

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

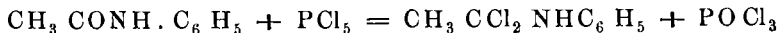
(Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 2. December.)

In einer früheren Abhandlung¹⁾ haben wir schon mitgetheilt, dass durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf substituirte Säureamide durch doppelten Austausch von Sauerstoff gegen Chlor eigenthümliche Chloride entstehen, deren wichtigste Repräsentanten wir zum Gegenstand der Untersuchung wählten. Während nun das Produkt, welches durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Benzanilid gebildet wird, sehr beständig ist und leicht rein erhalten werden konnte, bot die Untersuchung anderer Amide, wie z. B. des Acetanilids und Acetäthylamids nach derselben Richtung hin sehr grosse Schwierigkeiten dar, an deren Ueberwindung wir, wie das Folgende zeigen soll, seitdem gearbeitet haben.

Acetanilid und Phosphorpentachlorid.

Wie wir in unserer ersten Mittheilung über diesen Gegenstand schon erwähnten, gelingt es durch Einwirkung von fein zerriebenen Phosphorpentachlorid auf ganz reines und trockenes Acetanilid ein Acetanilidchlorid zu gewinnen und zwar am besten, wenn man die Reaction unter Durchschütteln beider Substanzen, aber mit möglichster Vermeidung von Erwärmung einleitet. Es entstand dann unter sehr geringer Salzsäureabspaltung eine hellgelbe, vollständig flüssige Masse, welche sich nach längerem Stehen in der Kälte ganz mit schönen Krystallnadeln — dem neuen Chlorid — durchsetzt. Durch Absaugen der äusserst unbeständigen Krystalle auf einer porösen Platte konnte ein Material gewonnen werden, aus dessen Studium mit Sicherheit hervorging, dass sich zuerst nach der Gleichung

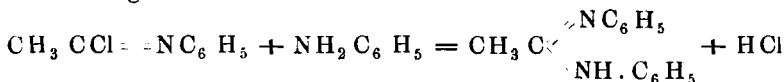


ein Amidchlorid gebildet habe, welches sehr schnell in das Imidchlorid $\text{CH}_3 \text{ CCl} \text{ : : N} \cdot \text{C}_6 \text{H}_5$ übergeht, von letzterem konnten auch stimmende Analysen erreicht werden; aber andere Beweise für die Existenz dieses letzteren Körpers waren noch wünschenswerth.

Um diese beizubringen haben wir auf das trockene Chlorid trockenes Anilin in geringem Ueberschuss einwirken lassen. Die Reaction ist sehr heftig und von bedeutender Temperaturerhöhung begleitet. Nach dem Erkalten wird die Masse steinhart und löst sich klar in Wasser auf. Aus der wässrigen Lösung fallen Alkalien eine Base als dicken, weissen Niederschlag. Wenige Mal aus heissem Alkohol umkrystallisirt ist dieselbe vollständig rein und bildet büschel-

¹⁾ Diese Berichte VIII, 313.

förmig gruppirte, lange, farblose Nadeln, welche bei 132° schmelzen. Der Schmelzpunkt sowohl als auch scharf stimmende Analysen zeigten, dass die in ganz glatter Art und quantitativer Menge entstandene Base Aethenyldiphenylamid sei, welches aus dem Chlorid nur auf folgende Weise entstanden sein kann.



Auch an ihren sonstigen Eigenschaften konnte die Aethenylbase leicht erkannt werden.

Unsere früher gemachte Voraussetzung¹⁾, dass man aus den Imidchloriden die ganze Reihe der von A. W. Hofmann zuerst entdeckten Basen müsse darstellen können, findet durch diesen Versuch also ihre vollständige Bestätigung.

Dennoch glaubten wir uns überzeugen zu müssen, dass in dem angewandten Chlorid nicht schon die erwähnte Base vorgebildet erhalten war. Zu dem Zweck haben wir einen Theil desselben Chlorids, welches zur Einwirkung des Anilin diente, mit Wasser in Berührung gebracht. Dabei findet eine lebhafte Zersetzung statt, es scheidet sich ein allmählich erstarrender Körper aus, der nach einmaligem Umkrystallisiren bei 113° schmilzt und sich auch sonst in jeder Beziehung wie Acetanilid verhält. In der von dem Acetanilid abfiltrirten Flüssigkeit, in welcher ursprünglich vorhandenes Aethenyldiphenylamid sich vorfinden müsste, sind gewöhnlich allerdings noch sehr geringe Mengen des salzsauren Salzes basischer Körper zu finden, deren Auftreten aus dem weiter unten Mitgetheilten seine Erklärung findet, das Hauptprodukt ist indess Acetanilid und es liegen bei der Zersetzung des Chlorids mit Wasser im wesentlichen dieselben Verhältnisse vor, welche für die Rückbildung von Benzanilid aus Benzanilidchlorid und Wasser schon früher von uns ausführlich erörtert sind.

Nachdem diese Versuche es ausser Zweifel gesetzt hatten, dass aus Acetanilid und PCl_5 in erwähnenswerther Menge zunächst nur Acetanilidchlorid gebildet wird, war es von Wichtigkeit, diese Thatsache mit der von uns und auch von Lippmann²⁾ gemachten Beobachtung in Einklang zu bringen, dass durch Einwirkung von PCl_5 auf Acetanilid bei etwas höherer Temperatur direct Aethenyldiphenylamin entstehen kann.

Zunächst müssen wir in Bezug auf diese Reaction der Angabe von Lippmann entgegnetreten, bei Einwirkung von 1 Mol. PCl_5 auf 1 Mol. Acetanilid werde nur die Hälfte des Phosphorpentachlorid aufgebraucht. Wir haben die Reaction unter den verschiedensten Bedingungen — in der Kälte und bei sofortiger Anwendung höherer

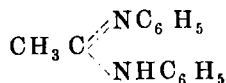
¹⁾ L. c. p. 314.

²⁾ Diese Berichte VII, 542.

Wärmegrade — ausgeführt, (natürlich wandten wir aber die Materialien in fein vertheiltem Zustand an) haben jedoch nie diese Beobachtung machen können; das Phosphorpentachlorid wurde immer vollständig aufgebraucht. Aufmerksamere Beobachtung kann es indess nicht entgehen, dass die Einwirkung in mehreren Phasen verläuft. Anfangs bildet sich eine durchsichtige, hellgelbe Flüssigkeit, dann bei weiterem Erwärmen findet lebhaftere Salzsäureabspaltung statt, die Flüssigkeit färbt sich mehr und mehr, und als Endprodukt resultirt ein dunkel rothbrauner, zäher Syrup. Destillirt man von diesem im Vacuum das gleichzeitig entstandene Phosphoroxychlorid ab, so hinterbleibt nach dem Erkalten eine harte, glasartig spröde Masse, welche sich in Wasser fast vollständig auflöst, und aus der mit Alkali eine Base in amorphem Zustande sich niederschlägt. Aus dieser kann erst durch sehr oft wiederholtes Lösen in Säure und Fällen mit Ammoniak richtig schmelzendes Aethenyldiphenyldiamin in sehr kleinen Mengen gewonnen werden.

Dass bei Anwendung von Anilin- oder Anilinsalzhaltigem Acetanilid diese Verbindung als Reactionsprodukt in einiger Menge entstehen kann, ist nach dem, was erst über die Einwirkung von Anilin auf Acetanilidchlorid gesagt wurde, vollständig verständlich und bedarf gar keiner weiteren Erklärung. Wir haben uns aber stets eines auf das sorgfältigste gereinigten Materials zu unseren Versuchen bedient und dass dann die Reaction, welcher die Base ihre Entstehung verdankt, keine einfache sein kann, leuchtet ein.

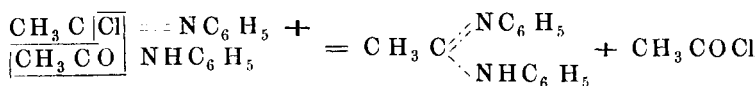
Die Bildung des Aethenyldiphenylamid



durch directe Zersetzung des Chlorids $\text{CH}_3 \text{CCl}::\text{NC}_6\text{H}_5$ ist überhaupt kaum denkbar. Wir hielten es indess doch für angezeigt, das Verhalten jenes Imidchlorid für sich zu studiren; zunächst nur zu dem Zweck, uns davon zu überzeugen, ob und auf welche Weise die Aethenylbase aus demselben entstehen könne, denn dass sie bei sorgfältigen Darstellungen im Chlorid selbst nicht schon enthalten ist, wurde oben gezeigt.

Auf Thonplatten im Exsiccator möglichst von den Mutterlaugen befreites Acetanilidchlorid wurde für sich der trocknen Destillation unterworfen. Es fand dabei augenscheinlich eine heftige Reaction statt und bei genügender Erhöhung der Temperatur ging in die Kühlröhre ein erstarrender, gelb gefärbter Körper über, welcher sich in Wasser löste. Ammoniak fällte aus der Lösung einen harzigen Niederschlag, aus dem durch vielfach wiederholtes Fällen auch Aethenyldiphenylamid, aber wieder nur in äusserst spärlichen Mengen gewonnen werden konnte.

Auch dieser Versuch verdeutlicht demnach, dass jene Verbindung nicht aus dem Acetanilidchlorid allein stammt; wohl aber ist in diesem Fall ihr Auftreten aus der gleichzeitigen Anwesenheit einer gewissen Menge von Acetanilid erklärbar, welche dem so schwer zu reinigenden und durch Feuchtigkeit so leicht zersetzlichen Chlorid sehr wohl beigemengt sein kann. Die Möglichkeit, dass aus einem Gemenge dieser beiden Verbindungen Aethenyldiphenylamid entsteht, zeigt uns die Gleichung:



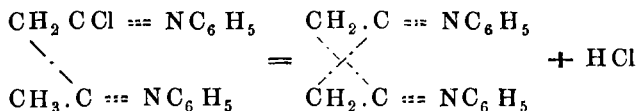
Um die Richtigkeit dieser Annahme zu prüfen, haben wir dem Acetanilidchlorid bei der Destillation etwa 1 Mol. Acetanilid zugesetzt. So erhielten wir auch thatsächlich eine namhaft grössere Ausbeute an der Aethenylbase und gleichzeitig war in der Vorlage etwas Acetylchlorid nachweisbar. Glatt verläuft die Reaction auch in diesem Fall keineswegs. Man darf aber doch wohl annehmen, dass bei der directen Bildung des Aethenyldiphenylamid aus Acetanilid und PCl_5 ein derartiger Vorgang stattfindet, zumal wenn man weniger als 1 Mol. PCl_5 auf 1 Mol. Acetanilid einwirken lässt. Daneben ist ferner die Annahme nicht ganz unstatthaft, dass ein kleiner Theil des Acetanilids durch die bei der Reaction auftretende HCl unter Anilinbildung verseift wird und letzteres dann als Veranlassung zur Bildung der Base mit vorhandenem Acetanilidchlorid giebt.

Nach den eben besprochenen Versuchen hatte nun die Frage: was entsteht beim Erhitzen des Acetanilidchlorid? an Interesse nur noch gewonnen.

Wir haben darum möglichst trockenes Acetanilidchlorid in einem vor dem Zutritt feuchter Luft geschützten Reagensrohr in einem Schwefelsäurebad erhitzt. Das Chlorid schmilzt noch unter 50° zu einer schwach gefärbten Flüssigkeit. Erhitzt man wenig höher, so beginnt eine schwache Salzsäureentwicklung; in diesem Moment haben wir durch schnelles Abkühlen den Körper einer weiteren Reaction entzogen. Der Inhalt des Rohrs war nun merklich verändert. Das Chlorid hatte sich zum grössten Theil in das salzsaure Salz einer Base verwandelt. Letzteres wurde in Wasser gelöst, von ausgeschiedenem Acetanilid abfiltrirt und das Filtrat alkalisch gemacht. Es fällt dann die neue Base zuerst in Oeltröpfchen aus, welche schnell krystallinisch erstarren. Aus Alkoholäther umkrystallisirt stellt diese Verbindung kleine, wasserhelle oder schwachgelb gefärbte, glasglänzende Prismen dar, welche bei $116-117^\circ$ unter Bräunung schmelzen.

Vollständige und gutstimmende Analysen der freien Base, sowie ihres Platinsalzes führten zu der Formel $\text{C}_{16} \text{H}_{15} \text{Cl N}_2$. Eine Base

$C_{16} H_{15} ClN = C_{16} H_{14} N_2 + HCl$
 oder wenn man sich aufgelöster Formeln bedienen will:

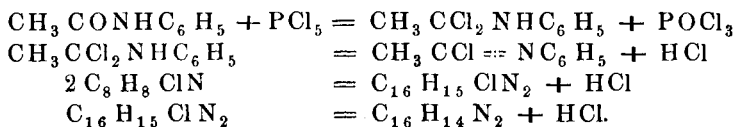


Die Analyse des Platinsalzes ergab im Mittel von dreizehn Bestimmungen 21 pCt. pt statt 22.4 pCt., welche die Formel



verlangt und C-, H-, Cl-Bestimmungen zeigten Abweichungen innerhalb ähnlicher Grenzen; es muss also eine Controlle dieser vorläufig wahrscheinlichsten Formel vorbehalten bleiben.

Eine Base von gedachter Zusammensetzung beansprucht natürlich ein ganz besonderes Interesse, denn man hätte in ihr den ersten Repräsentanten einer durch Wasserentziehung aus einem substituirten Säureamid entstandenen Verbindung und das letzte Glied einer Reihe von Körpern, welche man, von dem Acetanilid ausgehend, durch folgende scharf getrennt verfolgbare und für das Auge in äusserst eleganter Weise darstellbare Reactionen gewinnen kann:



Acetäthylamid ($CH_3 CONHC_2 H_5$) und Phosphorpentachlorid.

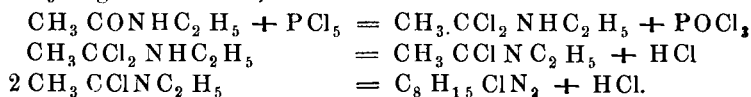
Das Acetäthylamid, welches zu den nachstehenden Versuchen in Verwendung kam, stellten wir uns durch Einwirkung von wässrigem Aethylamin auf Essigäther und nachherige Destillation dar. Die Reaction wurde durch tropfenweise Einwirkung von 1 Mol. Amid auf 1 Mol. Phosphorpentachlorid ausgeführt. Es entweicht viel Salzsäure, aller Chlorphosphor wird verbraucht und das Reactionsprodukt ist, wenn zu starke Temperaturerhöhung vermieden wurde, eine fast farblose Flüssigkeit. Unterwirft man diese im Vacuum aus dem Wasserbade der Destillation, so erhält man ein im Wesentlichen aus $POCl_3$ und etwas PCl_3 bestehendes Destillat. Ein braunrother, im Wasser leicht löslicher Syrup bleibt im Rückstand.

Die Klarstellung der Natur dieses Körpers war mit nennenswerthen Schwierigkeiten verbunden. Schliesslich leiteten uns einige Beobachtungen zu der Erkenntniss, dass jenes syrupartige, auch bei monatelangem Stehen über Schwefelsäure nicht erstarrende Produkt aus dem salzsauren Salz einer chlorhaltigen Base bestehe. Wir

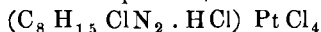
stellten uns nun aus der von den Phosphorverbindungen möglichst befreiten Masse ein Platinsalz dar. Letzteres liess sich durch Umkrystallisiren leicht reinigen. Es bildet dann prachtvoll ausgebildete Krystalle des monoklinen Systems¹⁾.

Zahlreiche und scharf stimmende Analysen ergaben für das Salz die Formel $[\text{C}_8 \text{H}_{15} \text{ClN}_2 \cdot \text{HCl}]_2 \cdot \text{PtCl}_4$.

Danach unterliegt es keinem Zweifel, dass die Reaction zwischen Acetäthylamid und PCl_5 analog derjenigen zwischen Acetanilid und PCl_5 folgendermassen²⁾ verläuft:



Die Acetäthylamidchloride selbst haben wir bis jetzt wegen ihrer grossen Löslichkeit in Phosphoroxychlorid und den gewöhnlichen trocknen Lösungsmitteln noch nicht isoliren können. Ebenso wenig gelang es aber, die freie Base $\text{C}_8 \text{H}_{15} \text{ClN}_2$ rein zu gewinnen. Fügt man festes Aetzkali zu einer wässrigen Lösung des salzsauren Salzes, welches das eben beschriebene Platinsalz liefert, so scheidet sich alsbald eine starke Base ölförmig ab. Diese wird jedoch bei der Destillation zum Theil zersetzt und selbst die fast farblos übergegangenen Antheile gaben bei der Analyse keine klaren Zahlen; letztere wurden auch nicht besser, als die Base in ihr Platinsalz zurückverwandelt wurde. Weder die analytischen Zahlen, noch der Habitus der Krystalle stimmten mit dem erst gewonnenen Salz überein; wir hatten es augenscheinlich mit einem unreinen Produkt zu thun und zwar, wie die Analysen zeigten, mit einem chlorärmeren als der Base $\text{C}_8 \text{H}_{15} \text{ClN}_2$ entspricht. Wir haben daher, um einer Zersetzung dieses Körpers bei der Abscheidung aus seinem Salz möglichst vorzubeugen, sehr verdünnte Lösungen des Chlorhydrats mit Barytwasser im Ueberschuss zersetzt und dann die Base mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach Entfernung des Chloroforms hinterblieb eine nicht unangenehm, eigenthümlich theeartig riechende Flüssigkeit von stark basischen Eigenschaften. Die so mit aller Vorsicht abgeschiedene Base in einen für die Analyse geeigneten Zustand zu bringen ist uns indess bis jetzt auch nicht gelungen; ihr Platinsalz zeigte einen Gehalt von durchschnittlich 27.5 pCt. Pt, während die Formel



25.93 pCt., die Formel $(\text{C}_8 \text{H}_{14} \text{N}_2 \cdot \text{HCl})_2 \text{PtCl}_4$ 28.67 pCt. verlangt. Obgleich die ausgeführten Analysen ziemlich gut untereinander

¹⁾ Hr. Bodewig hat die Güte gehabt die Krystalle, an deren möglichst genauer Kenntniss uns lag, zu messen. Eine Zeichnung und die Daten, welche sich auf die Messung beziehen, werden wir in den Annalen mittheilen.

²⁾ Um das erwähnte Auftreten von PCl_3 zu erklären, muss natürlich eine nebenlaufende, aber, wie es scheint, unwesentliche Reaction angenommen werden.

stimmten, bleibt also, bis auf weitere Untersuchungen, nur die Annahme möglich, dass hier ein Gemenge vorlag.

Nachdem aber das ursprüngliche Vorhandensein der chlorhaltigen Base $C_8 H_{15} ClN_2$, sowie die Leichtigkeit, mit welcher dieselbe Chlor abgibt, constatirt war, lag die Vermuthung nahe, durch energischeres Behandeln mit KOH würde wenigstens die Base $C_8 H_{15} ClN_2$ sich leicht in die Base $C_8 H_{14} N_2$ überführen lassen. Der Versuch sollte uns jedoch sehr bald eines Anderen belehren.

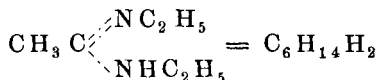
Die aus dem erwähnten Rohprodukt der Reaction zwischen Acetäthylamid und PCl_5 mit KOH abgeschiedene, noch stark chlorhaltige Base wurde mit festem Kali schwach erwärmt. Dabei tritt unter Abscheidung von KCl eine heftige Reaction ein. Führt man die Operation mit einem Thermometer aus und controllirt den Siedepunkt der Flüssigkeit vor und nach der Operation, so kann man ein Fallen desselben von ungefähr 220^0 auf 170^0 wahrnehmen.

Digerirt man nach Verlauf der ersten heftigen Reaction die trockne Base noch einige Zeit mit festem KOH auf dem Wasserbade, so erhält man eine nun vollständig ohne Zersetzung destillirende Flüssigkeit, deren Siedepunkt sich zwischen $165-168^0$ einstellt.

Die neue Base ist wasserhell, ölig, mischbar mit Wasser, Alkohol, Aether, sie riecht und reagirt sehr stark basisch, ihre wässrige Lösung fällt die meisten Metallsalze und ein Ueberschuss der Base löst das gefällte Aluminiumoxydhydrat wieder auf.

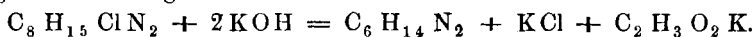
Eine Analyse des Körpers im freien Zustande ergab mit Sicherheit die unerwartete Formel $C_6 H_{14} N_2$ und diese Zusammensetzung wurde durch die Analyse des schön krystallisirenden Platinsalzes $[C_6 H_{14} N \cdot HCl]_2 PtCl_4$ controllirt.

Demnach unterliegt es keinem Zweifel, dass wir es hier mit dem ersten Repräsentanten einer Aethenylbase der Fettreihe zu thun haben, einem Aethenyldiäthylamid.



welches also dem Aethenyldiphenylamid, von dem erst die Rede war, in seiner Zusammensetzung vollständig entspricht.

Was die Entstehung dieser Verbindung aus der obigen chlorhaltigen Base betrifft, so giebt über die Möglichkeit derselben uns folgende Gleichung Aufschluss:



Die Bildung von essigsaurem Kalium neben Chlorkalium bei der Zersetzung der chlorhaltigen Base mit KOH konnte dann auch leicht nachgewiesen werden. Wie aber der Mechanismus der Reaction verläuft, ob nicht doch die Base $C_8 H_{14} N_2$ als isolirbares Zwischenpro-

dukt bei derselben auftritt, das werden erst weitere Versuche klarlegen.

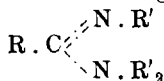
Jedenfalls ist, so hoffen wir, schon durch das hier vorläufig Mitgetheilte dazu beigetragen, unsere Kenntnisse über die Vorgänge, welche zwischen substituirten Säureamiden und Phosphorchlorid stattfinden, wesentlich zu erweitern. Die bis jetzt erhaltenen Resultate unter allgemeine theoretische Gesichtspunkte zusammenzufassen erscheint aber nicht eher zweckmässig, als bis noch weitere Analogieversuche die in dem Vorstehenden gegebene Auffassung von der Constitution der beschriebenen neuen und merkwürdigen Körper bestätigt haben. Zu dem Zweck sind bereits Arbeiten begonnen, bei welchen namentlich auch Amide der Ameisensäurereihe Berücksichtigung finden werden; denn die Kenntniss von dem Verhalten dieser letzteren muss, wie leicht einzusehen ist, besonderen Werth für die Ableitung bestimmter theoretischer Verhältnisse haben.

455. O. Wallach: Ueber Amidine.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 2. December.)

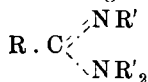
Im Anschluss an die in der vorhergehenden und auch schon in früheren Abhandlungen mitgetheilten Versuche, möchte ich einige Bemerkungen über die Basen von der allgemeinen Formel



jetzt schon hier Platz greifen lassen.

Wir können, wie jetzt hinlänglich bewiesen ist, diese Körper uns durch eine einfache Reaction stets abgeleitet denken von Säureamiden beliebiger Art.

Aus $\text{R} \cdot \text{CONR}'_2$ (wo R oder R' Wasserstoff, oder ein beliebiges Kohlenwasserstoffradical bedeutet) wird durch Wechselwirkung mit Phosphorpentachlorid $\text{R} \cdot \text{CCl}_2 \text{NR}'_2$ beziehungsweise $\text{R} \cdot \text{CCl} = \text{NR}'$ erzeugt und daraus durch Einwirkung von Aminen



Jedem Säureamid entspricht also eine Reihe von Basen, welche aus dem ersteren entstanden gedacht werden können durch Ersetzung von O durch $\overset{\text{N}}{\parallel}$ (NR).

Damit erhalten alle diese Körper eine ganz bestimmte Stellung im chemischen System, nämlich als Derivate der Säureamide und