

## Sitzung vom 26. Februar 1872.

Präsident: Hr. A. W. Hofmann.

Nach Genehmigung des Protocolls der letzten Sitzung werden zu auswärtigen Mitgliedern der Gesellschaft erwählt

die Herren:

- G. Auerbach, Chemiker, Zürich.
- H. Brunner, Dr. phil., Zürich.
- Heintze, Dr. phil., Freiberg.
- Alfr. Kern, Assistent, Zürich.
- O. Müller, Chemiker, Zürich.
- C. Sartori, Chemiker, Zürich.
- Telle, Apotheker, Leipzig.
- M. John Williams, F. C. S. London.
- C. Wurster, Stuttgart.

Für die Bibliothek ist eingegangen:

Von der Vieweg'schen Verlagsbandlung:

1. Neues Handwörterbuch der Chemie. Bd. I, Lief. 1 u. 2.
2. G. Tschermak, die Aufgaben der Mineral-Chemie (vom Verf.).
3. Sitzungsberichte der physikalisch-medicinischen Societät zu Erlangen (von der Gesellschaft, mit dem Wunsche des Austausches gegen die „Berichte“).
4. Deutscher Economist (Probenummer).

## Mittheilungen.

### 40. Anna Wolkoff: Ueber die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf einige Aciamide.\*)

(Eingegangen am 24. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Im Jahre 1870 habe ich gezeigt\*\*), dass die bei Einwirkung von Chlorbenzoyl auf  $\alpha$  und  $\beta$  Sulfotoluolamide erhaltenen  $\alpha$  und  $\beta$  Benzoylsulfotoluolamide saure Eigenschaften besitzen und Salze,  $N(C^7H^7SO^2)(C^7H^5O)Mn$ , liefern. Weiter\*\*\*) habe ich über ähnliche Einwirkung von Chlorbenzoyl auf  $\alpha$  Nitrosulfotoluol-,  $\alpha$  Sulf-

\*) Der Kürze und Deutlichkeit halber will ich die von mir erhaltenen säureartigen Amide (s. folg. Citat) Aciamide nennen.

\*\*) Zeitschrift f. Chem. 1870, S. 321.

\*\*\*) Ibid. 1870, S. 577.

naphtalin-, Sulfoxylol- und Sulfofocymolamid resultirende Säuren berichtet. Um den Säurecharakter der angeführten Verbindungen noch genauer festzustellen, war es wichtig, ihr Verhalten zu Phosphorpentachlorid zu untersuchen.

Schon Gerhardt \*) beschreibt ein aus Benzoylsulfobenzolamid durch Phosphorpentachlorid erhaltenes Chloranhydrid. \*\*) Doch unterlag die Existenz desselben starken Zweifeln, da Wichelhaus bei Wiederholung einer von Gerhardt's Untersuchungen über Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Amide zu nicht übereinstimmenden Resultaten gelangt war. Diese Widersprüche haben mich veranlasst, die Reaction zwischen Phosphorpentachlorid und der von mir früher erhaltenen Reihe von Aciamiden genauer zu studiren.

1) Benzoylsulfobenzolaciamidchlorür,  
 $N(C^6H^5SO^2)(C^7H^5)Cl$ .

Reines Benzoylsulfobenzolaciamid (Schmelzp.  $143^{\circ}$ ) mit der äquivalenten Menge Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbade erwärmt, gab, unter heftiger Salzsäuregasentwicklung, nach Beendigung der Reaction beim Erkalten einen, aus glänzenden Blättchen bestehenden, mit Phosphoroxychlorür durchtränkten Krystallbrei. Zur weiteren Reinigung wurde die abgepresste Masse aus Aether umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt der reinen Substanz liegt bei  $73-75^{\circ}$ . Durch Kochen mit Wasser oder schwachem Weingeist wird unter Salzsäureentwicklung Benzoylsulfobenzolaciamid regenerirt; eine Lösung von kohlen-saurem Ammon führt das Chlorür in das von Gerhardt beschriebene Amid über.

0,2498 Gr. Substanz gaben 0,1222 Gr. Ag Cl., entsprechend 12,26 pCt. Cl.

Die Formel  $N(C^6H^5SO^2)(C^7H^5)Cl$  verlangt 12,85 pCt. Cl.

2) Benzoylsulfotoluolaciamidchlorür,  
 $N(C^7H^7SO^2)(C^7H^5)Cl$ ,

wird wie das vorhergehende Chlorür durch Erwärmen von äquivalenten Mengen Phosphorpentachlorid und Benzoyl  $\alpha$ -Sulfotoluolaciamid (Schmelzp.  $147^{\circ}$ ) auf dem Wasserbade erhalten. \*\*\*)

\*) Ann. d. Chem. und Pharm. CVIII, S. 214. Ausserdem liegen folgende Mittheilungen von verschiedenen Forschern über die Einwirkungen von Phosphorpentachlorid auf Amide vor: Cahours Compt. rend. XXV, 325; Gerhardt, Handb. d. Chem. Bd. IV; W. Henke, Ann. d. Chem. u. Pharm. CVI, 272; Fittig ibid. CVI, 277; Wichelhaus, diese Berichte Jahrg. II, S. 502.

\*\*) Gerhardt hat nicht das Chlorür, sondern das aus demselben erhaltene Amid analysirt.

\*\*\*) Bei der Bereitung dieses Chlorürs habe ich zu verschiedenen Malen unter abgeänderten Bedingungen gearbeitet, nämlich:

a) 15 Gr. bei  $100^{\circ}$  getrockneten Aciamids wurden mit überschüssigem Phosphorpentachlorid in einem mit in die Mischung eingesenkten Thermometer und Chlorcalciumrohr versehenen Glaskolben bei  $150^{\circ}$  im Paraffinbade so lange, als noch

Das gereinigte Product krystallisirt aus Aether in sechsseitigen Prismen, welche an den Enden in vierseitige Pyramiden auslaufen. Schmelzpunkt  $100^{\circ}$ . Durch Kochen mit Wasser oder schwachem Weingeist wird das Chlorür in Benzoyl- $\alpha$ -Sulfotoluolaciamid übergeführt.

0,4525 Gr. Chlorür gaben 0,2260 Gr. Ag Cl., entsprechend 12,35 pCt. Cl.

Die Formel  $N(C^7H^7SO^2)(C^7H^5)Cl$  verlangt 12,24 pCt. Cl.

Eine Lösung von kohlen saurem Ammon führt das Chlorür in das entsprechende Amid,  $[N(C^7H^7SO^2)(C^7H^5)]NH^2$  über, welches aus Alkohol in länglichen, bei  $114^{\circ}$  schmelzenden Blättchen krystallisirt. Beim Kochen mit wässrigem Alkali geht das Amid unter Ammoniak-Entwicklung in Lösung. In Wasser, wässrigem Ammoniak und kohlen sauren Alkalien ist es unlöslich; in Alkohol viel weniger löslich als das entsprechende Aciamid.

### 3) Benzoyl- $\alpha$ -Nitrosulfotoluolaciamidchlorür, $N[C^7H^6(NO^2)SO^2](C^7H^5)Cl$ ,

wird aus dem entsprechenden Aciamid beim Erwärmen mit Phosphor-pentachlorid auf dem Wasserbade erhalten. Das krystallinische Reactionsproduct wurde in 2 Hälften getheilt. Die eine Hälfte wurde mit Aether ausgewaschen und dann aus siedendem Aether, in dem es schwer löslich ist, umkrystallisirt; die Krystalle ähneln den Benzoyl- $\alpha$ -Sulfotoluolaciamidkrystallen, nur sind sie gelb gefärbt. Von Wasser und Weingeist werden sie der vorhergehenden Verbindung analog zersetzt. Schmelzpunkt  $125^{\circ}$ .

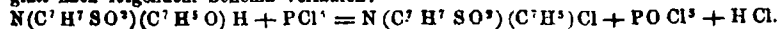
Salzsäure-Entwicklung statt fand, erwärmt. Nach dreistündiger Einwirkung war noch unzersetztes Phosphor-pentachlorid vorhanden; das Reactionsproduct bestand nach dem Erkalten aus einer Krystallmasse und einer syrupösen Flüssigkeit. Die von Phosphoroxychlorür und überschüssigem Phosphor-pentachlorid durch Digeriren mit Wasser und Abpressen befreiten, im Exsiccator über Schwefelsäure getrockneten und aus Aether umkrystallisirten Krystalle erwiesen sich als das erwartende Chlorür; ihre Menge betrug 10,5 Gr.

Die oben erwähnte syrupöse Flüssigkeit gab bei der Destillation bei  $100^{\circ}$  siedendes Phosphoroxychlorür und bei  $191^{\circ}$  siedendes Benzonnitril; der Destillations-rückstand bestand aus bei  $69^{\circ}$  schmelzendem Sulfotoluolchlorür.

b) 6 Gr. bei  $100^{\circ}$  getrockneten Aciamids wurden mit 5 Gr. Phosphor-pentachlorid in einer Porzellanschale im Wasserbade erwärmt; nach einer halben Stunde hörte die Salzsäure-Entwicklung auf, worauf das noch heisse Reactionsproduct in kaltes Wasser ausgegossen wurde; nach dem Erkalten schied sich das Chlorür krystallinisch aus und wurde auf bekannte Art gereinigt. Die Menge betrug 5 Gr. (Theor. = 6,4 Gr.)

c) 6 Gr. bei  $100^{\circ}$  getrockneten Aciamids wurden mit 4,64 Gr. (der äquivalenten Menge) Phosphor-pentachlorid unter den bei a) eingehaltenen Bedingungen bei  $100^{\circ}$  erwärmt.

Nach einer  $\frac{1}{2}$  Stunde war die Reaction beendet. Erhalten wurden 6 Gr. gereinigten Chlorürs. (Theorie 6,4 Gr.) Folglich ist im letztem Falle die Reaction glatt nach folgendem Schema verlaufen:



0,3222 Gr. Substanz gaben 0,137 Gr. Ag Cl, entsprechend 10,63 pCt. Cl.

Die Formel  $N [C^7 H^6 (NO^2) SO^2] (C^7 H^5) Cl$  verlangt 10,61 pCt. Cl.

Die zweite Hälfte des Reactionsproductes wurde zwischen Filtrirpapier abgepresst und analysirt.

0,384 Gr. Substanz gaben 0,175 Gr. Ag Cl, entsprechend 10,93 pCt. Cl.

Kohlensaures Ammoniak führt das Chlorür in das Amid über,  $[N (C^7 H^6 (NO^2) SO^2) (C^7 H^5)] NH^2$ , welches aus Weingeist in zuweilen büschelförmig vereinigten, bei 122—123° schmelzenden gelben Blättchen krystallisirt. Von kochender Aetzkalklösung wird es unter Ammoniakentwicklung gelöst, nicht von Ammoniakflüssigkeit oder kohlensauren Alkalien; in Wasser ist es so gut wie unlöslich; in kochendem Weingeist bedeutend weniger löslich, als das entsprechende Aciamid.

4) Benzoylsulfocymolaciamidchlorür,  
 $N (C^{10} H^{13} SO^2) (C^7 H^5) Cl$ ,

wird durch Erwärmen des Aciamids (Schmelzp. 153°) mit der äquivalenten Menge Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbade erhalten. Das flüssige Reactionsproduct wird mit Wasser gewaschen und mit Aether extrahirt. Die über Chlorcalcium getrocknete, filtrirte ätherische Lösung hinterlässt beim Verdampfen des Aethers ein dickflüssiges, gelbes Oel, welches an der Luft Feuchtigkeit anzieht und dabei zu krystallinischem Benzoylsulfocymolaciamid wird. Kohlensaures Ammoniak führt es in krystallinisches, bei 188° schmelzendes Amid über, welches aus Weingeist in dünnen Blättchen krystallisirt. Zu Aetzkalklösung, kohlensauren Alkalien, Ammoniak, Wasser und Weingeist verhält es sich analog den vorhergehenden Amidem.

0,2595 Gr. bei 100° getrockneter Substanz gaben bei 18° C. und 771 mm. Barometerstand 17,7 C. C. N = 7,99 pCt. N.

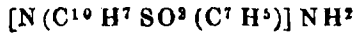
Die Formel  $[N (C^{10} H^{13} SO^2) (C^7 H^5)] NH^2$  verlangt 8,86 pCt. N.

5) Benzoyl- $\alpha$ -Sulfonaphthalinaciamidchlorür,  
 $N (C^{10} H^7 SO^2) (C^7 H^5) Cl$ ,

wird bei Erwärmen des Aciamids (Schmelzp. 194—195°) mit Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbade erhalten. Das Reactionsproduct wird, nach vorhergehendem Auswaschen mit Aether, aus Aether umkrystallisirt. Das reine Chlorür krystallisirt in grossen vierseitigen Tafeln und schmilzt bei 92—94°. Kochendes Wasser und Weingeist führen es in das entsprechende Aciamid unter Salzsäure-Entwicklung über.

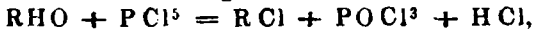
0,2303 Gr. Substanz gaben 0,102 Gr. Ag Cl, entsprechend 10,95 pCt. Cl.

Die Formel  $N(C^{10}H^7SO^2)(C^7H^5)Cl$  verlangt 10,90 pCt. Cl.  
Kohlensaures Ammon führt das Chlorür in das Amid



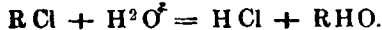
über, welches in Prismen oder Blättchen krystallisiert und sich zu ätzenden oder kohlensauren Alkalien, zu Ammoniak, Wasser, Weingeist wie die vorhergehenden Amide verhält.

Nach dem oben angeführten Verfahren und in den oben erwähnten Fällen wirkt Phosphorpentachlorid vollkommen glatt ohne Bildung von Nebenproducten auf Aciamide ein, so dass die Ausbeute an Chlorür mit dem nach dem allgemeinen Schema,

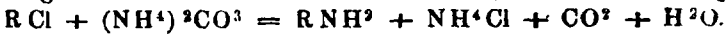


berechneten fast übereinstimmt.

Die beschriebenen Chlorüre besitzen alle Eigenschaften der normalen Säurechloranhydride. Mit Wasser zersetzen sie sich nach folgendem Schema:



Mit kohlensaurem Ammon liefern sie Amide, wobei zugleich Salzmik gebildet wird und Kohlensäure entweicht, nach der Gleichung:



Zugleich muss ich bemerken, dass es nicht gelingt die beschriebenen Chloranhydride synthetisch aus Benzotrinitril und den Chloranhydriden der Sulfosäuren darzustellen; folglich sind sie nicht mit den bekannten Verbindungen der Nitrile mit Chloranhydriden identisch.\*)

Daher glaube ich, auf Grund der in vorliegenden und in den vorhergehenden Abhandlungen veröffentlichten Thatsachen, annehmen zu dürfen, dass ein Ammoniakwasserstoff in den Sulfosäureamiden, welcher schon an und für sich alkoholischen Charakter besitzt, bei Vertretung eines zweiten Wasserstoffs durch Säureradicale, metallischen Charakter annimmt; dass folglich die von mir erhaltenen Aciamide einbasische Säuren sind; — dass deren Chlorüre — den Chloranhydriden einbasischer Säuren, sowie deren Amide — den Amidn einbasischer Säuren zuzurechnen sind.

\*) Ich habe Wochen lang äquivalente Mengen von Benzotrinitril und *o*-Sulfotoluolchlorür in zugeschmolzenen Röhren bei Temperaturen von 110—150° aufeinander einwirken lassen, ohne je im Röhreninhalt andere Körper, als unverändertes Benzotrinitril und *o*-Sulfotoluolchlorür nachgewiesen zu haben.