

### 88. H. Klinger: Ueber Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Phenylloxaminsäureaethyläther.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Vorgetragen in d. Sitzung v. Hrn. O. Wallach.)

Aethylirtes oder methylirtes Oxamid giebt, auf geeignete Weise mit Phosphorsuperchlorid behandelt, das salzsaure Salz einer sauerstofffreien Base<sup>1)</sup>. Zweck meiner Versuche ist, den Verlauf der Reaction, namentlich auch in Rücksicht auf die Bildung von Basen, kennen zu lernen, wenn, wie beim Oxamethan, dem Monamid einer zwei-basischen Säure, nur die Hälfte des Oxalsäurecomplexes der Einwirkung von Phosphorpentachlorid ausgesetzt ist, gleichzeitig aber an Stickstoff gebundener Wasserstoff einmal durch Radicale der Fettsäurereihe, das andere Mal durch Phenylreste vertreten wird.

Der leichten Zugänglichkeit wegen wurden zuerst Aether phenylirter Oxaminsäuren zu Versuchsobjecten gewählt.

Phenylloxaminsäureaethyläther  $\begin{matrix} \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{CONH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$  wird auf

dieselbe Weise gewonnen wie die entsprechende Naphtalinverbindung von Ballo<sup>2)</sup>. Anilin und Oxalsäureaethyläther (gleiche Mol.) werden erhitzt, bis nach dem Erkalten die Flüssigkeit vollständig erstarrt. Die weisse, krystallinische Reactionsmasse ist ein Gemenge von Oxanilid und phenylirtem Oxamethan. Von warmem Alkohol wird nur der Aether gelöst und durch nochmaliges Umkrystallisiren aus demselben Lösungsmittel rein erhalten. Die Ausbeute beträgt 70—80 pCt. der theoretischen.

Der Aether bildet grosse, farblose Tafeln und Prismen, bei 66° schmelzend, in Aether, Alkohol, Benzol leicht, in heissem Wasser schwer, in kaltem nicht löslich. Aus Wasser krystallisirt er in verfilzten, feinen, weissen Nadeln, welche bei 64.05 bis 65° schmelzen. Dieser Körper scheint auch schon von Henry<sup>3)</sup> durch Einwirkung von Anilin auf Aethylxyoxalychlorid erhalten worden zu sein.

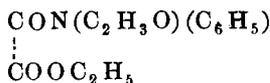
Alkalien führen den Aether (Oxanilaethan nach der Bezeichnung von Gerhardt und Laurent<sup>4)</sup>) in Salze der Phenylloxaminsäure, Ammoniak in Monophenylloxamid über. Mit Chloracetyl verbindet er sich unter Abspaltung von Salzsäure zu Phenylacetylloxaminsäureäther

<sup>1)</sup> Cf. O. Wallach, diese Ber. VII, S. 326 u. O. Wallach u. A. Boehringer, ebend. S. 902.

<sup>2)</sup> Diese Ber. VI, S. 247.

<sup>3)</sup> Diese Ber. IV, S. 600.

<sup>4)</sup> Ann. Chem. Pharm. 68. 18.



farblose Tafeln oder dicke, weisse Prismen bei 66—67° schmelzend.

Brom wirkt substituierend auf den Phenylrest des Oxanilaethans; der Körper  $\text{CONH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$  bildet glänzend weisse Blättchen und flache Nadeln, Schmelzpunkt 154—156°, und lieferte beim Verseifen bei 61—62° schmelzendes Bromanilin.

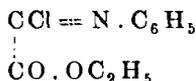
Phenylloxaminsäureäther und Phosphorpentachlorid wirken bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam aufeinander ein; unter schwacher Erwärmung verflüssigt sich ca.  $\frac{1}{4}$  Stunde nach Mischung der Substanzen ein Theil des Gemenges; die noch festen Partikeln werden durch ihre verschiedenen specifischen Gewichte gegenseitiger Einwirkung entzogen. Die Reaction, bei welcher ein Entweichen von Salzsäure nicht beobachtet wurde, muss durch Erwärmen weiter geführt werden; von der Dauer dieser Erwärmung und von der dabei erreichten Temperatur ist die Zusammensetzung des resultirenden Körpers wesentlich abhängig.

Erwärmt man nicht über 70° und nur bis Phenylloxaminsäureäther und Phosphorpentachlorid vollständig verflüssigt sind, so erstarrt nach dem Erkalten die braungelbe Flüssigkeit zu einem Brei schwach gelbgefärbter, durchsichtiger Krystallnadeln. Phosphoroxchlorid kann von denselben durch Decantation und wiederholtes Waschen mit Petroleumäther fast vollständig getrennt werden. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Petroleumäther erhält man die Nadeln farblos. Sie schmelzen bei 71°; die Analysen führen zu der Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{NO}_2$ . Die analytischen Zahlen stimmen allerdings nicht genau, aber doch sehr annähernd mit den von der Theorie geforderten überein; das in folgendem beschriebene Verhalten des Körpers erklärt diese Differenzen zur Genüge.

Der neue Körper, Phenylamidodichloressigsäureäther,  $\text{CCl}_2\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  ist ziemlich unbeständig; an feuchter Luft geht er  $\text{COOC}_2\text{H}_5$  unter Salzsäureabspaltung in Phenylloxamaethan zurück; heisses Wasser veranlasst unter lebhafter Einwirkung dieselbe Oxydation. Durch Alkalien und wässriges Ammoniak wird er demzufolge in dieselben Verbindungen wie Phenylloxamaethan übergeführt. Doch scheint hierbei eine theilweise tiefere Zersetzung stattzufinden: heftiger Isotriilgeruch tritt auf und beim Kochen mit wässrigem Ammoniak entweicht Kohlenoxyd.

Längere Zeit auf 80—90° erwärmt oder bei kurzem Erhitzen auf

110° geht das Dichlorid unter Austritt von Salzsäure in einen Körper folgender Formel über:



Dieselbe Verbindung entsteht, wenn das Gemenge von Phenyl-oxaminsäureäther und Phosphorpentachlorid auf Temperaturen über 80° erwärmt wird, z. B. wenn man das entstandene Phosphoroxychlorid im Vacuum abdestillirt. Es entweicht Salzsäure; der Destillationsrückstand liefert beim Umkrystallisiren aus Petroleumäther bei 91° schmelzende, farblose Nadeln obiger Constitution. Gegen Wasser und Alkalien verhält sich das Monochlorid wie das Dichlorid; mit überschüssigem Anilin behandelt liefert es auch dasselbe Anilid: gelbgrüne, bei 134—136° schmelzende Flitter, welche durch Kochen mit verdünntem Alkohol in Oxanilid übergeführt werden.

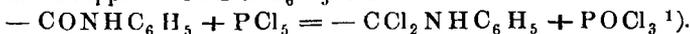
Die Bildungsweise lässt über die Constitution dieses Anilids in Zweifel; ebenso die Analyse, da Substanzen der Formeln



fast dieselbe procentische Zusammensetzung haben. Die Menge des bei Zersetzung mit Wasser entstandenen Anilins wird zwischen diesen Constitutionsformeln, von denen die letztere grössere Wahrscheinlichkeit für sich hat, entscheiden.

Beim Erhitzen auf 120—150° zersetzen sich die Chloride rasch unter Entwicklung von Kohlenoxyd, Salzsäure, Chloraethyl und wenig Kohlensäure. Dieselbe Zersetzung findet statt bei längerem Erhitzen auf 90—100°. Die rückbleibenden, krystallinischen Körper sind noch nicht weiter untersucht worden.

Phosphorpentachlorid wirkt demnach folgender Gleichung gemäss auf die Gruppe —CONHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> ein



Der Eintritt der Phenylgruppe in den Complex —CONH<sub>2</sub> scheint die Bildung von Basen bei den dem Oxamaethan entsprechend constituirten Verbindungen zu verhindern.

Ueber Einwirkung von PCl<sub>5</sub> auf Tolyloxaminsäureäther (66—67° Schmelzp.) und auf Xylyloxaminsäureäther erlaube ich mir später zu berichten.

<sup>1)</sup> POCl<sub>3</sub> vom Schmelzp. 108—110° wurde in theoretischer Menge erhalten.