

Zürich, (Universitätslaboratorium), März 1875.

86. O. Wallach: Ueber die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Säureamide.

(Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Bonn.)

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Die eigenthümlichen und interessanten Resultate, welche mir der Versuch¹⁾ ergeben hatte, Phosphorpentachlorid auf solche Säureamide, denen direct Wasser nicht entzogen werden kann, einwirken zu lassen, mußten vor allen Dingen den Wunsch in mir wach rufen, jene merkwürdigen Reactionen in ihrem Verlauf verfolgen und verstehen und somit die Constitution der neu entstandenen, früher (l. c.) beschriebenen Verbindungen mit Sicherheit ableiten zu können. Diesbezügliche Versuche habe ich deshalb geglaubt vor allen Dingen anstellen zu sollen, ehe ich mich der leichteren Aufgabe, das einmal gewonnene Feld weiter zu bearbeiten, überliess.

Schon in meiner erster Abhandlung über den angedeuteten Gegenstand habe ich die Ansicht ausgesprochen, es möchte der erste Schritt der Reaction, z. B. zwischen Diaethyloxamid und Phosphorpentachlorid, so verlaufen, dass zunächst der Sauerstoff des Diaethyloxamids durch Chlor ersetzt und dann durch Salzsäureaustritt neue, basische Körper erzeugt würden.

Das Material, welches zur Stütze dieser Ansicht in der chemischen Litteratur sich vorfand, war indess ein sehr dürftiges. Die Wirkungsweise von Phosphorpentachlorid auf gewöhnliche Säureamide selbst ist zwar schon öfter Gegenstand der Untersuchung gewesen, aber keineswegs in erschöpfender Weise; es sind bisher meist nur die Endprodukte der Reaction in Rechnung gezogen, nicht deren Verlauf, und die wenigen hierüber vorhandenen Angaben sind widersprechender Natur. Die allgemeine Auffassung ist die, dass Phosphorpentachlorid auf Säureamide, ganz wie Phosphorsäureanhydrid, wasserentziehend

¹⁾ Diese Berichte VII, 326. 902.

wirkt unter Bildung der entsprechenden Nitrile, und darin, dass diese den Thatsachen nicht entsprechende Ansicht die allgemein geltende war und ist, muss wohl der Grund gesucht werden, wesshalb es den folgenden Untersuchungen — meist Wiederholungen schon gemachter Arbeiten — vorbehalten blieb, so viel neues und fruchtbares Material, wenn auch nicht mühelos, zu Tage zu fördern.

Oxamethan und Phosphorpentachlorid.

Das Verhalten dieser beiden Körper zu einander ist schon von Henry¹⁾ studirt. Henry theilt darüber mit, „dass Phosphorpentachlorid, wie P_2O_5 , dem Oxamethan Wasser entzieht und als Reactionsprodukt Aethylcyancarbonat liefert, ohne Zweifel in Verbindung mit PCl_3 . . . , aber diese Reaction ist durchaus keine Darstellungsmethode; im Augenblick der Zersetzung des PCl_3 und $POCl_3$ durch Wasser wird der grösste Theil des Körpers zerstört“.

Da gerade die Kenntniss, wie Phosphorpentachlorid sich gegen Oxamethan verhält, für die Interpretation meiner Versuche über die Amide in der Oxalsäurereihe sehr maassgebend war, habe ich die vorstehenden Versuche wiederholt und erhielt folgendes Resultat.

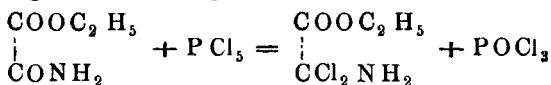
Oxamethan (ganz rein, Schmelzpunkt $114-115^0$) und Phosphorpentachlorid wirken langsam in der Kälte, schneller bei gelindem Erwärmen auf einander ein; in beiden Fällen resultirt nach Verbrauch sämmtlichen Pentachlorids eine wasserhelle, homogene Flüssigkeit. Lässt man diese vollständig erkalten, so entsteht in ihr allmähig eine Krystallisation, welche auch schnell hervorgerufen werden kann, wenn man das Gefäss mit Eiswasser abkühlt. Es durehsetzt sich dann alsbald die ganze Flüssigkeit mit blendend weissen Krystallnadeln. Um diese von der zum überwiegenden Theil aus $POCl_3$ bestehenden Mutterlauge zu trennen, bringt man sie direct auf eine poröse Platte. Viel vortheilhafter ist es indess, die noch flüssige Reactionsmasse sogleich mit etwa dem doppelten Volum Petroleumäther zu versetzen. In diesem löst sich Phosphoroxychlorid leicht, die in Phosphoroxychlorid leicht löslichen Krystalle aber schwer und in Folge dessen werden sie sofort in bedeutender Menge ausgefällt. Jetzt bringt man das ganze Produkt schnell auf ein Filter, wäscht mit Petroleumäther nach, breitet die Krystallmasse auf einem Teller von ungebranntem Porzellan aus und lässt sie bis zum vollständigen Abtrocknen unter einem Exsiccator über Natronkalk stehen.

Der so dargestellte Körper besteht aus harten, schneeweissen, phosphorfreen Krystallnadeln, ist äusserst zersetzlich an der Luft, entwickelt, in die Nähe von Ammoniak gebracht, starke Nebel, reagirt heftig mit Wasser und regenerirt damit Oxamethan. In wässrigem

¹⁾ Diese Berichte V, 948.

Ammoniak löst er sich, erzeugt damit dann aber fast momentan einen dicken Niederschlag von oxaminsaurem Ammoniak ¹⁾.

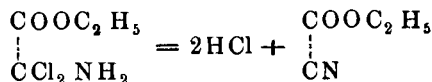
Bei der leichten Zersetzlichkeit der neuen Verbindung war es nicht möglich gut stimmende analytische Zahlen von derselben zu erhalten, doch lassen die Analysen bei Berücksichtigung der Eigenschaften des Körpers keinen Zweifel, dass er ein Oxamethan ist, indem ein Sauerstoffatom durch zwei Chloratome vertreten wird und der nach folgender Gleichung entsteht:



also eine Verbindung, die man bei etwas anderer Betrachtungsweise auch als Bichloramidoessigsäureäther auffassen kann.

Lässt man den Körper über Natronkalk längere Zeit liegen, so verliert er immer mehr Chlor, zum Schmelzen erhitzt entwickelt er Salzsäure, erstarrt aber wieder bei schnellem Abkühlen. In Chloroform und Benzol ist er leicht löslich und krystallisirt aus diesen Lösungsmitteln in Nadeln. Bei diesen Operationen muss indess der Zutritt feuchter Luft sorgsam vermieden werden.

Sehr interessant ist das Verhalten der reinen Verbindung beim Erhitzen über den Schmelzpunkt. Es entwickeln sich dabei Ströme von HCl und fast reiner Cyankohlensäureäther destillirt über. Ein leicht nach der Gleichung



verständlicher Vorgang.

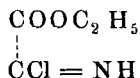
Bei einigen Versuchen wurden aus 50 Grm. Oxamethan 50 Grm. Chlorprodukt erhalten (mit Petroleumäther abgeschieden und durch mehrmaliges schnelles Abpressen zwischen Papier gereinigt) und daraus gegen 20 Grm. Cyankohlensäureäther, der von anhaftenden Verunreinigungen durch Waschen mit Wasser u. s. w. leicht befreit werden konnte. Im Destillationskolben blieb ein wenige Gramm betragender, verkohlter Rückstand.

Weddige ²⁾ erhielt mit Phosphorsäureanhydrid aus 200 Gramm Oxamethan 40—50 Grm. Cyankohlensäureäther. Man sieht also, dass die neue Verbindung sehr wohl zur Darstellung des Aethers benutzt werden kann.

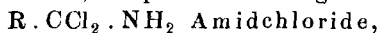
¹⁾ Diese Reaction ist eine secundäre und beruht gleichfalls auf vorgängiger Rückbildung von Oxamethan, über dessen Verhalten zu Ammoniak zum Theil falsche Angaben existiren. Oxamethan und wässriges Ammoniak geben einen in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem Wasser sehr leicht löslichen Niederschlag, der mithin kein Oxamid sein, sondern nur aus oxaminsaurem Ammoniak bestehen kann.

²⁾ Journal f. pr. Chem. 1874. 198.

Wie erwähnt, verliert das aus dem Oxamethan erhaltene Bichlorid leicht und unter verschiedenen Umständen Salzsäure. Hat man gleich bei der ursprünglichen Darstellung etwas stark erwärmt, so erhält man eine Verbindung, deren Chlorgehalt der Formel



sehr nahe kommt und es erscheint kaum zweifelhaft, dass vor der Bildung des Cyankohlensäureäthers das Dichlorid in dies Monochlorid übergeht. Jedenfalls sind, wie auch die folgenden Untersuchungen zeigen werden, Körper entsprechender Constitution existenzfähig und um mich von vorn herein einer unterscheidenden Bezeichnungsweise für derartige Di- und Monochloride zu bedienen, nenne ich, wie bisher üblich die Gruppe $\overset{|}{\text{N}}\text{H}_2$ als Amidgruppe, die Gruppe $\overset{||}{\text{N}}\text{H}$ als Imidgruppe bezeichnend, Körper von der allgemeinen Formel



die von der Formel



Die Verbindungen dieser Zusammensetzung sind sehr reactionsfähig. Die beschriebenen Substanzen gehen mit Anilin unter starker Erwärmung Umsetzung ein, und dasselbe lässt sich für andere Amide, auch Harnstoff, voraussehen.

Aus den vorstehenden Versuchen geht hervor, dass Henry in der That durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Oxamethan reichliche Mengen von Aethylcyanocarbonat erhalten hat, aber gemengt mit Phosphorverbindungen, von denen der Aether sich allerdings nur äusserst schwierig trennen lässt, während erst in der Gewinnung der beschriebenen Zwischenprodukte eine Darstellungsweise für denselben liegt. Irrthümlich ist indess die Angabe (l. c.), dass der Cyankohlensäureäther in Verbindung mit PCl_3 beim directen Destilliren des Reactionsprodukts zwischen PCl_5 und Oxamethan erhalten wird. That man letzteres, so destillirt allerdings, wie Henry auch angiebt und worauf er leicht begreiflicher Weise seine Schlüsse gründet, ein ansehnlicher Theil der Flüssigkeit schon unter 100° über. Dieses Destillat enthält aber doch kein PCl_3 . Rectificirt man nämlich die unter 100° übergegangene Flüssigkeit noch einmal, so gehen kaum noch wenige Tropfen unter 100° über. Dieser Umstand findet darin seine Erklärung, dass beim Erhitzen des ursprünglichen Produkts der darin enthaltene Bichlorglycocolläther unter stürmischer Salzsäureentwicklung sich zersetzt, und letztere veranlasst, dass ein Theil der Flüssigkeit unter ihrem eigentlichen Siedepunkt mit übergerissen wird. Von Phosphorverbindungen entsteht bei der ganzen Reaction überwiegend (cf. unten) nur POCl_3 , ausserdem wurde von mir das Auftreten ge-

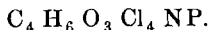
riger Mengen freien Chlors constatirt. PCl_3 war jedenfalls nur in nicht deutlich nachweisbaren Mengen entstanden.

Wie ich später zeigen werde, scheinen gewöhnliche Säureamide, in denen der NH_2 -Rest als solcher enthalten ist, mit Phosphorpentachlorid behandelt, vorzugsweise gern phosphorhaltige Produkte zu bilden. Das Oxamethan macht davon keine Ausnahme. Wenn auch, wie das Vorhergehende zeigt, bei der entsprechenden Reaction eine Menge Oxamethanchlorid gebildet wird, welche an Gewicht ungefähr dem angewendeten Oxamethan gleichkommt, so ist es mir doch auch gelungen, daneben noch ein sehr wohl charakterisirtes, phosphorhaltiges Produkt zu isoliren.

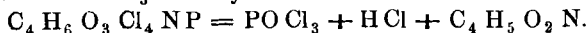
Wenn man den Dichlorglycocolläther mit Petroleumäther ausgefällt und durch Waschen damit von anhaftenden Phosphorverbindungen befreit hat, so scheiden sich beim langsamen Verdunsten des Petroleumäthers dicke, oft mehr als zolllange, durchsichtige Prismen ab.

Die Krystalle sind phosphorhaltig, sie schmelzen bei $128\text{--}130^\circ$, sie lösen sich langsam in kaltem Wasser und in Säuren, sehr leicht in fixen Alkalien und in Ammoniak (in letzterem ohne Abscheidung von oxaminsaurem Salz), leicht in Aether, Benzol, Chloroform; letzteres eignet sich am besten zur Reinigung der ursprünglich erhaltenen Substanz durch Krystallisation. In Petroleumäther sind die phosphorhaltigen Krystalle sehr schwierig löslich; sie können also nicht gleichzeitig mit dem Oxamethanchlorid gebildet sein, sonst wären sie durch Petroleumäther gleich anfangs mit dem Amidchlorid ausgefällt worden: sie müssen ihre Entstehung einer secundären Reaction verdanken. Letztere wird, wie besondere Versuche gezeigt haben, eingeleitet durch vorhandene Feuchtigkeit. Schliesst man von der Flüssigkeit, in der die phosphorhaltigen Krystalle sich bilden sollen, sorgsam den Zutritt feuchter Luft ab, so entstehen sie nicht; ihr Erscheinen kann aber schnell hervorgerufen werden, wenn zu dem Petroleumäther, Phosphoroxychlorid und Oxamethanamidchlorid enthaltenden Filtrat nur ein einziger Tropfen Wasser gesetzt wird: es scheiden sich dann sehr schön ausgebildete Krystalle in verhältnissmässig reichlicher Menge ab.

Die Analyse erschliesst für diese Verbindung die Formel



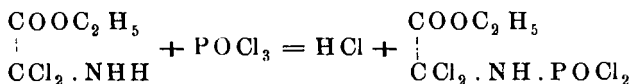
Auf ihren Schmelzpunkt erhitzt und dann abgekühlt erstarrt sie wieder zu einer schönen, strahligen Krystallmasse. Bei stärkerem Erhitzen entweicht Salzsäure und es destillirt eine Flüssigkeit, die sich wie ein Gemenge von POCl_3 und Cyankohlensäureäther verhält.



Als eine blosse Doppelverbindung von Phosphoroxychlorid mit organischer Substanz diese Verbindung aufzufassen ist unzulässig. Löst man sie nämlich in Wasser, so wird zwar alsbald HCl , nicht

aber Phosphorsäure in Freiheit gesetzt: die Substanz giebt ohne weiteres keine Reaction auf Phosphor; letztere lässt sich nur durch vollständige Zerstörung des Körpers oder durch Digestion der wässrigen Lösung mit Salpetersäure oder salpetersaurem Silber erzielen. Jedenfalls befindet sich also der Phosphor in fester Bindung.

Die Constitution der Verbindung lässt sich nun wohl in Rücksicht auf ihre Entstehung und ihr Verhalten am besten so deuten, dass man annimmt, in der gleichzeitig in Petroleumäther gelösten, Oxamethanamidchlorid und POCl_3 enthaltenden Flüssigkeit wirkten die letzten beiden Körper bei Gegenwart von Feuchtigkeit in folgender Weise auf einander ein:



Ein so constituirter Körper würde gerade beim Zersetzen mit Wasser zunächst eine organische Phosphaminsäure und nicht freie Phosphorsäure liefern müssen.

Auf Anilin wirkt das Phosphaminsäurechlorid beim schwachen Erwärmen überaus heftig ein. Das Produkt erstarrt zu einer gelben Masse, die sich in heissem Wasser schwer löst und aus diesem Lösungsmittel amorph ausfällt, indess leicht sublimirt und dann in weissen Krystallnadelchen erhalten werden kann. Diese Substanz ähnelt in ihrem Verhalten sehr derjenigen, welche durch Einwirkung von Anilin auf Oxamethanamidchlorid entsteht.

Acetamid und Phosphorpentachlorid.

Henke¹⁾ giebt an, „Phosphorpentachlorid wirke so energisch auf Acetamid ein, dass man zur Mässigung der Reaction Sand binzufügen müsse; beim Erhitzen destillire eine roth gefärbte Flüssigkeit über, welche aus einer Verbindung von Acetonitril mit Phosphortrichlorid bestehe“.

Henke hat zu seinen Versuchen unzweifelhaft sehr unreiner Materialien sich bedient. Trocknes Acetamid und Phosphorpentachlorid wirken in der Kälte so gut wie gar nicht auf einander ein. An den Berührungsstellen beider Verbindungen bildet sich ein weisser Körper, der von PCl_5 in der Kälte nicht angegriffen wird und sich als schützende Hülle um das noch unveränderte Acetamid legt. Mischt man Acetamid und PCl_5 , beide in Chloroform gelöst, mit einander, so findet auch hier unter heftigem Aufkochen der Flüssigkeit sofort die Ausscheidung eines weissen Salzes, im wesentlichen aus salzsaurem Acetamid bestehend, statt. — Aus diesem Verhalten erhellt schon, dass die Reaction zwischen Phosphorpentachlorid und Acetamid nicht ganz einfach verläuft.

¹⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. 106, p. 273.

Erhitzt man das Gemenge von PCl_5 und Acetamid andauernd bei aufsteigendem Kühler, so resultirt schliesslich eine fast farblose Flüssigkeit, in der nur wenig von einer harzartigen, phosphorhaltigen Materie schwimmt; das wasserhelle Destillat siedet und verhält sich wie ein Gemenge von CH_3CN , PCl_3 , POCl_3 . Im Rückstand bleibt in ziemlicher Menge eine zähe, bräunlich gefärbte Masse. — Ob im Destillat wirklich eine chemische Verbindung von Acetonitril mit Phosphortrichlorid sich befindet, erscheint zweifelhaft, dagegen spricht, dass die Dampfdichte desselben, wie schon Henke fand, auf ein Gemenge deutet und ferner der Umstand, dass PCl_3 sich mit Nitrilen ohne merkliche Temperaturerhöhung mischt, und dass z. B. ein Gemisch gleicher Moleküle Benzonnitril und PCl_3 beim Destilliren den Charakter eines Gemenges zeigt.

Nach alledem erschien das Acetamid für eine schnelle Entscheidung der Fragen, um welche es sich augenblicklich handelt, nicht sonderlich geeignet. Sehr auffallen musste bei der Reaction das Auftreten von Phosphortrichlorid überhaupt. Versuche, welche auf die Bildung dieses Produkts ein Licht zu werfen geeignet erscheinen, sind im Gange.

Trichloracetamid und Phosphorpentachlorid.

Da, wie der vorstehende Versuch zeigt, bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Säureamid Phosphortrichlorid auftreten kann, und die Möglichkeit nicht zu verkennen ist, das unter Umständen PCl_5 auch bei niederer Temperatur wie PCl_3 und Cl_2 wirkt, so schien es mir zweckmässig zu der Reaction eine Substanz zu wählen, bei der alles freie Chlor, welches bei der Einwirkung des Phosphorpentachlorid gebildet werden kann, frei werden musste und nicht etwa durch substituierende Wirkung sich der Beobachtung entziehen konnte. Das Trichloracetamid war für diese Versuche eine sehr geeignete Verbindung. Es wurde aus Trichloressigäther mit wässrigem Ammoniak gewonnen und zeigte einen constanten Siedepunkt bei 239° .

1 Mol. Trichloracetamid und 1 Mol. Phosphorpentachlorid wirken beim Erwärmen lebhaft auf einander ein; es entweicht viel Salzsäure und dabei freies Chlor. Die Menge des freien Chlors erschien nicht unbedeutend, denn das zur Absorption der Salzsäure vorgelegte Wasser war deutlich grün gefärbt, zeigte auch in hohem Masse das Vermögen Indigo zu bleichen und Jod aus Jodkalium in Freiheit zu setzen. Dennoch erschien mir das Auftreten von freiem Chlor nicht genügend, um darauf Schlüsse zu bauen und es wurde zu einer möglichst annähernden quantitativen Bestimmung desselben geschritten. Es ergab sich, dass wenn 5 Gramm PCl_5 in Arbeit genommen wurden, bei der Reaction nur 0.01646 Grm. freies Chlor auftraten. 1 Molekül Chlor in Freiheit gesetzt, würde das Auftreten von etwa

1.7 Grm. verlangen, — woraus gefolgert werden musste, dass das freie Chlor lediglich einer secundären Reaction seine Entstehung verdanke.

Diese Anschauung wurde noch mehr durch die weitere Untersuchung der Reactionsprodukte unterstützt.

Nach der jemaligen Beendigung der Einwirkung erstarrte das vorher wasserhelle, flüssige Produkt zu einer compacten Krystallmasse, der nur Spuren flüssiger Phosphorverbindungen anhafteten, so dass ein kurzes Abwaschen der zerriebenen Substanz mit Petroleumäther genügte, letztere vollständig zu entfernen.

Die Analyse ergab für die gewonnene Verbindung die Formel C_2Cl_6ONP , für deren Entstehung folgende Reactionsphasen anzunehmen sein dürften:

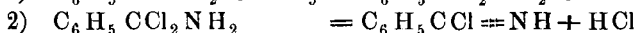
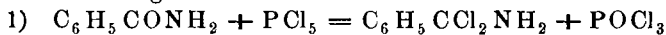
- 1) $CCl_3CONH_2 + PCl_5 = CCl_3CCl_2NH_2 + POCl_3$
Pentachloräthylamin
- 2) $CCl_3CCl_2NH_2 + POCl_3 = CCl_3CCl_2NH \cdot POCl_2 + HCl$
- 3) $CCl_3CCl_2NH \cdot POCl_2 = CCl_3CCl_2N \cdot POCl_2 + HCl$

Will man die Bezeichnung der Gruppe $POCl_2$ als Chlorphosphoryl acceptiren, so wird man den neuen Körper als Trichloracetimidchlorid-Chlorphosphoryl oder besser wohl als Tetrachloräthylidenimid-Chlorphosphoryl bezeichnen können. Die Eigenschaft der Verbindung stützen die Auffassung, welche ich von ihrer Constitution habe. Frisch dargestellt lässt sie sich ohne Zersetzung destilliren und zwar geht die Hauptmenge als eine bei 255—259° siedende Flüssigkeit über, welche in der Vorlage zu einer schneeweissen, blätterigen Krystallmasse erstarrt, deren Schmelzpunkt bei 70—80° gefunden wurde. Die Dämpfe der Substanz reizen die Schleimhäute, namentlich der Augen, in empfindlichster Weise. In Wasser oder Ammoniak gelöst, lässt sie keine Phosphorreaction hervortreten,

Durch nur kurzes Liegen unter dem Exsiccator wird die Verbindung schon verändert; selbst Umkrystallisiren aus möglichst wasserfreien Lösungsmitteln (Benzol, Chloroform, Petroleumäther), aus denen sie in Gestalt kleiner Nadeln herauskommt, wandelt sie in eine chlorärmere Substanz um, deren Schmelzpunkt etwa bei 150° liegt, auf deren vollständige Analyse aber vorläufig Verzicht geleistet wurde. Wird so veränderte Substanz destillirt, so erscheint auch der Siedepunkt stark herabgedrückt. Ein Theil geht schon unter 100° über und bleibt in der Vorlage fast vollständig flüssig, während der höher siedende nur noch theilweise erstarrt. Der unter 100° übergegangene, höchst stechend riechende Antheil mit Wasser gewaschen und rectificirt siedet bei 83—84°, ist also unzweifelhaft als Trichloracetnitril auszusprechen.

Benzamid und Phosphorpentachlorid.

Gerhardt giebt in einer lediglich in seinem Lehrbuch¹⁾ enthaltenen Notiz an, Phosphorpentachlorid und Benzamid wirkten in der Weise, dass zuerst Phosphoroxychlorid und ein Amidchlorid, dann unter Salzsäureabgabe ein Imidchlorid entstehe:



experimentelle Belege für diese Behauptung giebt er nirgends. Hencke²⁾ hat dann diesbezügliche Versuche angestellt, ist aber zu einem negativen Resultat gekommen: er erhielt bei jener Reaction immer nur Phosphoroxychlorid und Benzonitril.

Die von mir über das Oxamethan mitgetheilten Beobachtungen mussten mir natürlich die Angaben von Gerhardt als sehr wahrscheinlich erscheinen lassen, und ich habe deshalb die in Rede stehenden Versuche wiederholt.

Ganz reines, geschmolzenes und dann gepulvertes Benzamid mit fein zerriebenem Phosphorpentachlorid zusammen geschüttelt, wirken ganz ohne äussere Wärmezufuhr langsam und ohne erhebliche Temperaturerhöhung auf einander ein. Während der Einwirkung entweicht reichlich Salzsäure und die Salzsäureentwicklung hört nicht eher auf, als bis eine klare, durchsichtige Flüssigkeit entstanden ist. Aus dieser scheidet sich bei starker Abkühlung kein fester Körper aus; mit Wasser zersetzt sie sich und giebt nach Zerstörung des Phosphoroxychlorids nur Benzonitril: sie ist thatsächlich ein Gemenge von Phosphoroxychlorid und Benzonitril.

Anders, wenn man das Gemenge von Benzamid und Phosphorpentachlorid von vornherein bis zum ersten Verflüssigen der Masse schwach erwärmt und dann den Reaktionskolben schnell möglichst stark abkühlt. Es erstarrt sodann die ganze Substanz zu einem Krystallbrei von zarten, weissen Nadeln und die Salzsäureentwicklung hört auf. Ueberlässt man die fest gewordene Masse bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst, so beginnt alsbald die Entwicklung von neuem, und es resultirt die oben beschriebene Flüssigkeit. Dasselbe findet sogar statt, wenn auch sehr viel langsamer, wenn man das festgewordene Rohprodukt unmittelbar in Röhren einschliesst und diese mehrere Tage sich selbst überlässt.

Bringt man indess den Krystallbrei, sei es nach Zerschlagung des Gefässes oder durch Herausspülen mit Petroleumäther (indem sich aber viel löst) schnell auf eine poröse Platte, die man sofort unter einen Exsiccator mit Natronkalk stellt, so erhält man ziemlich trockene Nadeln, welche an der Luft beständig Salzsäure ausstossen, sich heftig

¹⁾ Gerhardt, Lehrbuch der org. Chemie; deutsche Ausgabe IV, S. 701.

²⁾ Ann. d. Chem. und Pharm. 106, S. 276.

mit Wasser zersetzen und mit salpetersaurem Silber sehr reichliche Mengen von Chlorsilber liefern. Es ist dies wohl ohne Frage das Produkt, welches Gerhardt unter Händen gehabt hat, (falls sich seine Betrachtungen für diesen Fall überhaupt auf eine experimentelle Grundlage stützen), aber es hat nicht die Zusammensetzung, welche er ihm zuschreibt, denn neben Chlor enthält die Verbindung auch erhebliche Mengen von Phosphor, welche nicht nur von mechanisch anhaftenden Phosphorverbindungen herrühren.

Uebereinstimmende Zahlen für diese Substanz zu gewinnen, deren Reindarstellung zum Zweck der Analyse in diesem Fall mit ganz besonderen Schwierigkeiten verknüpft ist, wollte mir bisher noch nicht gelingen, doch wird man mit ziemlicher Sicherheit annehmen dürfen, dass hier ein ähnliches, phosphorhaltiges Produkt vorliegt, wie ich solche für das Oxamethan und Trichloracetamid beschrieben habe.

Während durch das bisher von mir eingeschlagene Verfahren ein Amidchlorid des Benzamid's $C_6H_5 \cdot CCl_2NH_2$ noch nicht isolirt werden konnte, will es mich bedünken, als wenn Körper von entsprechender Zusammensetzung schon vor längerer Zeit, aber auf ganz anderem Wege dargestellt wären.

Man erinnert sich, dass Engler¹⁾ durch Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Nitrile Verbindungen von der Zusammensetzung $(CH_3CN + 2BrH)$; $(C_2H_5CN + 2BrH)$; $(C_6H_5 \cdot CN + 2BrH)$ u. s. w. erhielt, Körper, die in ihren Eigenschaften sehr den von mir aus dem Oxamethan u. s. w. durch PCl_5 dargestellten Chloriden (cf. auch die noch folgenden Abhandlungen) ähneln. Als besonders charakteristisch muss aber der Umstand erscheinen, dass die Verbindung $(C_6H_5 \cdot CN + 2BrH)$, mit Wasser zersetzt, Benzamid liefert; denn die Rückbildung der Säureamide aus den Amidchloriden und Imidchloriden durch Wasser ist gerade für letztere bezeichnend: ein Körper von der Formel $C_6H_5CBr_2 \cdot NH_2$ sollte eben ein solches Verhalten zeigen. Es gewinnt deshalb an Interesse die durch BrH-Addition an Nitrile entstehenden Körper näher zu untersuchen. Die Frage nach ihrer Constitution hoffe ich, wird durch den Versuch zu einer Entscheidung geführt werden können, ob sie mit Amiden, z. B. mit Anilin, Basen von der Reihe des Acedinamins oder ähnliche Körper liefern.

Ob endlich die Verbindungen, welche Gautier²⁾ durch Addition von Salzsäure zu Nitrilen erhielt, der Gruppe von Körpern zuzählen sind, welche ich unter dem Namen der Imidchloride begreife, ist zweifelhaft, da Gautier jene als sehr beständig gegen Wasser schildert.

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. 149. S. 307.

2) Ann. d. Chem. u. Pharm. 142. S. 290.

Der vorstehende Bericht soll die ersten Resultate einer weiteren Untersuchung geben, deren Ziel am Eingang angedeutet worden ist. Andere Säureamide, namentlich auch Säureamide zweibasischer Säuren werden augenblicklich nach der nämlichen Richtung untersucht. Das eben Mitgetheilte, in Verbindung mit dem in den nachstehenden Abhandlungen Enthaltenen, genügt aber vollständig, um als erwiesen hinzustellen,

dass Phosphorpentachlorid auf Säureamide nicht wie Phosphorsäureanhydrid unmittelbar wasserentziehend wirkt, sondern dass die Reaction unter Bildung von Amidchloriden oder Imidchloriden, beziehungsweise deren Phosphorylchloridverbindungen verläuft

und es ist unzweifelhaft, dass derartige Produkte bisher nur bei allen entsprechenden Reactionen meist übersehen worden sind, dass sie jetzt aber mit Leichtigkeit sich werden finden lassen.

87. G. Angelbis: Ueberführung des Cyankohlensäureäthers in Glycocoll.

(Mitgeth. von O. Wallach aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. O. Wallach.)

In seiner Abhandlung über den Cyankohlensäureäther giebt Weddige¹⁾ an, dass es ihm nicht gelungen sei, denselben durch Behandlung mit Zink und Salzsäure zu reduciren, sondern dass der Aether dabei in Oxalsäure übergeführt wurde.

Da es immerhin von Wichtigkeit erschien, das Glycocoll in reichlicherer Menge und mit weniger Mühe herstellen zu können, als es die bisher üblichen Methoden erlauben, so veranlasste ich Hrn. Angelbis, sich nach der oben von mir angegebenen Methode Cyankohlensäureäther in einiger Menge zu verschaffen und diesen mit Zink und Salzsäure zu reduciren. Dabei musste es natürlich vermieden werden, den Aether mit überschüssiger Salzsäure in Berührung zu lassen und darum wurde so verfahren, dass eine alkoholische Lösung von Cyankohlensäureäther auf Zink gegossen und dann durch Hinzufügen von jedesmal nur geringen Mengen concentrirter Salzsäure eine schwache Wasserstoffentwicklung in Gang gehalten wurde.

Nach wenigen Tagen wurde die Operation unterbrochen und es ergab sich, dass auf diese Weise so erhebliche Mengen an reinem Glycocoll gebildet worden waren, dass der Cyankohlensäureäther sehr wohl als Darstellungsmaterial für jene Verbindung gelten kann.

¹⁾ Journ. für pr. Chem. 1874, 208.