

Aus diesen Daten geht hervor, dass die beschriebene Methode befriedigende und genaue Resultate giebt.

Die Versuche, das erwähnte Princip auf die Bestimmung von Uranoxydul neben Uranoxyd anzuwenden, führten vorläufig zu negativen Resultaten.

Die Arbeiten wurden im chemischen Laboratorium des Herrn Professor Dr. J. J. Pohl an der k. k. technischen Hochschule ausgeführt.

Wien, Januar 1880.

139. O. Wallach u. Ad. Liebmann: Ueber die Einwirkung von Alkoholen und Phenolen auf Säureimidchloride.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 13. März.)

Dass die Säureamidchloride mit organischen Basen leicht Amidine liefern, ist früher ausführlich erörtert worden, ebenso dass die Imidchloride, $\text{Cl} \cdots \text{RC} \equiv \text{NR}'$, bei der Behandlung mit Wasser nicht die den Säureamiden isomeren Verbindungen $\text{OH} \cdots \text{RC} \equiv \text{NR}'$ geben, sondern unter gleichzeitiger Molekularumlagerung Säureamide, $\text{O} \equiv \text{RC} \cdots \text{NHR}'$, zurückbilden. Lässt man statt Wasser wasserfreie Alkohole auf die betreffenden Chloride einwirken, so ist eine derartige Umlagerung nicht wohl wahrscheinlich, vielmehr ist zu erwarten, dass sich in diesem Fall nach der allgemeinen Gleichung:



die den Säureamiden Isomeren bilden, Körper also, die den Imidoäthern der HH. Pinner und Klein¹⁾ entsprechend wären. Ein solcher Verlauf der Reaktion würde in so fern Interesse bieten, als damit ein Mittel geboten wäre, gerade diejenigen Isoamide darzustellen, welche nach der schönen Methode von Pinner und Klein (Einwirkung von Salzsäure auf alkoholische Nitrile) nicht gewinnbar sind. Nach letzterer Methode kann man nämlich nur Körper der Formel $\text{OR} \cdots \text{RC} \equiv \text{NH}$ erzeugen, während die Wechselwirkung von Alkoholen und Imidchloriden vorzugsweise auch Körper, welche die Gruppe NR enthalten, hervorbringen würde.

Da die Chloride des Oxamethan besonders leicht darstellbar sind veranlasste uns das, unsere diesbezüglichen Versuche mit diesen zu beginnen.

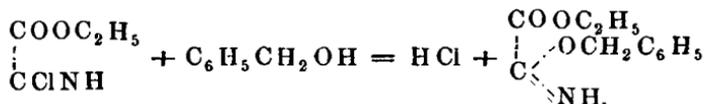
¹⁾ Diese Berichte X, 1889.

Frisch dargestelltes, gereinigtes Oxamethanchlorid,



wurde mit der äquivalenten Menge Benzylalkohol in einem mit Chlorcalciumrohr versehenen Kolben übergossen. Das Chlorid löst sich im Alkohol und dann erfolgt plötzlich eine äusserst heftige, von Salzsäureentwicklung begleitete Reaktion, die schliesslich durch schwaches Erwärmen ganz zu Ende geführt wurde. Im Kolbeninhalt befand sich eine klare, beim Erkalten krystallinisch erstarrende Flüssigkeit. Die entstandene Krystallmasse zeigte sich durchtränkt von Benzylchlorid; sie wurde abgesaugt, aus heissem Alkohol umkrystallisirt und so in langen, weissen, geruchlosen, bei 134—135° schmelzenden Nadeln erhalten.

Die Analysen führten zu der Formel $\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_3$. — Indem wir der Erfahrung Rechnung trugen, dass $\text{COOC}_2\text{H}_5\text{---CCl}_2\text{NH}_2$ schon beim schwächsten Erwärmen sich in $\text{COOC}_2\text{H}_5\text{---CClNH}$ verwandelt, hatten wir eine Umsetzung in folgendem Sinne erwartet:



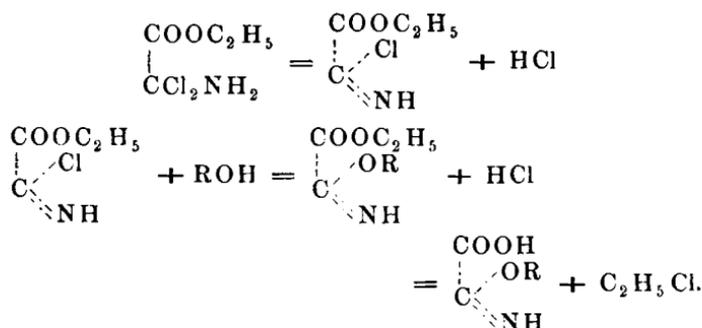
Letztere Formel besitzt aber die empirische Zusammensetzung $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}_3$ und es war also bei der Reaktion der Bestandtheil C_2H_4 mehr eliminirt als wir angenommen hatten. Es hielt nicht schwer, den Verbleib desselben zu ermitteln. Die bei der Reaktion entweichenden Gase wurden alsbald von uns nicht als reine Salzsäure, sondern als ein Gemisch von Salzsäure und Chloräthyl erkannt.

Entsprechende Resultate ergaben sich, als wir Benzylalkohol mit anderen Alkoholen vertauschten. Die Reaktion verlief in allen Fällen ähnlich.

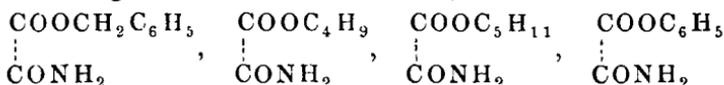
Wir erhielten mit Isobutylalkohol, $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$, statt des erwarteten Imidoäthers, $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NO}_3$, wasserhelle, bei 89—90° schmelzende Krystalle der Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}_3$. Mit Gährungsamylalkohol entstanden unter besonders heftiger Reaktion bei 92—93° schmelzende Krystalle einer Verbindung $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NO}_3$. Wasserfreies Phenol lieferte, statt $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}_3$, schöne, bei 132° schmelzende Nadeln der Formel $\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}_3$.

Immer spaltete sich Chloräthyl bei der Reaktion ab.

Die Frage ist nun, welche Struktur die neu entstandenen Körper besitzen. Der Reaktionsverlauf zwischen Oxamethanchlorid und Alkoholen unter Chloräthylabspaltung könnte folgendermaassen gedacht werden:



Setzt man in diese letztere Formel statt R die Reste Benzyl, Isobutyl, Amyl, Phenyl ein, so hat man allerdings Körper von der empirischen Zusammensetzung der gewonnenen. Indess gegen einen solchen Verlauf der Reaktion spricht die Natur der entstandenen Verbindungen selbst, welche keine Säureeigenschaften zeigen. So bleibt denn kaum eine andere Deutung übrig, als die neuen Verbindungen als homologe Oxamethane aufzufassen, also als:



Damit stimmen auch die allgemeinen Eigenschaften der beschriebenen Verbindungen. Um indess die Richtigkeit dieser Auffassung zu controlliren, liessen wir einerseits ganz wasserfreien Aethylalkohol auf Oxamethanchlorid einwirken: dabei entstand lediglich wieder Oxamethan. Andererseits schritten wir zur Synthese eines der fraglichen Oxamethane.

Durch Einwirkung von Salzsäure auf eine Lösung von Oxalsäure in Isobutylalkohol wurde der bei 222—224° siedende, von Cahours schon beschriebene Oxalsäureisobutyläther dargestellt und letzterer in der Kälte mit 1 Mol. Ammoniak verseift. Es entstand eine bei 89—90° schmelzende Verbindung, welche mit der oben beschriebenen, aus Isobutylalkohol und Oxamethanchlorid gewonnenen in den Eigenschaften auch sonst übereinstimmte, so dass beide als identisch betrachtet werden dürfen.

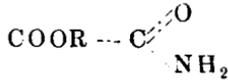
Somit wäre gezeigt, dass durch Einwirkung von Alkoholen und Phenolen auf Oxamethanchlorid die Oxaminsäureäther der angewandten Alkohole entstehen können. Es erübrigt nur, den Mechanismus der stattgefundenen Reaktion zu betrachten.

Man wird zunächst an eine directe Verdrängung der Gruppe OC_2H_5 im Oxamethan durch höhere Alkoholgruppen denken. Eine solche scheint aber schwer stattzufinden, wenigstens konnten wir durch tagelanges Kochen von Oxamethan mit Phenol sie nicht bewerkstelligen. Von den verschiedenen, sonst möglichen Erklärungsweisen

für die Reaktion hat die grösste Wahrscheinlichkeit wohl die, dass der Process so verläuft wie oben angenommen wurde, dass sich aber aus der Verbindung



und aus dieser durch Atomverschiebung

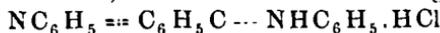


bildet.

Als allgemeine Bemerkung möge hinzugefügt werden, dass die oben beschriebenen Reaktionen (auch wenn man, wie selbstverständlich, sehr sorgsam jede Feuchtigkeit dabei ausschliesst) meist sehr mangelhafte Ausbeute geben, was z. Th. dem Umstand zuzuschreiben ist, dass bei den Umsetzungen Erwärmung schwer so weit vermieden werden kann, dass nicht ein Theil des Oxamethanchlorids in Cyankohlen säureäther übergeht, ehe es der Einwirkung des Alkohols begegnet.

Um die Wechselwirkung zwischen alkoholartigen Körpern und Säureimidchloriden an einem Beispiel zu studiren, welches weniger Complicationen zulässt, haben wir ferner Phenol auf Benzanilidimidchlorid reagiren lassen.

Beim Erhitzen gleicher Moleküle dieser Verbindungen tritt keine besonders heftige Reaction ein; die Masse färbt sich braun, dann smaragdgrün, und es bleibt nach dem Erkalten eine grüne, syrupöse Substanz zurück. Ueberlässt man diese einige Tage an der Luft sich selbst, so wird sie fest, nimmt eine braungelbe Farbe und Phenolgeruch an. Der nun vorhandene, feste Körper schmilzt oberhalb 260° und ist in Aether, Chloroform, Benzol so gut wie unlöslich. Mit Alkohol und dann mit Aether und Chloroform ausgewaschen, hinterbleibt eine hellgelbe, einheitlich aussehende Masse, deren Analyse im Mittel zu Werthen führte, die den für die Verbindung



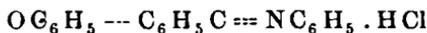
(salzsaures Benzenyldiphenylamidin) geforderten nahe liegen.

Thatsächlich konnte das freie Amidin aus derselben auch durch Alkali abgeschieden und durch seinen Schmelzpunkt, 144,5°, sowohl, wie durch die Analyse seines Platinsalzes identificirt werden.

Es fand sich weiter, dass in den Alkoholäther, mit dem das Amidinsalz ausgewaschen worden war, verschiedene andere Verbindungen übergegangen waren. Nach dem Verdampfen der flüchtigen Lösungsmittel konnte dem Rückstand durch Wasser salzsaures Anilin, durch Natronlauge Phenol entzogen werden. Ungelöst von diesen Agentien blieb ein angenehm riechender, fester Körper. Der-

selbe wurde aus alkoholischem Aether umkrystallisirt und so in prachtvoll ausgebildeten, monosymmetrischen Prismen erhalten, welche bei 68—69° schmelzen und durch die Analyse als Benzoëssäurephenyläther erkannt wurden. Zum Ueberfluss wurde das Präparat mit einem synthetisch aus Benzoylchlorid und Phenol dargestellten verglichen und identisch gefunden.

Aus dem Reaktionsprodukt zwischen Phenol und Benzanilidchlorid waren somit vier Körper isolirt: salzsaures Benzenyldiphenylamidin, salzsaures Anilin, Phenol, Benzoëssäurephenyläther. Da der ursprünglich entstandene Körper aber, wenn auch nicht ohne Weiteres zur Analyse tauglich, so doch dem Anschein nach eine einheitliche Substanz war, so ist anzunehmen, dass jene vier Verbindungen als Spaltungsprodukte einer anderen angesehen werden müssen. Wirklich hatte sich eine Veränderung der ursprünglich vorhandenen Masse unter dem Einfluss feuchter Luft und des Alkohols auch beobachten lassen. Um diese Einflüsse zu eliminiren, wurde bei einer neuen Darstellung es mit besonderer Sorgfalt vermieden, den bei der Reaktion unmittelbar gebildeten Körper feucht werden zu lassen. Zu dem Zweck wurde die frisch bereitete, grüne, syrupöse Verbindung mit ganz absolutem Aether übergossen und in wohl verschlossenem Gefäss sich selbst überlassen. Dabei verwandelte sie sich nach einigen Tagen in eine gelbliche Masse. Nachdem diese ein homogenes Aussehen angenommen hatte, wurde der (nur wenig Phenol und Benzanilid enthaltende) Aether abgegossen, die Masse nach dem Zerschlagen des Gefässes auf einen porösen Teller von ungebranntem Porzellan schnell ausgebreitet, über Schwefelsäure getrocknet und dann analysirt. Eine Analyse ergab: C = 74.01 pCt.; H = 5.11 pCt.; N = 4.8 pCt.; Cl = 10.96 pCt. Die Verbindung

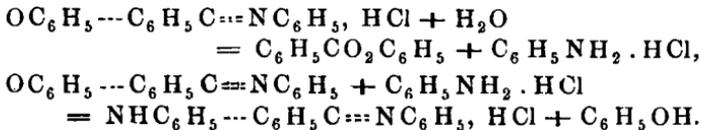


würde verlangen: C = 73.7 pCt.; H = 5.13 pCt.; N = 4.52 pCt.; Cl = 11.47 pCt.

Diese Zahlen stimmen ausreichend überein, um es sehr wahrscheinlich zu machen, dass in erster Linie bei der Einwirkung von Phenol auf Benzanilidchlorid ein Imidoäther entsteht, der aber durch feuchte Luft und Lösungsmittel sich schnell zersetzt.

Letztere Thatsache konnte an dem analysirten Produkt nun auch wieder beobachtet werden; um noch bessere Anhalte für dieselbe zu gewinnen, wurde folgender Versuch angestellt.

13 g des aus 9 g Benzanilidchlorid und 4 g Phenol frisch dargestellten Produkts wurden direct mit Wasser gekocht. Nach Entfernung des entstandenen Phenols in geeigneter Weise resultirten 4.5 g Amidinchlorbydrat und 4 g Benzoëssäurephenyläther. Namentlich die Menge des letzteren entspricht einer Umsetzung in folgendem Sinne:



Dass die Umsetzung des Anilinsalzes in Amidinsalz nicht immer vollständig sein wird, andererseits dass das Amidin selbst leicht wird Anilin abspalten können, liegt auf der Hand.

140. O. Wallach und G. Stricker: Ueber Oxaläthylin und Chloroxalallylin.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 13. März 1880.)

Die letzten Notizen über Choroxaläthylin, die durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Diäthylloxamid entstehende Base $\text{C}_6\text{H}_9\text{ClN}_2$, hat der Eine von uns mit Fr. Oppenheim veröffentlicht¹⁾. Es wurden damals die Bromsubstitutions- und -additionsprodukte derselben beschrieben und das durch Einwirkung von Natrium auf die Base entstehende Dioxaläthylin, $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_4$.

Uns haben nun seit längerer Zeit vorzugsweise Versuche beschäftigt, welche dahin zielten, das Chlor des $\text{C}_6\text{H}_9\text{ClN}_2$ durch Wasserstoff zu ersetzen, d. h. zum Oxaläthylin $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2$ zu gelangen.

Auf die ungemein feste Bindung des Chloratoms im Chloroxaläthylin ist früher schon hingewiesen worden. Es zeigt sich, dass wochenlange Einwirkung von Natriumamalgam auf eine alkoholische Lösung der Base kaum Spuren von Chlor zu eliminiren vermag. Eben so wenig gelangten wir zum Ziel als wir die Verbindung mit metallischem Magnesium und metallischem Aluminium bei Gegenwart von Alkohol behandelten, als wir aber metallisches Natrium in eine alkoholische Lösung derselben eintrugen, konnten wir zum ersten Mal constatiren, dass unsere Ansicht erreicht sei: während der in diesem Fall heftig erfolgenden Wasserstoffentwicklung, scheidet sich in grossen Mengen Natriumchlorid aus. Die Reaktion führt aber nicht schnell und in einem Schritt zur vollständigen Entchlorung, vielmehr scheint die Chlorentziehung in Flüssigkeiten, die sehr stark alkalisch geworden sind, nur langsam von statten zu gehen, man muss daher das Gemenge chlorfreier und chlorhaltiger Base dem alkalischen Reaktionsprodukt in geeigneter Weise entziehen, es nochmals mit Natrium behandeln u. s. w. — Bequemer und schneller gelangten wir zum Ziel als wir

¹⁾ Diese Berichte X, 1193.