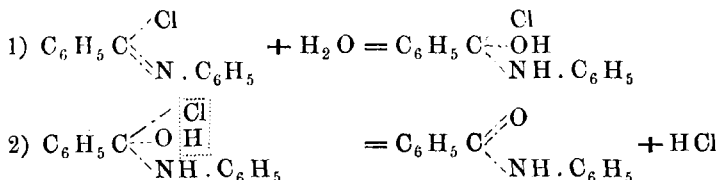


bislang nicht ganz leicht zu beantworten. Die den Thatsachen am besten Rechnung tragende Anschauung ist vielleicht die, dass zunächst Wasser addirt, dann HCl abgespalten wird, nach einem Vorgang, der sich für das Benzanilid, als Beispiel, folgendermassen gestalten würde:



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.

holung jenes Versuches die exacten Angaben von Wichelhaus, was die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Benzolsulfamid betrifft, vollständig bestätigt. Die Reaction zwischen beiden Körpern beginnt schon bei etwa 100° , ohne dass selbst beim Erhitzen bis 160° nur ein Tropfen flüssiger Produkte übergeht, wohl aber tritt freies Chlor auf. Das Reactionsprodukt erstarrt vollständig zu einer festen, äusserst hygroskopischen Masse; die aus Aether umkrystallisirte Substanz zeigte sehr annähernd den Chlorgehalt, welchen Wichelhaus angiebt.

Trotzdem nun erscheint es uns bedenklich, den Verlauf der Reaction durch die Gleichung

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NH}_2 + \text{PCl}_5 = \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NHPCl}_2 + \text{HCl} + \text{Cl}_2$$

auszudrücken, weil wir die Wahrscheinlichkeit, dass PCl_5 schon bei 100° ohne weiteres wie PCl_3 und freies Chlor wirke, ohne deutlichere Beweise nicht zugeben möchten, und wir stützen unsere Bedenken durch die folgenden Gründe.

Die bei der Reaction fortgehende Menge Chlor wurde quantitativ bestimmt; sie betrug 0.0135 Gr. auf 5 Gr. PCl_5 , ein Resultat, welches mit dem für das Trichloracetamid erhaltenen (siehe oben) auffallend übereinstimmt. War damit schon das Auftreten des freien Chlors als nicht zur Reaction gehörend sehr wahrscheinlich gemacht, so wurde diese Auffassung dadurch noch befestigt, dass 5 Gr. PCl_5 für sich auf $100\text{--}110^{\circ}$ während eines ungefähr gleichen Zeitraumes erwärmt schon etwa 0.0079 Gr. freies Chlor lieferten. Dazu kommt, dass das ursprüngliche, feste Reactionsprodukt ein so homogenes Aussehen zeigt, dass wir die Anwesenheit grösserer Mengen von Nebenprodukten (und solche müssten durch 1.7 Gr. Cl erzeugt werden) für wenig wahrscheinlich halten. Wir denken aber durch geeignete Versuche ermitteln zu können, ob wirklich Chlorsubstitutionsprodukte entstehen.

Ferner sollte unter der von Wichelhaus gemachten Voraussetzung PCl_3 direct auf Benzolsulfosäureamid einwirken. Wir fanden indess, dass Phosphortrichlorid damit bei 100° zwei Tage lang erhitzt gar keine Veränderung hervorbringt, bei Erhöhung der Temperatur auf 160° färbte sich die Masse braun, in der Röhre war beim Oeffnen geringer Druck; das vorhandene, in Benzol fast unlösliche Produkt war aber jedenfalls mit dem Wichelhaus'schen Körper nicht identisch.

Endlich haben wir, auf den Erfahrungen von der äusserst grossen Veränderlichkeit derartiger Körper fussend, das bei der Reaction enthaltene Rohprodukt nicht unkrystallisirt, sondern nur durch schnelles Waschen mit Petroleumäther von den etwa anhaftenden Phosphorverbindungen befreit und dann analysirt: in diesem Fall ergab sich ein um mehrere Procent höherer Chlorgehalt, als die Verbindung $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NHPCl}_2$ verlangt.

Um mehr Material zu den nöthigen Schlussfolgerungen in Be-

tract ziehen zu können, haben wir schliesslich Benzolsulfanilid $C_6H_5 \cdot SO_2NH \cdot C_6H_5$ dargestellt, mit Phosphorpentachlorid behandelt und constatirt, dass in diesem Fall eine reichliche Menge Phosphortrichlorid als Reactionsprodukt abdestillirt, während ein schwierig krystallisirender Körper im Rückstand bleibt. Diese sehr bemerkenswerthe Thatsache scheint uns auch einen Beleg dafür zu liefern, dass die Reaction zwischen Sulfosäureamiden und Phosphorpentachlorid nicht in so einfacher Weise, wie es die angeführte Gleichung ausdrückt, verläuft.

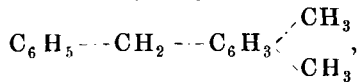
Weiter sind unsere Versuche nach dieser Richtung noch nicht gediehen und wir werden dieselben auch nicht eher fortsetzen, bis wir uns vergewissert haben, ob Hr. Wichelhaus nicht ähnliche Arbeiten selbst noch aufzunehmen beabsichtigt.

91. Th. Zincke: Ueber das Reductionsprodukt der Benzoylisophtalsäure.

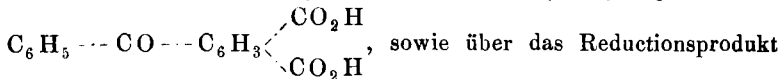
(Mittheilung aus dem chemischen Institute der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 11. März.)

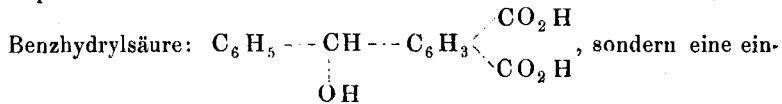
Auf der Naturforscherversammlung zu Leipzig habe ich in der chemischen Section über Benzylisoxylol:



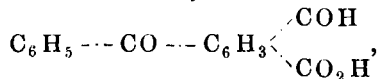
über die daraus durch Oxydation entstehende Benzoylisophtalsäure:



dieser letzteren Säure eine kurze Mittheilung gemacht¹⁾. Die durch Einwirkung von Wasserstoff (Zink und Salzsäure) aus der Benzoylisophtalsäure erhaltene Säure war nicht, wie ich erwartete, eine



basische Säure, welche der Formel: $C_{15}H_{10}O_4$ entsprach. Ich habe damals diese Säure für eine Aldehydsäure:



entstanden durch Ueberführung der einen CO_2H -Gruppe in die Aldehydgruppe, gehalten; mir schien eine derartige Wirkung des Wasserstoffs nicht gerade unwahrscheinlich, nur dass das CO ganz unver-

¹⁾ Diese Ber. V, 799.