

Prismen von einer Krystallisationsfähigkeit und Schönheit der Ausbildung, wie es bei organischen Substanzen zur Seltenheit gehört. Ein Vorversuch deutet darauf hin, dass die Zersetzung dieser Verbindung beim Erhitzen mit Aetzkalk ähnlich verläuft wie bei der gechlorten Base.

Chloroxalpropylin,  $C_8H_{13}ClN_2$ . Diese Base wurde ganz wie das entsprechende Aethylin aus Diproxyloxamid (Schmelzp.  $162^\circ$ ) dargestellt. Die freie Base ist schwer löslich in Wasser, riecht sehr narkotisch und siedet bei  $235^\circ$  (uncorr.). Das Silbersalz krystallisirt in Nadeln, das Platinsalz,  $[C_8H_{13}ClN_2 \cdot HCl]_2 PtCl_4$ , in derben, gelben Krystallen.

Chloroxalamylin,  $C_{12}H_{21}ClN_2$ , aus Biisoamyloxamid (Schmelzpunkt  $128-129^\circ$ ) ist eine zwischen  $265-270^\circ$  siedende Flüssigkeit, fast unlöslich in Wasser, mit Wasserdämpfen flüchtig; das gut krystallisirende, salzsaure Salz ist weniger löslich, als das der niederen Homologen.

Je mehr der Kohlenstoffgehalt der gechlorten Oxalbasen wächst, einer desto höheren Temperatur bedarf es, um ihre Bildung aus den zugehörigen Imidchloriden zu vollziehen.

#### 142. O. Wallach und Iwan Kamenski: Ueber die Entstehung von Basen aus substituirten Säureamiden.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 13. März 1880.)

Es ist nunmehr in zahlreichen Fällen nachgewiesen worden, dass durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf substituirte Säureamide Basen entstehen können, es lässt sich aber bis jetzt nicht mit Bestimmtheit angeben, welche Bedingungen erforderlich sind, damit eine Basenbildung überhaupt stattfindet, welche Verhältnisse diese Bildung besonders begünstigen und wie die Bildung erfolgt. Durch das Folgende beabsichtigen wir einen Beitrag zur Lösung dieser Frage zu liefern.

Wir haben für unsere Versuche zunächst eine möglichst einfache, einbasische Säure gewählt, die Essigsäure.

Acetäthylamid,  $CH_3CONHC_2H_5$ , giebt beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid, wie durch frühere Versuche dargethan worden ist<sup>1)</sup>, eine Base  $C_8H_{15}ClN_2$ , welche beim Freimachen aus ihren Salzen in das Amidin  $C_6H_{14}N_2$  und Essigsäure zerfällt.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 184, 108.

Trichloracetäthylamid,  $\text{CCl}_3 \text{CONHC}_2\text{H}_5$ . Wir haben diese Verbindung aus Trichloressigäther und Aethylamin bereitet. Sie krystallisirt in grossen, farblosen Tafeln, welche bei  $74^\circ$  schmelzen und bei  $229\text{--}230^\circ$  unter Braunfärbung sieden.

Behandelt man die Verbindung mit einer äquivalenten Menge Phosphorpentachlorid, so tritt erst beim Erwärmen eine Reaction ein. Es entsteht eine farblose Flüssigkeit, welche beim Destilliren zunächst Phosphoroxychlorid abgibt, in der Hauptmenge aber zwischen  $170\text{--}200^\circ$  übergeht. Dieser Antheil erstarrte in einer Kältemischung nicht und regenerirte, mit Wasser zusammengebracht, Trichloracetäthylamid.

Die Analyse ergab, dass das Produkt wesentlich aus dem Imidchlorid  $\text{CCl}_2 \text{CClN}_2\text{H}_5$  bestand, dem etwas Phosphoroxychlorid beigemengt oder auch chemisch verbunden war.

Eine Base war auf diesem Wege aus dem Trichloracetäthylamid nicht zu erhalten.

Dichloracetäthylamid,  $\text{CCl}_2 \text{HCONHC}_2\text{H}_5$ , wie die entsprechende Trichlorverbindung dargestellt, ist gleichfalls ein schön krystallisirender Körper von ähnlichen Eigenschaften, er schmilzt bei  $57^\circ$ , siedet bei  $225\text{--}227^\circ$ , ist unlöslich in Wasser. Auch auf ihn wirkt Phosphorpentachlorid erst bei schwachem Erwärmen ein. Die dabei entstandene Flüssigkeit<sup>1)</sup> konnte durch Rektification in verschiedene Theile zerlegt werden. Die zwischen  $140\text{--}150^\circ$  siedende Fraktion gab

Zahlen, welche mit den von der Verbindung  $\text{CCl}_2 \text{HCCl}_2 \text{N} \begin{matrix} \nearrow \text{C}_2\text{H}_5 \\ \searrow \text{POCl}_2 \end{matrix}$  verlangten zusammenfallen. Der zwischen  $161\text{--}164^\circ$  siedende Antheil erwies sich als reines Imidchlorid  $\text{CCl}_2 \text{HCClN}_2\text{H}_5$ . Auch in diesem Fall wurde keine Spur einer Base gebildet.

Acetanilid,  $\text{CH}_3 \text{CONHC}_6\text{H}_5$ , lieferte, wie frühere Versuche schon zeigten, mit Phosphorpentachlorid die chlorhaltige Base  $\text{C}_{16} \text{H}_{15} \text{ClN}_2$ , welche beim Erhitzen für sich, wie sehr wahrscheinlich gemacht wurde, in eine andere,  $\text{C}_{16} \text{H}_{14} \text{N}_2$ , übergeht.<sup>2)</sup>

Trichloracetanilid,  $\text{CCl}_3 \text{CONHC}_6\text{H}_5$ , giebt mit Phosphorpentachlorid unter den bekannten Bedingungen behandelt, eine krystallisirende, bei  $80\text{--}81^\circ$  schmelzende Substanz, deren durch Silbernitrat direct fällbarer Chlorgehalt (13.45 pCt.) zum Gesamtchlorgehalt (39.01 pCt.) in dem auffallenden Verhältniss von 1:3 steht (während man mindestens 1:4 erwarten sollte). Wir haben dieselbe nicht näher unter-

<sup>1)</sup> Beiläufig bemerkt, lieferte diese Flüssigkeit mit Anilin in ätherischer Lösung behandelt, eine in heissem Wasser schwer lösliche, chlor- und phosphorfreie, in Nadeln krystallisirende, zwischen  $115\text{--}116^\circ$  schmelzende Verbindung, die in Natronlauge unter Zersetzung löslich war.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 184, 106.

sucht, weil uns im Augenblick nur die Thatsache interessirte, dass die entstandene Verbindung keine basischen Eigenschaften besass.

Monochloracetanilid,  $\text{CClH}_2\text{CONHC}_6\text{H}_5$ , reagirte mit Chlorphosphor schon in der Kälte. Es entwich Salzsäure und entstand eine braune, beim Erkalten erstarrende Masse. Aus dieser konnte durch Ausziehen mit Alkohol ein in gelben Nadeln krystallisirender Körper erhalten werden, der sich wie das salzsaure Salz einer Base verhielt und ein Platinsalz lieferte, dessen Platingehalt auf eine Verbindung,  $[\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{N}_2 \cdot \text{HCl}]_2\text{PtCl}_4$ , hinwies (gefunden 19.44 pCt. und 20.22 pCt., berechnet 19.77 pCt. Pt.) Eine Salzsäure- und Gesammtchlor-Bestimmung im ursprünglichen Produkt bestätigte diese Formel.<sup>1)</sup>

Damit ist die Möglichkeit einer Basenbildung aus Monochloracetanilid erwiesen.

Acetmethylanilid,  $\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ , wirkt beim Erwärmen energisch auf Chlorphosphor ein. Es entweicht viel Salzsäure und hinterbleibt eine braune, nicht erstarrende Flüssigkeit, welche neben Phosphoroxchlorid das salzsaure Salz einer Base enthält, die nach dem Freimachen mittelst Natronlauge mit Chloroform ausgeschüttelt werden kann und, wieder in Salzsäure gelöst, mit Platinchlorid ein amorphes, in kaltem Wasser kaum lösliches, mit warmem Wasser leicht zersetzliches Platinsalz liefert. Beim Trocknen über Schwefelsäure hat dieses Salz (für welches wir so wenig wie für die freie Base bisher ein geeignetes Reinigungsverfahren finden konnten) die Eigenschaft zu einer dunkelbraunen, durchscheinenden Masse zusammenzusintern. Die Analyse desselben ergab:

C 42.57, 42.72 pCt.; H 4.07; N 5.80; Cl 22.89, 23.05, 22.89;  
Pt 20.50, 20.25, 20.38.

Dass nun das Acetmethylanilid ganz besonders zur Basenbildung neigt, geht daraus hervor, dass dasselbe mit Phosphorsäureanhydrid, selbst nur schwach erwärmt, eine Base liefert, während dieses Reagens in anderen Fällen, substituirten Säureamiden gegenüber, fast nie zur Wasserentziehung tauglich ist.

Wir theilen die vorstehende Versuchsreihe, obgleich ihre Resultate noch nicht abgerundet sind, jetzt schon mit, weil daraus ersichtlich ist, welcher Methode wir uns bedienen, um die oben aufgeworfene

<sup>1)</sup> Bei wiederholten Versuchen, den Körper in grösseren Mengen darzustellen, erhielten wir aus Gründen, die uns noch nicht klar sind (vermuthlich spielt aber die bei der Reaction eingehaltene Temperatur eine Rolle), ganz andere Produkte. Da das Arbeiten mit ganz trockenem, fein gepulvertem und darum sehr verstäubendem Monochloracetanilid, wie wir es zu unseren Versuchen bedurften, der ätzenden Eigenschaften desselben wegen, höchst peinlich ist, standen wir einstweilen von weiteren Experimenten ab, da durch das oben Mitgetheilte unser eigentlicher Zweck als erreicht betrachtet werden muss.

Frage zu lösen: unter welchen Bedingungen und in welcher Art bilden sich aus Säureamiden mit Chlorphosphor Basen?

Wir ersetzen beispielsweise in einer einbasischen Säure mit kurzer Kohlenstoffkette zunächst die im Kohlenwasserstoffrest der Säure stehenden Wasserstoffatome durch solche Elemente, welche mit Chlor nicht als Salzsäure eliminirt werden können und es zeigt sich, dass die Basenbildung sofort aufhört, wenn *ceteris paribus* diese Wasserstoffatome zum grösseren Theil durch Chloratome vertreten werden. [Ob dasselbe der Fall ist, wenn der Wasserstoff durch schwer angreifbare Kohlenwasserstoffradikale ersetzt wird, werden wir an besonderen Beispielen erproben.] In zweiter Linie modificiren wir dann den primären Aminrest im Säureamid und finden, dass eine Basenbildung eintritt, gleichgiltig, ob dieser Rest der aromatischen oder Fettreihe angehört. Ersetzen wir nun weiter das im primären Säureamid am Stickstoff stehende Wasserstoffatom durch einfache Radicale, so wird die Basenbildung keinenfalls unterdrückt.

Diese Thatsachen machen bereits die Richtigkeit folgender Folgerung wahrscheinlich: Wird aus einem substituirten Amid einbasischer Säuren mit kurzer Kohlenstoffkette mittelst Phosphorpentachlorid eine Base gebildet, so treten dabei zwei Moleküle des Amids und zwar in der Weise in Reaktion, dass Wasserstoff aus dem der Säure angehörigen Kohlenwasserstoffradikal entlehnt wird, um Salzsäure zu bilden. Dieser Schluss findet denn auch in früher beobachteten und mitgetheilten Thatsachen seine Bestätigung und stützt die Auffassung, welche für die Constitution einiger Basen aus einbasischen Säuren früher gegeben worden ist.<sup>1)</sup>

Die oben angeführten Versuche bilden selbstverständlich nur eine kleinere Episode aus einer längeren Versuchsreihe, die wir vorhaben, und für welche das Material zum Theil schon herbeigeschafft ist. Es wird nämlich für die einbasischen Säuren weiter zu prüfen sein, ob die erörterten Verhältnisse sich nicht ändern, wenn die Kohlenstoffkette, sei es im Säure- oder Amidradikal, eine sehr lange wird, wenn sie doppelte Bindungen enthält, oder wenn ihr eine ganz bestimmte Struktur zukommt.

Parallel mit den Versuchen über einbasische Säuren liefen solche über zweibasische, gesättigte sowohl wie ungesättigte, fette wie aromatische. Da die substituirten Amide mehrbasischer Säuren unserer Erfahrungen nach oft nicht schwer zu bereiten, die ersten Schritte unserer Reaktion aber ausreichend festgestellt sind, so be-

<sup>1)</sup> Vergl. I. c., S. 97.

dienten wir uns für die betreffenden Umsetzungen hier häufiger der Aminsalze der Säuren, von der, wie die Thatsachen zeigen, richtigen Voraussetzung ausgehend, dass Phosphorpentachlorid in erster Linie aus diesen Amide bildet. Wir theilen diesbezüglich heute nur einen Versuch mit, der uns ein ganz besonderes Interesse zu haben scheint.

#### Ueber eine Base der Camphersäurereihe.

Verschiedene Gründe machten uns Versuche mit der Camphersäure erwünscht. Camphersaures Aethylamin, kleine, gelbweisse, aus verdünntem Alkohol krystallisirbare Nadelchen, deren Zusammensetzung durch die Analyse als  $C_{10}H_{16}O_4(NH_2C_2H_5)_2$  festgestellt worden war, wurden mit 4 Molekülen Phosphorpentachlorid behandelt. Schon in der Kälte findet eine äusserst heftige Reaction statt und es entsteht unter massenhafter Salzsäureentwicklung eine klare, hellgelbe Flüssigkeit. Erwärmt man diese zum Sieden, so entweicht nochmals Salzsäure und die Flüssigkeit wird undurchsichtig und tief braun. Man destillirt das Phosphoroxychlorid nun ab. Es hinterbleibt eine harzige Masse, die mit Wasser ausgezogen und genau so behandelt wird, wie es mehrfach für die Oxalbasen angegeben wurde. Man erhält so in sehr reicher Ausbente eine Base, welche schon bei der ersten Destillation fast vollständig zwischen  $280-286^\circ$  übergeht. Erst mit Pottasche, dann mit metallischem Natrium getrocknet, schliesslich in einer Wasserstoffatmosphäre destillirt, stellt die Base eine constant zwischen  $284-286^\circ$  siedende Flüssigkeit von dick-ölicher Consistenz dar, die einen tonisch-bittern Geschmack besitzt, in concentrirtem Zustande sehr wenig, in verdünntem aber deutlich narkotisch riecht, mit leuchtender Flamme brennt und ein spec. Gewicht von 1.01 bei  $20^\circ$  hat. Ihre chemischen Eigenschaften charakterisiren sie als sehr starke Base; fast unlöslich in Wasser, löst sie etwas Wasser auf und diese Lösung bläut nicht nur Lackmuspapier, sondern fällt aus Kupfer- und Eisensalzen die Metalle als Oxyde aus. Mit Silbernitrat giebt sie eine zersetzliche, krystallinische Verbindung, mit Jodmethyl ein in Nadeln krystallisirendes, zerfliessliches Additionsprodukt; Brom wird von ihr auch leicht addirt.

Das salzsaure Salz bildet eine farblose, blättrig-krystallinische, hygroskopische Masse, aus ihm gewinnt man ein Platinsalz, das aus verdünntem Alkohol in ausgezeichneten, spiessigen Prismen krystallisirt werden kann.

Wird man durch die physikalischen Eigenschaften dieser Base unwillkürlich an das Spartein erinnert, so wird die Ansicht, sie könne mit diesem in Beziehung stehen, durch die Analyse alsbald geändert.

## Analyse der freien Base:

	Berechnet für		Gefunden	
	$C_{14}H_{24}N_2O$	$C_{14}H_{22}N_2O$		
C	71.19	71.79	70.46	70.28
H	10.17	9.40	9.79	9.70
N	11.86	11.97	10.99	10.41
O	6.78	6.84	—	—
	100.00	100.00		

## Analyse des Platinsalzes:

	Berechnet für		Gefunden		
	$(C_{14}H_{24}N_2O, HCl)_2PtCl_4$	$(C_{14}H_{22}N_2O, HCl)_2PtCl_4$			
C	37.97	38.14	37.39	37.54	38.01
H	5.65	5.22	5.70	5.98	5.73
N	6.33	6.36	5.85	5.98	6.46
Cl	24.07	24.18	24.74	24.46	23.17
Pt	22.37	22.47	22.36	22.38	22.22
O	3.62	3.63	—	—	—

Was aus diesen Analysen mit Sicherheit hervorgeht, ist, dass wir es mit einer chlorfreien<sup>1)</sup>, einsäurigen und — was besonders eigenthümlich ist — sauerstoffhaltigen Base zu thun haben. Für eine Formel möchten wir uns nicht eher entscheiden, bis noch mehr Analysen vorliegen, denn man bemerkt, dass wohl die Zahlen für das Platinsalz (und zwar, beiläufig, von verschiedenen Darstellungen), nicht aber die der freien Base ausreichend mit berechneten Werthen stimmen; letztere scheint demnach noch nicht vollständig rein oder noch nicht ganz trocken gewesen zu sein. Nur darauf weisen wir noch hin, dass die Bruttoformel des camphersauren Aethylamins,  $C_{14}H_{30}O_4N_2$  ist und  $C_{14}H_{30}O_4N_2 - 4H_2O = C_{14}H_{22}N_2$ . Auch ob der Sauerstoff als Wasserrest oder in campherartiger Bindung in der Base enthalten ist, werden spätere Versuche zeigen, die nicht schwer anzustellen sind, da die Campherbase — wohl die interessanteste, die wir bisher unter Händen hatten — sich beinahe eben so glatt gewinnen lässt wie die Oxalbasen.

Ohne weitere Details anzuführen, erwähnen wir zum Schluss, dass es auch in der Phtalsäurereihe möglich ist, Basen zu erhalten und dass wir namentlich auch bemüht sind zu studiren, wie sich Oxy- und Amidosäureamide verhalten. Wir erachten es dabei als der Wissenschaft förderlicher in langsamer, systematischer Weise diese Arbeiten durchzuführen, anstatt einzelne besonders interessante

<sup>1)</sup> Dass die freie Base ganz chlorfrei ist, wurde durch sorgfältige besondere Versuche nachgewiesen.

Fälle allein herauszugreifen, was ja jedenfalls leichter und nach manchen Gesichtspunkten hin „lohnender“ ist. Wir werden wie bisher keine Mühe und keinen Aufwand an Zeit und Material scheuen, um auf diesem oft schwierigen und dornenvollen Wege vorzuschreiten; um so eher glauben wir uns aber der Hoffnung hingeben zu dürfen, dass wir es ungestört werden thun können.

#### 143. O. Wallach: Bemerkungen zu den vorstehenden Abhandlungen.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 13. März 1880.)

Die Untersuchungen, welche ich bereits in einer Reihe von Abhandlungen über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Säureamide niedergelegt habe, sind weit entfernt davon, abgeschlossen zu sein, im Gegentheil stehen wichtige und interessante Versuche noch aus. In der Bearbeitung des betreffenden Gegenstandes ist seit der ersten Veröffentlichung über denselben von meiner Seite keine Pause eingetreten, wengleich meine sonstigen Pflichten es mir nicht gestattet haben, meine Arbeiten so schnell zu fördern als es vielleicht im Interesse der Sache liegt. Wenn ich aber seit längerer Zeit eine Mittheilung über den Gegenstand überhaupt nicht gemacht habe, so lag das wesentlich in dem Wunsch begründet, nur mit möglichst abgerundeten Resultaten an die Oeffentlichkeit zu treten. Auch heute habe ich die beobachtete Reserve nur mit Widerstreben und lediglich deshalb aufgegeben, weil die Arbeitsrichtungen Anderer den von mir eingeschlagenen Weg nahe zu streifen beginnen.

Wie aus meinen früheren Mittheilungen (und aus einer grösseren Anzahl zum Theil noch nicht veröffentlichter Dissertationen, die unter meiner Leitung angefertigt wurden) mit grösster Bestimmtheit hervorgeht, ist ein wesentlicher Gedanke, welchen ich in meinen Arbeiten verfolgte, der gewesen, die den Säurenitrilen isomeren Nitrilbasen zu gewinnen. Die Möglichkeit, durch Phosphorpentachlorid substituirten Säureamiden Wasser zu entziehen, hatte den Weg zur Lösung dieser Aufgabe vorgezeichnet. Eine Verallgemeinerung dieser Reaktion ist von Anbeginn von mir vorbehalten worden und ich habe von vorn herein darauf aufmerksam gemacht, dass eine Nitrilbasenbildung mittelst Phosphorpentachlorid sich auch in den Fällen würde verwirklichen lassen, in denen Sauerstoff dem Stickstoffatom ferner gestellt ist als in den Säureamiden.

Die hierauf bezügliche Stelle meiner Abhandlung <sup>1)</sup> lautet wörtlich:

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 184, 120.