

89. O. Wallach und Meinh. Hoffmann: Ueber die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf substituirte Amide einbasischer Säuren.

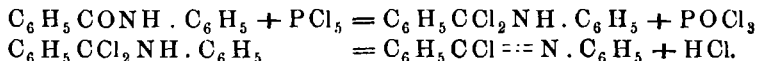
(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

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

Während durch die vorstehenden Untersuchungen ein ungefährer Einblick in die Wirkungsweise des Phosphorpentachlorids gegenüber gewöhnlichen Säureamiden gewonnen wurde, war es gleichzeitig wichtig den Verlauf jener Reactionen bei Amiden einbasischer organischer Säuren auch in den Fällen zu studiren, in denen an Stickstoff gebundene Wasserstoffatome der Amide durch Radicale möglichst einfacher Art vertreten sind, d. h. bei Verbindung von der allgemeinen Formel $R \cdot \text{CONHR}'$; es waren also Versuche, welche von dem Einen von uns schon vor einiger Zeit¹⁾ angezeigt waren, weiterzuführen.

Auch nach dieser Richtung hin lagen schon Arbeiten vor, von denen in erster Linie eine Abhandlung Gerhardt's²⁾ über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Benzanilid unser Interesse in Anspruch nahm, weil Gerhardt in diesem Fall ein Zwischenprodukt erhalten haben will, dessen Existenz zur Klärung der Sachlage wesentlich beitragen musste. Wir haben nicht gezögert diese Versuche zu wiederholen und wenn dieser Theil unserer Arbeit Gerhardt's Angaben in einem Punkt — was die Bildung eines Chlorids betrifft — nur bestätigen kann, so erweitert und berichtigt er dieselben auch in so wesentlichen Beziehungen, dass wir unsere Resultate hier kurz glauben mittheilen zu sollen.

Phosphorpentachlorid wirkt auf Benzanilid schon bei schwachem Erwärmen unter Salzsäureabspaltung und Bildung von Phosphoroxychlorid ein. Destillirt man im Vacuum letzteres möglichst ab, so hinterbleibt beim Erkalten eine feste, weisse, krystallinische Masse zurück, welche schon aus fast reinem Benzanilidchlorid besteht, das seine Entstehung folgendem Vorgang verdankt:



Dieses Imidchlorid des Benzanilids ist von überraschender Beständigkeit und man erreicht bei seiner Analyse scharf stimmende Zahlen. Es lässt sich ohne Zersetzung destilliren (Siedepunkt gegen 310^0) und schmilzt bei $39-40^0$. Aus trocknen Lösungsmitteln kann es unverändert umkrystallisirt werden und wird dann, namentlich aus Petroleumäther oder Benzollösung, in grossen, prachtvollen,

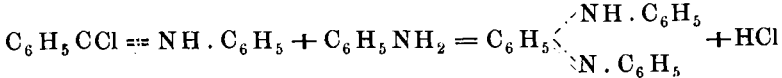
¹⁾ Diese Berichte VII, 330.

²⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. 108, S. 217.

durchsichtigen Blättern erhalten. Wasser oder Alkohol damit in Berührung gebracht regeneriren Benzanilid, ebenso wirkt schon der Einfluss feuchter Luft.

Wir sind noch damit beschäftigt diesen interessanten Körper in Bezug auf sein Vermögen Chlor auszutauschen näher zu untersuchen.

Bis jetzt haben wir durch Einwirkung von Anilin, wie Gerhardt, ein Anilid gewonnen¹⁾ von der Zusammensetzung $C_{19}H_{16}N_2$, welches seine Entstehung folgender Gleichung verdankt:



Diese Base bildet kleine, bei 144^0 schmelzende Nadelchen. Sie ist sehr zersetzlich, wird an der Luft gelb und zerfällt schon beim Erhitzen mit Alkohol, wie das Chlorid selbst, unter Bildung von Benzanilid.

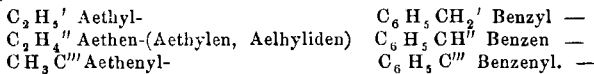
Besonders beachtenswerth ist die Constitution dieses Körpers. Der erste Blick zeigt, dass er in die Reihe des Strecker'schen Acediamin's gehört und mithin auch als ein Glied der Reihe von Basen zu betrachten ist, mit denen A. W. Hofmann die Wissenschaft bereichert hat: er ist, worauf auch schon Hofmann aufmerksam gemacht hat, identisch mit dem Benzylidiphenyldiamin²⁾.

Nachdem von uns die Existenz der Imidchloride ausser Zweifel gesetzt worden ist, liegt daher der Versuch nahe, die ganze Reihe der interessantén Hofmann'schen Basen auf einem analogen Wege zu gewinnen³⁾.

¹⁾ Die merkwürdige Bildung von Salicylsäure aus dem Anilid, von welcher Gerhardt (l. c.) spricht, haben wir bisher nicht beobachten können, obgleich wir die Versuchsbedingungen nach möglichst vielen Richtungen variirt haben.

²⁾ Zeitschr. f. Chem. 1866, S. 165.

³⁾ Da die Säureamide nach den vorstehenden Untersuchungen unzweifelhaft als Ausgangspunkt für die Darstellung einer sehr grossen Reihe homologer Basen gelten können, dürfte sich für diese Körper der Bequemlichkeit wegen eine einfache Nomenclatur empfehlen, ich schliesse mich für eine solche natürlich den sehr zweckmässigen Vorschlägen von A. W. Hofmann (l. c.) an, welche man wie das Folgende zeigt, vielleicht auch vortheilhaft auf einige aromatische Reste ausdehnen kann:

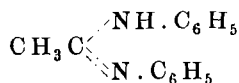


Die Bezeichnung jener Basen als Diamine erscheint nicht ganz gerechtfertigt; als

Diamin bezeichnet man bislang Körper der Formel $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ | \\ \text{R} \\ | \\ \text{NH}_2 \end{array}$, während hier Verbindungen von der allgemeinen Formel $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{R} \\ \diagdown \\ \text{NH} \end{array}$ vorliegen, die also einen Amid- und

einen Imid-Rest enthalten. Vielleicht erweist es sich als practisch solche Körper Amidimide oder kürzer Amimide zu nennen; es würde dann z. B. das Acediamin (Aethenyldiamin nach A. W. Hofmann) als Aethenylamidid zu bezeichnen sein. W.

Nun hat der Eine von uns schon vor einiger Zeit angekündigt¹⁾, dass er Phosphorpentachlorid auf Acetanilid habe einwirken lassen. Auf diese Weise war, schon zur Zeit jener Ankündigung, mit Leichtigkeit eine krystallisirte Base erhalten worden, deren nähere Untersuchung damals noch nicht in Angriff genommen war. Nach kurzer Frist hat dann Lippmann²⁾, ohne der Richtung jener Versuche Erwähnung zu gönnen, gezeigt, dass die auf jene Weise entstehende Base Aethenyldiphenyldiamin sei, jene Hofmann'sche Base der Biedermann³⁾ mit Recht die Formel



vindicirt.

Wir gehen für heut, um den Raum dieser Blätter nicht zu sehr in Anspruch zu nehmen, absichtlich nicht näher darauf ein, durch welchen Mechanismus wir uns durch Einwirkung von PCl_5 auf Acetanilid jene Base direct entstanden denken. Nach dem Vorhergehenden leuchtet es aber ein, dass, falls PCl_5 und Acetanilid, wie das Benzanilid, ein Imidchlorid liefert, dieses mit Anilin behandelt in das Aethenyldiphenyldiamin sich muss überführen lassen. Wir theilen kurz mit, dass unter besonderen Vorsichtsmaassregeln aus Acetanilid durch Einwirkung von PCl_5 ein in schönen, durchsichtigen Nadeln krystallisirender Körper erhalten wird, welchen wir für das Acetanilidimidchlorid mit Sicherheit halten, wengleich alle unsere Bemühungen eine gute Analyse von dem Körper zu erzielen an der Zersetzlichkeit desselben (in Berührung mit der Luft wird er schnell blutroth) bisher gescheitert sind.

Fast unerwartet günstige Resultate haben wir in einer anderen Reihe von Amidn einbasischer Säuren erreicht, z. B. durch Einwirkung von PCl_5 auf Aethylacetamid $\text{CH}_3\text{CONH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. In diesem Fall entsteht eine flüssige, starke Base, welche nur im Vacuum destillirbar ist, in reichlicher Menge. Wir ziehen es vor unsere diesbezüglichen Versuche später in abgerundeter Form zu veröffentlichen.

Das Vorstehende von uns zur Entscheidung der Frage, wie Phosphorpentachlorid auf substituirte Amide einbasischer Säuren wirkt, herbeigeschaffte Material findet eine sehr willkommene Bereicherung und Ergänzung durch eine Arbeit⁴⁾ „über die Einwirkung von PCl_5

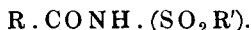
¹⁾ Diese Ber. VII, 330.

²⁾ Ebend. S. 541.

³⁾ Ebend. S. 540.

⁴⁾ Diese Berichte V, S. 137.

auf einige Aciamine“, welche wir A Wolkow verdanken. Wie aus ihrer Betrachtung (l. c.) S. 143 hervorgeht, fasst aber Frl. A. Wolkow die Natur der von ihr dargestellten Körper fälschlich auf. Durch Einwirkung von Säurechloriden auf Sulfosäureamide wurden von ihr „Aciamine“ dargestellt, Körper, welche zweifellos als Säureamide aufgefasst werden können, in denen ein an N gebundenes Wasserstoffatom vertreten ist durch einen Sulfosäurerest. Die allgemeine Formel jener Verbindungen wird also nach dieser Betrachtungsweise, wenn man unter R und R' einen beliebigen einwerthigen Kohlenwasserstoffrest versteht:



Wirkt aber auf einen Körper solcher Constitution Phosphorpentachlorid ein, so wird die Reaction genau so verlaufen, wie das für andere substituirte Säureamide nun als feststehend gelten kann, es wird sich nach der Gleichung:

$R \cdot CO \cdot NH(SO_2 R') + PCl_5 = R \cdot CCl_2 \cdot NH(SO_2 R') + POCl_3$, ein Amidchlorid bilden und dies wird dann unter Salzsäureabspaltung in das Imidchlorid $R \cdot CCl_2 = N(SO_2 R')$ übergehen — und thatsächlich gelangt A. Wolkow zu einem solchen Resultat: die von ihr beschriebenen Chloride sind nichts als Imidchloride von Säureamiden. Mit dieser Erkenntniss werden aber die theoretischen Betrachtungen vollständig hinfällig, welche l. c. gemacht werden. Die Analogie mit der Bildung der Chloride einbasischer Säuren, welche A. Wolkow durch das Schema



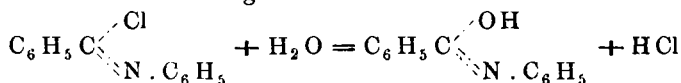
ausdrücken will, ist thatsächlich nicht vorhanden.

Noch weniger haltbar ist ferner die Ansicht „dass die beschriebenen Chlorüre alle Eigenschaften der normalen Säurechloride besitzen und sich mit Wasser nach dem Schema



zersetzen.“

Wäre das richtig, so müsste z. B. das Benzanilidchlorid sich mit Wasser nach der Gleichung

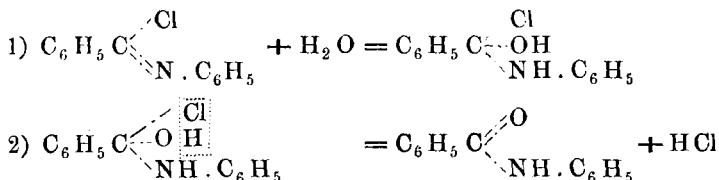


zerlegen, und da das Zersetzungsprodukt Benzanilid ist, so würde hieraus folgen, dass den Säureamiden (resp. Aciamiden) nicht die

allgemein gebräuchliche Formel, sondern die Formel $R \cdot C \begin{array}{c} \diagup OH \\ \diagdown NH \end{array}$

zukäme — eine Annahme zu der gewiss kein Grund vorhanden ist. Die Frage nun, wie der Umstand erklärt werden muss, dass die Imidchloride mit H_2O wieder Säureamide regeneriren, ist allerdings

bislang nicht ganz leicht zu beantworten. Die den Thatsachen am besten Rechnung tragende Anschauung ist vielleicht die, dass zunächst Wasser addirt, dann HCl abgespalten wird, nach einem Vorgang, der sich für das Benzanilid, als Beispiel, folgendermassen gestalten würde:



90. O. Wallach und Th. Huth: Einwirkung von Phosphor- pentachlorid auf Amide der Sulfosäuren.

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

Gerhardt¹⁾ und Fittig²⁾ haben zuerst die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Sulfosäureamide und zwar auf Benzolsulfosäureamid studirt. Der von ihnen aufgestellten Meinung, dass bei jener Reaction ein Benzolsulfamidchlorür $\text{C}_6\text{H}_5\text{SONHCl}$ entstehe, trat aber später Wichelhaus³⁾ mit der Angabe entgegen, es bilde sich kein derartiger Körper, sondern ein Phosphamid $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NH} \cdot \text{PCl}_2$. Um für eine der beiden Angaben neue Thatsachen in die Waagschale zu werfen, wurde A. Wolkow⁴⁾ veranlasst, auf die von ihr dargestellten Aciamide u. a. auf Benzoylsulfobenzolamid Phosphorpentachlorid einwirken zu lassen. Für den vorgedachten Zweck konnte das von ihr gewählte Material aber nicht dienlich sein, denn, wie in der vorigen Abhandlung gezeigt wurde, fiel sie bei Anwendung desselben in die Reaction, welche Phosphorpentachlorid mit gewöhnlichen, substituirten Säureamiden geben muss, d. h. an C haftender O wurde von PCl_5 angegriffen und somit ist die Frage, ob PCl_5 auch in Sulfosäureamiden Sauerstoff gegen Chlor auszutauschen vermag, noch wenig und unsicher beantwortet. Die in den vorstehenden Abhandlungen niedergelegten Untersuchungen machten es uns nun wünschenswerth, den von Wichelhaus dargestellten Körper selbst unter Händen zu haben, da dessen Bildungsweise für die Interpretation der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Amide überhaupt von grosser Wichtigkeit erscheinen musste.

Wie wir nicht anders erwartet hatten, fanden wir bei Wieder-

¹⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. 108, S. 220.

²⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. 106, S. 277.

³⁾ Diese Ber. II, 502.

⁴⁾ Diese Ber. V, 140.