrystallisirt und der Schmelzpunkt bestimmt, den ich, dem des Paranitrochlorbenzols gleich, nämlich 83° fand.

Bekanntlich konnte man bis jetzt Diazobenzolchlorid in Chlorbenzol nur in der Weise überführen, dass man sich zuerst das Platindoppelsalz darstellte und dies mit der zehnfachen Menge Soda der trockenen Destillation unterwarf.

Durch obige Reaction wird nun die Darstellung des Monochlorbenzols zu einer fast eben so einfachen Operation, wie diejenige des Jodbenzols, das man bekanntlich äusserst leicht und in beliebiger Menge erhält, wenn man Anilin in überschüssiger Salzsäure löst, ein Molekül Natriumnitrit zufügt und dann mit Jodkaliumlösung behandelt.

Ueber die Wirkungsweise des Kupferchlorürs lassen sich wohl Hypothesen aufstellen, die aber vorderhand noch unsicher sind. Begegneten wir doch, wie hier beim Kupferchlorür, ähnlichen räthselhaften Wirkungen beim Aluminiumchlorid, den Vanadinsalzen und anderen Körpern. Vielleicht gelingt es mir noch, als Zwischenprodukt jenen gelben Niederschlag zu isoliren, der, wie schon gesagt, für kurze Zeit beim Zusammentreffen der beiden Lösungen entsteht und dessen Analyse Licht auf den Vorgang werfen würde. Die folgenden Formeln sind vielleicht geeignet, den Process vorläufig zu erläutern:



So würde die eigenthümliche Contactwirkung des Kupferchlorürs einigermassen eher verständlich.

Kupferchlorid, Eisenchlorür geben keine ähnliche Reaction.

Um die allgemeine Gültigkeit der Reaction zu prüfen, wählte ich als weiteres Versuchsobject Metamidobenzoësäure und brachte dabei die Abänderung an, die Substanz, erst nach Zusatz von Kupferchlorür und bei circa 80° zu diazotiren, was den ganzen Process ungemein vereinfacht:

1 g Metamidobenzoësäure (F. P. 174°),

2 g conc. Salzsäure (spec. Gew. 1.17).

20 g Wasser und 5 g einer 10proc. salzsauren Kupferchlorürlösung wurden in einem Kölbchen zusammengebracht und annähernd zum Sieden erhitzt, hierauf unter tüchtigem Schütteln eine Lösung von 1 g Natriumnitrit in 5 g Wasser langsam zugegeben und zum Schluss kurze Zeit aufgekocht. Schon während und nach dem Zusatz der Nitritlösung schied sich die gebildete Chlorbenzoësäure in Folge

ihrer Schwerlöslichkeit in feinen Krystallnadeln ab. Ich erhielt so nach dem Trocknen 0.9 g, noch etwas gefärbte Chlorbenzoëssäure, die durch Sublimation gereinigt und deren Schmelzpunkt gleich 152° gefunden wurde, übereinstimmend mit dem der Metachlorbenzoëssäure.

Zu obigen Versuchen ist es keineswegs nöthig reines Kupferchlorür anzuwenden. Man bereitet sich eine geeignete Lösung desselben bequem in der Art, dass man 25 Theile krystallisirten Kupfervitriol und 12 Theile wasserfreies Kochsalz mit 50 Theilen Wasser zum Sieden erhitzt, bis sich alles umgesetzt hat (ein Theil des gebildeten Glaubersalzes scheidet sich als Pulver ab), dann 100 Theile concentrirte Salzsäure und 13 Theile Kupferspähe zusetzt und in einem Kolben mit lose aufgesetztem Pfropfen so lange kocht, bis Entfärbung der Lösung eintritt. Nun setzt man noch so viel concentrirte Salzsäure zu, dass alles zusammen 203.6 Gewichtstheile ausmacht. Da vom zugesetzten Kupfer nur 6.4 Theile in Lösung gehen, hat man also im Ganzen 197 Theile einer Lösung, die 19.7 Theile, d. i. $\frac{1}{10}$ Moleculargewicht, wasserfreies Kupferchlorür enthält.

Zunächst gedenke ich nun, mittelst der oben beschriebenen Reaction andere Körperklassen, wie Diazophenole, substituirte Aniline, Diamine etc. in Chlorsubstitutionsprodukte überzuführen, und ich habe schon jetzt constatirt, dass die Reaction mit Metanitrilanilin, sowie Paraphenylendiamin sehr leicht gelingt. Im Fernern aber behalte ich mir vor, zu untersuchen, ob die Amidgruppe bei Anwendung entsprechender Cuprosalze durch Brom, Fluor, vielleicht auch Cyan ersetzt werden kann.

Zürich, den 13. Juli. Laboratorium des Prof. V. Meyer.

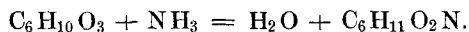
395. Ludwig Knorr: Synthese von Pyrrolderivaten.

(II. Mittheilung.)

[Aus dem Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 17. Juli.)

Duisberg¹⁾ beschrieb 1882 unter dem Namen Paramidoacetessigester eine Substanz, die er durch Einwirkung von wässrigem oder alkoholischem Ammoniak auf Acetessigester nach folgender Gleichung gewann:



Dieselbe erwies sich als identisch mit einer von Precht²⁾ im Jahre 1878 durch Einwirkung von trockenem Ammoniak auf Acetessigester erhaltenen Substanz.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 213, 166.

²⁾ Diese Berichte XI, 1193.