

**100. O. Wallach: Methode zur Darstellung sauerstofffreier Basen.**

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 14. März.)

Erster Theil.

Es ist bekannt, dass fünffach Chlorphosphor häufig Wasser entziehend wirkt, dass er zum z. B. Acetamid leicht in Acetonitril überführt. Ebenso weisen aber viele Beobachtungen darauf hin, dass  $\text{PCl}_5$  der Alkoholgruppe gegenüber sich indifferent zeigt, dass er die an C gebundene Gruppe  $\text{OC}_2\text{H}_5$  oder  $\text{OCH}_3$  u. s. w. meist schwer angreift, eine Thatsache, welche durch das verschiedene Verhalten dieses Reagens, z. B. gegen Chloralhydrat und Chloralalkoholat genügend illustriert wird.

Es schien nun die Entscheidung der Frage von grossem Interesse zu sein, wie  $\text{PCl}_5$  sich gegen sauerstoffhaltige Amide, also gegen Aldehydammoniake und vorzugsweise gegen Säureamide verhalten würde, wenn die Möglichkeit der directen Wasserentziehung nicht gegeben ist.

Der bekannten Thatsache gegenüber, dass  $\text{PCl}_5$  Acetamid in Acetonitril verwandelt, war also z. B. zu constatiren, wie Aethylacetamid sich unter denselben Bedingungen verhalten würde.

In dem Folgenden veröffentliche ich in Kürze einen Theil der nach dieser Richtung hin gewonnenen Resultate.

Für die ersten Versuche diente mir das verhältnissmässig am leichtesten zugängliche substituirte Amid, das Diaethyloxamid. 1 Mol. des Letzteren und 2 Mol.  $\text{PCl}_5$  treten beim Vermischen freiwillig unter HCl-Entwicklung in Wechselwirkung, und zwar verläuft die Reaction, wie es scheint, in zwei Phasen. Aus der zuerst entstandenen hellgelben Flüssigkeit kann durch Zusatz von Wasser Diaethyloxamid regenerirt werden; sie enthält neben  $\text{POCl}_3$  wahrscheinlich die Verbindung



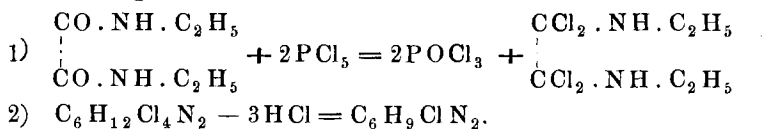
Lässt man das hellgefärbte Reactionsproduct ruhig stehen, so tritt gewöhnlich nach einiger Zeit freiwillig noch einmal unter Wärmeentwicklung eine starke HCl-Abspaltung ein, die ganze Masse färbt sich dunkelbraun, und nun fällt beim Zusatz von Wasser Nichts mehr aus. Destillirt man jetzt das entstandene  $\text{POCl}_3$  ab, so hinterbleibt ein Rückstand, das salzsaure Salz einer starken Base.

Diese kann durch geeignete, anderen Orts zu beschreibende Operationen leicht abgeschieden werden und stellt dann zunächst eine schwach gefärbte, ölige Flüssigkeit vor. Die Ausbeute ist reichlich: gut geleitete Operationen müssen sicher 60 Proc. vom Gewicht des angewandten

Aethyloxamids an roher Base ausgehen. Das Rohprodukt enthält noch Verunreinigungen, von denen es durch Rectification getrennt werden muss. Zunächst destillirt aus der, wenn auch lange Zeit über KOH getrockneten, Flüssigkeit zwischen 40 — 70° scheinbar eine zwischen diesen Temperaturen siedende Base über. Dies Produkt ist aber lediglich wasserhaltiges Aethylamin<sup>1)</sup>.

Die Hauptmenge siedet von 215 — 220°, und die mehrfach über Aetzbaryt rectificirte Verbindung kocht constant bei 217 — 218°.

Der Körper ist sauerstofffrei, enthält aber neben C, H, N noch Chlor. Zahlreiche Analysen ergaben die Formel C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>ClN<sub>2</sub>. Die Entstehung der Base aus dem Diaethyloxamid erklärt sich aus folgenden Gleichungen;



Auf Erörterung der Constitution dieses neuen Körpers will ich hier vor der Hand nicht eingehen. Indess erscheint es angebracht, einen Namen für diese Substanz zu wählen, für die sich voraussichtlich eine grosse Anzahl von Homologen leicht wird darstellen lassen. Um durch den Namen an die Entstehungsweise der Verbindung zu erinnern, nenne ich den Atomcomplex C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>, der aus dem genannten durch Ersetzung von Cl durch H entstehen würde: Oxaläthylin, die durch Einwirkung von PCl<sub>5</sub> auf Aethyloxamid entstehende Base also Monochloroxaläthylin. Nach dieser Bezeichnung würde ein entsprechender mit Methylamin dargestellter Körper von einem Oxalmethylin, ein aus Aethylsuccinamid gewonnener von einem Succinäthylin sich ableiten u. s. f.

Die physikalischen Eigenschaften des Chloroxaläthylins bieten viel Bemerkenswerthes. — Die reine, vom Siedepunkt 217—218° gewonnene Verbindung ist ein wasserhelles, öliges Liquidum von nar-

<sup>1)</sup> Es sei erlaubt, hier im Vorübergehen einige gemachte Beobachtungen über diesen Körper kurz mitzuthellen.

Setzt man zu einer wässrigen Lösung von Aethylamin festes Kali im Ueberschuss, so erhält man zwei Schichten, von denen die obere eine sehr concentrirte Lösung von Aethylamin in Wasser ist. Diese Schicht abgehoben und abwärts über Kalistücke gestellt, lässt Letzteres völlig intact, das Kali nimmt gar kein Wasser mehr aus der Lösung auf. Destillirt man diese Flüssigkeit, so spaltet sich zwar anfangs gasförmiges Aethylamin ab; sehr bald beginnt aber eine Flüssigkeit überzugehen, und, ehe das Thermometer 75° zeigt, ist die ganze Masse destillirt, sodass es scheint, als habe man es hier mit einer hydratartigen Verbindung des Aethylamins zu thun. — Auch die ursprünglich untere, Kalihydrat in Lösung enthaltende Schicht zeigt Eigenthümlichkeiten. Es setzen sich aus ihr, und zwar vorzugsweise an noch darin enthaltenes festes Kali, zum Theil grosse rhombische Pyramiden ab. Es ist das eine Krystallisation von KOH mit Wasser, deren Entstehen durch Anwesenheit der Aethylaminlösung begünstigt zu werden scheint.

cotischem Geruch und stark alkalischer Reaction. Sie ist brennbar, löst Kautschuk sehr stark (weshalb man dieses bei der Destillation und als Verschlussmittel völlig vermeiden muss) und hat ein spec. Gewicht von 1.1420 bei 15° (mit der Mohr'schen Waage bestimmt). Bei längerem Stehen in einer Kältemischung erstarrt die Base zu einer festen, krystallinischen Masse, die bei Zimmertemperatur langsam wieder schmilzt, und einmal geschmolzen, nur durch abermaliges langes und starkes Abkühlen wieder erstarrt, durch einen Krystall von derselben Substanz aber sofort fest wird. In der halbgeschmolzenen Masse schiessen leicht sehr schön ausgebildete, mehr als Centimeter lange, durchsichtige Krystalle an. — Das Chloroxalaethylin löst sich in Alkohol, Aether und in viel Wasser, ist aber in warmem Wasser unlöslicher, als in kaltem; es zeigt daher die beim Coniin schon beobachtete Erscheinung, dass eine bei gewöhnlicher Temperatur gemachte klare, wässrige Lösung schon durch die Wärme der Hand sich trübt und undurchsichtig wird. Auch die wässrige Lösung ist stark alkalisch, ätzend und schmeckt bitter.

Zur weiteren Constatirung der Formel wurde eine Reihe von Salzen dargestellt. Alle sind sehr löslich in Wasser und Alkohol und können meist aus alkoholischer Lösung durch Aether gefällt werden.

Das salzsaure Salz,  $C_6H_9ClN_2 \cdot HCl$  enthält Krystallwasser; man erhält es in Nadeln oder Prismen. Das wasserfreie Salz ist ungemein hygroskopisch und nimmt sein Krystallwasser an der Luft wieder auf. — Das Salz sublimirt schon bei 100° und lässt sich destilliren.

Mit Platinchlorid giebt es ein in grossen, wasserhaltigen Prismen krystallisirendes Platindoppelsalz.

Das schwefelsaure Salz ist ähnlich dem salzsauren.

Sehr charakteristisch ist das oxalsaure Chloroxalaethylin  $C_6H_9ClN_2, (COOH)_2$ . Es wird durch Vermengen einer alkoholischen Lösung von Oxalsäure mit einer alkoholischen Lösung der Base in Lösung erhalten und durch Aether in weissen Nadeln ausgefällt. Aus Alkohol krystallisirt es in Prismen.

Das sonstige chemische Verhalten des Chloroxalaethylins ist das einer tertiären Base. Jodmethyl wirkt heftig auf dasselbe ein. Man erhält: Chloroxalaethylin-Jodmethyl  $C_6H_9ClN_2 \cdot JCH_3$  als blättrige Krystallmasse, die aus Alkohol umkrystallisirt, schneeweisse, gegen Licht beständige Nadeln oder auch grössere Krystalle bildet und mit Aether aus der alkoholischen Lösung gefällt werden kann. In heissem Kali löst sich die Verbindung, scheidet sich aber beim Erkalten unverändert ab; längeres Kochen mit Kali zerlegt sie unter Aethylamin-Abspaltung.

Durch Addition mit Jod lässt sich aus dem Jodmethyl-Chloroxalaethylin ein in jodfarbenen Blättern krystallisirendes Polyjodid, mit

Brom ein hochrothes, zollgrosse Platten bildendes Polybromid darstellen.

Feuchtes Silberoxyd erzeugt mit der Jodmethylverbindung ein Chloroxalaethylinmethyloxyhydrat als alkalische, zerfliessliche Salze bildende Flüssigkeit.

Chloroxalaethylin-Jodaethyl  $C_6H_9ClN_2$ ,  $JC_2H_5$ , bildet, wie die Methylverbindung dargestellt, zerfliessliche Blätter: aus alkoholischer Lösung wird es mit Aether als Oel gefällt.

Chloroxalaethylin-Bromaethyl  $C_6H_9ClN_2$ ,  $BrC_2H_5$  entsteht beim Erwärmen der freien Base mit Bromaethyl im zugeschmolzenen Robr auf  $100^0$  und ist eine syrpförmige, über Schwefelsäure zu hygroscopischen Nadeln erstarrende Masse, welche mit Brom ein Polybromid giebt, das, aus Alkohol umkrystallisirt, sich durch seine Krystallisation in hellorangefarbenen, seideglänzenden, dünnen Lamellen auszeichnet.

Besonders hervorstehend ist die Eigenschaft des Chloroxalaethylins, sich mit Metallsalzen zu verbinden. Mit Silbernitrat entsteht aus der wässrigen Lösung der Base ein Niederschlag der Verbindung:  $C_6H_9ClN_2 \cdot NO_3Ag$ , der bei der Krystallisation aus Wasser lange Nadeln, aus Alkohol, in dem er weit löslicher ist, dicke Prismen bildet. — Es scheint dies nicht die einzige Silberverbindung zu sein, die mit der Base dargestellt werden kann.

Mit Quecksilberchlorid wurden zwei Verbindungen gewonnen.

$C_6H_9ClN_2$ ,  $HgCl_2$  entsteht wie das Silbersalz und ist sowohl in Wasser, als auch in Alkohol sehr schwer löslich, schmilzt unter  $100^0$  und krystallisirt in Nadeln. Sehr leicht gelingt die Lösung des Körpers in verdünnten Säuren, aus denen er in schönen Krystallen anschiesst.

$C_6H_9ClN_2 \cdot HCl$ ,  $4HgCl_2$ . Durch Zusatz von Quecksilberchlorid zu einer Lösung von salzsaurem Chloroxalaethylin erhalten, bildet in heissem Wasser sehr lösliche Nadeln.

Eine sehr schön krystallisirende Verbindung wird auch mit Quecksilbercyanid gewonnen.

Es bewirken ferner in wässriger Lösung des Chloroxalaethylins:

Quecksilbernitrat: dicken weissen Niederschlag. Neutrales Bleiacetat: weisse Trübung. Zinnchlorid: weissen Niederschlag. Cobaltnitrat: violette Fällung. Eisenchlorid: braune Fällung. Eisenoxydulammoniak: blaue Fällung. Goldchlorid: gelbbraune Fällung. Kupfersulfat: anfangs Nichts, nach längerer Zeit oder beim Erwärmen: hellblauen Niederschlag. Thalliumchlorid: weisse, sich schnell bräunende Flocken. Jodquecksilberjodkalium: weissen Niederschlag. Phosphormolybdänsäure: gelben Niederschlag. Molybdänsaures Ammoniak: weissen Nie-

derschlag. Jod-Jodkalium: braune Fällung. Gerbsäure: weisse Fällung. —

Eine aetherische Lösung von Chloroxalaethylin verschluckt Brom heftig und ohne merkliche  $\text{BrH}$ -Entwicklung. Es resultirt ein zu hochrothen Krystallen erstarrendes Oel; es findet also augenscheinlich directe Bromaddition statt.

So viel von den Haupteigenschaften des merkwürdigen Körpers. Eine Zusammenstellung derselben erweist eine auffallende Aehnlichkeit mit dem Verhalten der Alkaloide der Nikotingruppe, und es erschien von Interesse zu erforschen, ob diese alkaloidartigen Eigenschaften auch im physiologischen Verhalten der Verbindung sich wiederfinden.

Die diesbezügliche Untersuchung (es wurde salzsaures Salz dazu verwendet) hat Hr. Prof. Binz mit liebenswürdigster Bereitwilligkeit übernommen. Derselbe theilt mir als vorläufiges Resultat mit, dass die Verbindung als Nervengift wirke. Die Versuche wurden indess bis jetzt nur an Fröschen ausgeführt; in der Folge sollen sie sich auf Fleischfresser erstrecken. Die Einzelheiten des Gewonnenen werden demnächst mitgetheilt werden.

Auch das physiologische Verhalten des Oxalaethylinchlorids scheint also im Wesentlichen die Annahme zu rechtfertigen, dass man es in ihm mit einem Körper zu thun hat, der in seiner chemischen Structur den sauerstofffreien Alkaloïden mit zwei Stickstoffatomen nahe steht, und wenn damit die Synthese dieser Körper auch factisch noch nicht direct in Aussicht gestellt ist, vor allen Dingen noch das Chlor durch eine geeignete Methode den unmittelbar entstehenden Verbindungen entzogen werden muss, so darf man sich doch der Hoffnung nicht verschliessen, durch die besprochene Reaction — also Behandlung substituirtter Amide zweibasischer Säuren mit  $\text{PCl}_5$  u. s. w. — der endlichen Lösung dieses Problems um ein gutes Stück näher gerückt zu sein.

Es ist hier nicht der Ort, Speculationen und Pläne zu entwickeln. Ich unterlasse es also, die grosse Reihe von Versuchen aufzuzählen, welche für den eben besprochenen Zweck aussichtsvoll erscheinen dürften. Nur darauf möchte ich hinweisen, dass nach ähnlicher Richtung hin die Anwendung der Reaction auf das Di- und Triacetamid<sup>1)</sup> von hohem Interesse sein dürfte.

Meine nächsten Versuche gehen darauf aus, das Chloroxalaethylin zu entchlören. Gleichzeitig ist von mir das Studium der Einwirkung von  $\text{PCl}_5$  auf andere substituirtte Amide (z. B. Aethylformamid, Acetanilid, Aldehydammoniake u. s. w.) in Angriff genommen worden, auch mit Rücksicht darauf, ob nach der besprochenen Methode

<sup>1)</sup> cf. H. Wichelhaus, diese Berichte III, 848.

aus diesen vielleicht die schon von mehreren Chemikern <sup>1)</sup> vergeblich angestrebte Darstellung einer eigenthümlichen Reihe von Isocyaniden gelingt. Ich werde in der Folge darüber berichten <sup>2)</sup>.

### 101. Jul. Post: Zur Kenntniss der Constitution der substituirten Phenole.

(Eingegangen am 14. März.)

Es sind in letzterer Zeit wiederholt Versuche gemacht worden, die Constitution der bestuntersuchten aromatischen Verbindungen, namentlich der Abkömmlinge des Phenols, zu bestimmen. Es geschah dies auf Grund der Metamorphosen derselben mit Zuhülfenahme von Voraussetzungen und Muthmassungen, welche, eben weil ihnen die experimentelle Grundlage fehlte, Bedenken über den ganzen Werth derartiger Betrachtungen aufkommen liessen. — Es scheint daher von Interesse, einmal ohne jede solche Annahme die Schlüsse zu ziehen und zusammenzufassen, welche sich unmittelbar und allein aus dem Experimente ergeben. Man wird aus dem Folgenden erkennen, dass uns derartige Ueberlegungen, welche, soweit sie folgerichtig, gegenüber jenen anderen von vornherein den Vorzug allgemeiner Anerkennung besitzen, der Lösung des Problems der Erkenntniss der Gruppierungsweise in den Benzolkörpern und des wechselseitigen Einflusses ihrer Substitutionsbestandtheile erheblich näher führen.

Es soll hier eine solche Betrachtung über die bekanntesten Phenol-derivate, soweit dieselben in der besprochenen Richtung Schlüsse gestatten, angestellt werden. Dieselbe gründet sich also auf die chemischen Verwandlungen der Phenole. Eine kurze Uebersicht der verschiedenen Entstehungsweisen derjenigen Verbindungen, welche dieser Untersuchung unterzogen worden sind, muss daher vorangehen. Sie wird sich natürlich auf die Bildung aus Gliedern der Phenolreihe beschränken. Der bequemeren Uebersicht wegen sind im Folgenden die Namen der betreffenden Substanzen nicht ausgeschrieben, sondern

<sup>1)</sup> cf. Zeitschrift für Chem. 1868, 658. Diese Berichte III, 826. Chem. Centr. 870, 138.

<sup>2)</sup> Das eigenthümliche Verhalten der bisher untersuchten substituirten Amide lässt es nun auch wünschenswerth erscheinen, das schon mehrfach untersuchte Verhalten von  $\text{PCl}_5$  gegen gewöhnliche Säureamide einer Revision zu unterwerfen. Schon Gerhardt hat gezeigt, dass diese Reaction nicht immer unter Wasserabspaltung direct auf Nitrile führt, sondern dass sich gechlorte Zwischenprodukte bilden können. Diese Arbeiten sind von Practikanten im hiesigen Laboratorium aufgenommen worden, und bis jetzt haben sich die Angaben Gerhardt's bestätigt.

Erwähnt mag noch werden, dass auch die Reaction zwischen Oxamid und  $\text{PCl}_5$  keine einfache ist. Dieselbe findet unter Verflüssigung der Masse schon im Wasserbade statt, und es tritt dabei, gegen Erwarten, kein Cyan auf. —