

144. O. Wallach: Zur Kenntniss der substituirtten Oxamide, Formamide und der Diäthylloxaminsäure.

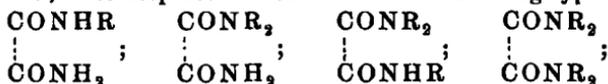
[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 24. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

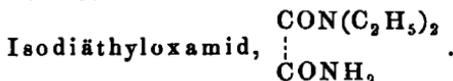
Nachdem die früher mitgetheilten Versuche es wahrscheinlich gemacht hatten, dass von den Säureamiden die Amide der Oxalsäure allein es sind, die mit besonderer Leichtigkeit in alkaloidartige Basen übergehen, war es werthvoll zu wissen, ob sich die verschiedenen, möglichen substituirtten Oxamide in dieser Hinsicht gleich verhalten möchten. Bisher wurden nur die symmetrischen bisubstituirtten

Oxamide der Formel $\begin{array}{c} \text{CONHR} \\ | \\ \text{CONHR} \end{array}$ untersucht und das hatte seinen guten

Grund darin, dass Repräsentanten der vier Verbindungstypen



grösstentheils noch ganz unbekannt und auch jedenfalls schwer zugänglich waren. Die folgende Arbeit hatte demgemäss zum nächsten Zweck, die Darstellung solcher Verbindungen zu versuchen und ihr Verhalten in Rücksicht auf Basenbildung mit Hilfe des Phosphor-pentachlorids zu studiren.



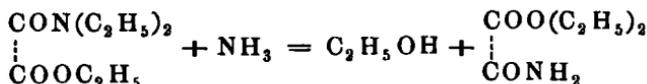
Diese Verbindung lässt sich in folgender Weise gewinnen. Man übergiesst reinen Diäthylloxaminsäureäther (Siedep. 253—254°) mit etwa dem gleichen Volum starken wässrigen Ammoniaks und lässt einige Stunden stehen. Es ist dann der Aether verschwunden und an seiner Stelle findet man wohl ausgebildete, durchsichtige Krystalle¹⁾. Dieselben werden von der Mutterlauge (welche noch erhebliche Mengen derselben Substanz enthält) getrennt und am besten aus verdünntem Alkohol oder aus heissem Wasser umkrystallisirt. So erhält man die Verbindung in sehr schön ausgebildeten, eventuell zolllangen, dicken Prismen, welche häufig eine charakteristische, der Prismenfläche parallel gehende Zwillingungsverwachsung zeigen.

¹⁾ Diese Umsetzung mit Ammoniak kann dazu dienen, um den Diäthylloxaminsäureäther auf seine Reinheit zu prüfen. Ist derselbe nicht ganz rein — und ich habe es ganz ungemein schwierig gefunden, den bei der Trennung der Aethylbasen gewonnenen rohen Aether lediglich durch fraktionirte Destillation zu reinigen — so erhält man bei der Umsetzung mit Ammoniak nicht lediglich durchsichtige Prismen des Isodiäthylloxamids, sondern undurchsichtige kleine Krystallnadeln oder Warzen, welche den durchsichtigen Krystallen anhaften, oder sie gar ganz ersetzen.

Der Schmelzpunkt des Isodiäthyloxamids liegt bei 126—127°, es siedet bei 266—268° (corr.) unter ganz geringer Zersetzung, sublimirt aber schon bei der Temperatur des siedenden Wassers in nadel-förmigen Krystallen. Die Analyse ergab:

	Berechnet für $C_6H_{12}N_2O_2$	Gefunden
C	50.00	50.27 pCt.
H	8.33	8.40 -
O	22.22	— -
N	19.44	18.89 -

Die Entstehung des Körpers wird durch die einfache Gleichung verdeutlicht:



Man konnte nun gespannt darauf sein, wie diese dem Diäthyl-oxamid, $(\text{CONHC}_2\text{H}_5)_2$, isomere Verbindung sich gegen Phosphor-pentachlorid verhalten würde. 1 Molekül des getrockneten Isodiäthyl-oxamids wurde daher mit 2 Molekülen Phosphor-pentachlorid behandelt. Da die Reaktion sehr heftig verläuft, erwies es sich als zweckmässig, nicht mehr als 20 g des Oxamids auf einmal in Arbeit zu nehmen und die nöthige Menge des Phosphor-pentachlorids in kleinen Portionen bin-zuzufügen. Es wird dann zunächst etwa nur die Hälfte des Phosphor-pentachlorids verbraucht und wenn man für genügende Abkühlung während der Reaktion sorgt, bleibt die Masse hellgelb gefärbt. Wird nun aber das Produkt schwach erwärmt, so beginnt eine höchst energische Einwirkung, aller Chlorphosphor wird unter stürmischer Salzsäureab-spaltung verbraucht und die Masse nimmt ein schwarzbraunes, har-ziges Aussehen an. Es wurde weiter wie üblich verfahren und das alkalisch gemachte Produkt mit Chloroform ausgeschüttelt. Der Auszug ist fast schwarz gefärbt und nach Entfernung des Chloroforms bleibt ein sehr dunkler Rückstand. Versucht man aus diesem durch Destillation die darin enthaltenen basischen Körper zu gewinnen, so tritt vollkommene Zersetzung ein und nur Spuren einer Base gehen in das Destillat. Statt dessen wurden daher aus dem Reaktionspro- dukt die basischen Verbindungen mit Wasserdämpfen abgetrieben und aus dem wässrigen Destillat wieder mit Chloroform ausgeschüttelt. So bekommt man einen fast farblosen Auszug, der eine nun ganz ohne Zersetzung siedende Base enthält.

Die Hauptmenge der Substanz ging bei der Rektifikation zwischen 215—220° über, nur ein ganz kleiner Theil etwas höher. Verhalten und Eigenschaften der freien Base waren von denen des Chloroxal-äthylins nicht zu unterscheiden, ebenso zeigte ihr Platinsalz mit dem Chloroxaläthylinplatinchlorid die grösste Aehnlichkeit.

Berechnet für		Gefunden	
$[\text{C}_6\text{H}_9\text{ClN}_2 \cdot \text{HCl}]_2 \text{PtCl}_4$			
Pt	28.13	27.94	28.25 pCt.

Es wurde nun das Jodmethyl-Additionsprodukt der Base dargestellt. Der Schmelzpunkt lag zwischen 203—205° (Chloroxaläthyljodmethyl schmilzt bei 203°).

Berechnet für		Gefunden	
$\text{C}_6\text{H}_9\text{ClN}_2 \cdot \text{CH}_3\text{J}$			
J	44.33	44.22	pCt.

In der That war also aus Isodiäthylloxamid Chloroxaläthylin gebildet worden, wenn auch in relativ sehr geringer Menge. Ein anderes gut charakterisirtes Produkt konnte in der Reaktionsmasse nicht aufgefunden werden.

Wie ist aber dies im höchsten Grade auffallende Resultat zu erklären? War trotz der grossen Unterschiede in den Eigenschaften und der scheinbar absoluten Reinheit des angewandten Isodiäthylloxamids letzterem doch etwa von der isomeren Verbindung beigemischt gewesen, oder hatte eine molekulare Umlagerung während der Reaction stattgefunden?

Meiner bisherigen Auffassung über den Verlauf der Reaction zwischen Säureamiden und Phosphorpentachlorid nach, musste aus Isodiäthylloxamid und Phosphorpentachlorid sich zunächst das Chlorid

$\text{CCl}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$
 \vdots
 CCl_2NH_2
 $\text{CCl}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$
 \vdots
 CN

bilden, das durch Salzsäure-Abspaltung in

durch weiteren Salzsäureaustritt dieselbe Base entstehen kann, wie aus $\text{CCl}_2\text{NHC}_2\text{H}_5$,
 \vdots
 $\text{CCl}_2\text{NHC}_2\text{H}_5$,
 \vdots

übergehen konnte. Wie aus letzterem Körper aber

bleibt zunächst unerklärt. Ob indess die Thatsache überhaupt richtig sei, dass ganz reines Isodiäthylloxamid mit Phosphorpentachlorid Chloroxaläthylin liefern könne, war experimentell zu controlliren und entschieden, wenn es gelang aus dem Isodiäthyl-

oxamid das Cyanid $\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$,
 \vdots
 CN

abzuleiten und wenn dieser Körper

mit Phosphorpentachlorid auch in Chloroxaläthylin übergang.

Diäthylcarbaminocyanid, $\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$,
 \vdots
 CN

Um die eben erörterte Frage zu erledigen, wurde Isodiäthylloxamid mit Phosphorsäureanhydrid erwärmt. Beide Körper treten leicht in Reaction und es entsteht ein ziemlich schwer überdestillirendes Oel,

das bei der Rektification constant zwischen 219—220° siedete. Die Analyse ergab:

	Berechnet für $\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CN}$	Gefunden
C	57.14	56.75 pCt.
H	7.94	8.10 -
N	22.22	22.27 -
O	12.70	— -

Das entstehende Cyanid, welches als ein Amid der Cyankohlensäure aufgefasst werden kann, ist eine farblose, schwach riechende Flüssigkeit; es ist leichter als Wasser, mit Wasserdämpfen flüchtig und in kaltem Wasser wenig löslich.

1 Molekül der Verbindung löst bei gewöhnlicher Temperatur 1 Molekül Phosphorpentachlorid auf, ohne dass dabei besondere Erscheinungen eintreten¹⁾, sobald man indess die Masse schwach erwärmt, erfolgt eine äusserst heftige Reaktion. Die Flüssigkeit färbt sich alsbald schwarzbraun und unter starkem Aufschäumen entweichen Ströme von Salzsäure (der nur eine geringe Menge anderer Gase beigemischt sind). Nach Beendigung der stürmischen Einwirkung wurde das Phosphoroxychlorid durch Waschen mit Petroleumäther entfernt und der sehr stark verharzte Rückstand mit Kali versetzt und mit Chloroform ausgezogen. Das Chloroform nahm sehr viel Harz und eine Base auf, die nach dem oben beschriebenen Verfahren (dnrch Destillation mit Wasserdämpfen u. s. w.) gewonnen wurde. Die Quantität derselben war sehr gering, aber ausreichend, um eine Ueberführung in das Platinsalz, sowie eine Analyse und krystallographische Bestimmung des letzteren zu ermöglichen. Das Salz enthielt 28.15 pCt. Pt (berechn. für Chloroxaläthylin: 28.13 pCt. Pt). Eine Base von der Zusammensetzung des Chloroxaläthylins war also nachgewiesen, immerhin konnte aber ein Isomeres dieser Verbindung vorliegen. Ich bin daher Hrn. Dr. Bodewig zu grossem Dank verbunden, dass er mit bekannter Bereitwilligkeit die Platinsalze der Basen aus symmetrischem Diäthylloxamid, aus Isodiäthylloxamid und aus Diäthylcarb-

¹⁾ In dieser Lösung muss sich das Chlorid $(\text{CN})\text{CCl}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ befinden, welches beim Behandeln mit Basen Amidine des Typus $\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{NR}_2 \\ \vdots \text{NR} \\ \searrow \text{CN} \end{array}$ liefern könnte.

Repräsentanten dieser in mancher Beziehung interessanten Klasse von Amidinen hat neulich Hr. Laubenheimer kennen gelehrt (cf. diese Berichte XIII, 2155), seine Versuche aber abgebrochen, um mein Arbeitsgebiet nicht zu berühren. Da indess Hrn. Laubenheimer nicht nur unzweifelhaft die Priorität der Entdeckung jener Amidine zukommt, sondern der von ihm angegebene Weg zur Gewinnung derselben sicherlich bequemer ist als der hier angedeutete, so stehe ich gern von Versuchen nach dieser Richtung zurück und würde mich freuen, wenn Hr. Laubenheimer sich durch meine Arbeiten nicht hindern liesse, seine interessante Untersuchung fortzuführen.

amincyanid einer krystallographischen Vergleichung unterzogen und constatirte, dass alle drei Salze identisch seien. Die Messung ergab Folgendes:

Krystallsystem: monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1.3680 : 1 : 1.470; \beta = 71^\circ.$$

Formen:

$$a = \infty P \bar{\infty} = 100; p = \infty P = 110; c = oP = 001; r = +P \infty = \bar{1}01; \\ l = \frac{1}{2} P \infty = 012.$$

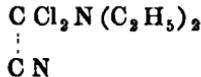
Die Krystalle sind bald kurz-, bald langprismatisch ohne nachweisbare Spaltbarkeit.

Normalwinkel:

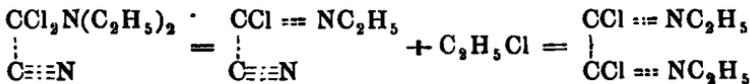
$$\begin{aligned} * p : g \text{ an } b &= 75^\circ 26' \\ * a : r \text{ hinten} &= 51^\circ 37' \\ * a : c \text{ vorn} &= 71^\circ. \end{aligned}$$

Ebene der optischen Axen senkrecht zu $\infty P \bar{\infty} = 010$.

Diese Thatsache, dass jene ganz verschieden constituirten Verbindungen in dieselbe Base übergehen, kann man, wie mir scheint, so deuten, dass aus dem Isodiäthyloxamid sowohl wie aus dem zugehörigen Cyanid zunächst das oben schon angeführte Chlorid



entsteht, dass aus diesem Chlorid beim Erwärmen aber in erster Linie nicht Salzsäure, sondern Chloräthyl sich abspaltet, welches sich im Entstehungszustand sofort an die vorhandene Cyangruppe addirt. Der Vorgang würde sich also in folgender Weise darstellen lassen:



d. h. es würde nach dieser Auffassung auf einem Umweg aus Isopäthyloxamid dasselbe Imidchlorid sich bilden, welches aus dem gewöhnlichen Diäthyloxamid mit Phosphorpentachlorid sogleich entsteht und welches durch Salzsäureabspaltung in Chloroxaläthylin übergeht. Nur ist dieser Uebergang beim Isodiäthyloxamid nichts weniger als glatt, sondern als Hauptprodukt der Reaktion entstehen harzige Körper.

Das eben besprochene eine Beispiel genügt, um zu zeigen, dass die unsymmetrischen, bisubstituirten Oxamide keinenfalls geeignet sind, über die Art der Basenbildung bei den Oxamiden Aufschluss zu verschaffen. Für die symmetrischen, bisubstituirten Oxamide fehlte nun bisher noch eine Angabe darüber, von welchem Einfluss auf die

Basenbildung es ist, wenn eine der substituierenden Gruppen, oder wenn beide aromatischen Kohlenwasserstoffen entstammen. Die folgenden Versuche geben darüber einigen Aufschluss.

Diphenyloxamid, $\begin{array}{c} \text{CONHC}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{CONHC}_6\text{H}_5 \end{array}$ giebt bei der Behandlung mit

Phosphorpentachlorid ein Chlorid, das mit Schwefelwasserstoff in eine schöne Thioverbindung übergeführt werden konnte¹⁾; beim Erhitzen für sich ging aber das Chlorid in keine Base über: der Eintritt zweier aromatischen Reste ist also in diesem Fall der Basenbildung hinderlich.

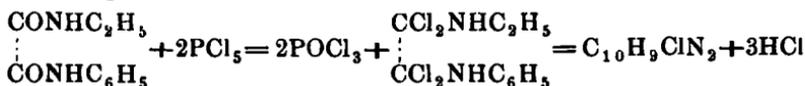
Aethylphenyloxamid, $\begin{array}{c} \text{CONHC}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{CONHC}_6\text{H}_5 \end{array}$. Dieser Körper ist schon

früher von mir dargestellt und beschrieben worden²⁾; mit Phosphorpentachlorid tritt er leicht in Reaktion; bei schwachem Erwärmen wird die Masse schnell flüssig. [Dass in dieser Flüssigkeit sich ein Amidchlorid befindet, ist leicht dadurch nachgewiesen worden, dass durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff daraus das Thiamid, $\begin{array}{c} \text{CSNHC}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{CSNHC}_6\text{H}_5 \end{array}$ in Form rother, tafelförmiger, bei 36—37° schmelzender,

in Aether und Chloroform sehr löslicher Krystalle erhalten wurde.] Destillirt man von der ursprünglichen Reaktionsmasse das Phosphoroxychlorid ab, so erfolgt noch einmal eine heftige Reaktion, als deren Produkt sich das salzsaure Salz einer Base vorfindet. Dasselbe wurde in die Platindoppelverbindung übergeführt und analysirt:

	Berechnet für	Gefunden	
	$[\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_2\text{Cl} \cdot \text{HCl}]_2\text{PtCl}_4$		
C	30.09	30.02	29.99 pCt.
H	2.51	2.78	2.68 -
Pt	24.75	24.67	24.69 -

Hier ist also die Basenbildung in normaler Weise nach der Gleichung



verlaufen und damit erwiesen, dass das Vorhandensein einer Phenylgruppe die Basenbildung bei symmetrischen, zweifach substituirten Oxamiden nicht verbindert.

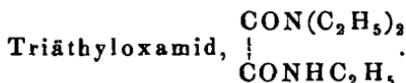
Bei dem Studium der Monosubstituirtten Oxamide wurden bisher wenig erfreuliche Erfahrungen gemacht.

¹⁾ Diese Berichte XII, 1065; XIII, 527.

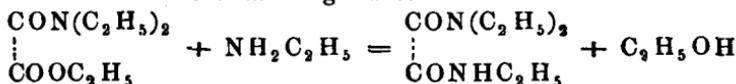
²⁾ Ann. Chem. Pharm. 184, 66.

Monoäthylloxamid, $\begin{array}{c} \text{CONHC}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{CONH}_2 \end{array}$ ¹⁾, verharzt bei der Behandlung mit Phosphorpentachlorid fast vollkommen.

Monophenylloxamid, $\begin{array}{c} \text{CONHC}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{CONH}_2 \end{array}$ ²⁾, liefert unter denselben Bedingungen eine Flüssigkeit, aus der ein fester, schwer löslicher, hellgelber Körper gewonnen werden kann, der sich mit Alkalien unter Verbreitung eines starken Isonitrilgeruches zersetzt. Von einer näheren Untersuchung dieser Verbindung ist einstweilen abgesehen, weil sie zu den Oxalinbasen wohl keine Beziehung hat.



Zur Darstellung dieser Verbindung wurde Diäthylloxamethan mit starker wässriger Aethylaminlösung gemischt, die Mischung einige Tage sich selbst überlassen und dann (unter Hinzufügung von etwas Talk) der Destillation unterworfen. Die Hauptmenge der Flüssigkeit geht zwischen 240—260° über und bei der Rektifikation stellt sich der Siedepunkt zwischen 257—259° ein ³⁾. Da der Diäthylloxaminsäureäther zwischen 253—254° siedet, würde man glauben können, dass die Reaktion nicht in der gewünschten Weise nach der Gleichung



verlaufen wäre, sondern dass unverändertes Ausgangsmaterial vorlag. Indess, die Eigenschaften der erhaltenen Flüssigkeit weichen von denen des Oxaminsäureäthers vollkommen ab. Während letzterer bekanntlich ein in Wasser ganz unlöslicher (beiläufig auch mit Wasserdämpfen nicht flüchtiger) Körper ist, kann man die neue Verbindung in jedem Verhältniss mit Wasser mischen, aus der wässrigen Lösung wird sie aber schon durch Hinzufügung ziemlich verdünnter Lösungen von Alkalien oder durch Pottasche wieder abgeschieden. Die Analyse ergab:

Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$		Gefunden	
C	55.81	55.31	— pCt.
H	9.30	9.30	—
O	18.61	—	—
N	16.28	15.85	15.28

¹⁾ Darstellung und Eigenschaften vergl. Ann. Chem. Pharm. 184, 65.

²⁾ cf. Ann. Chem. Pharm. 184, 271.

³⁾ In den etwas niedriger siedenden Fraktionen beobachtete ich einige Mal die Bildung eines erstarrenden Körpers (vielleicht ein Aminalsalz der Diäthylloxaminsäure). Derselbe wurde nicht näher untersucht.

Aus diesen Zahlen wird man, zumal unter Berücksichtigung des Umstandes, dass die Verbindung von anhaftenden Spuren Diäthylloxamethans sich schwer trennen lässt, den Schluss ziehen dürfen, dass die bei 257—259° siedende, in Wasser lösliche Flüssigkeit Triäthylloxamid ist.

Die Eigenschaften dieses Oxamids lenken die Aufmerksamkeit abermals auf einen Punkt, auf den ich schon früher hingewiesen habe, auf die Schwierigkeit nämlich, den Diäthylloxaminsäureäther, der bei der Trennung der Aethylbasen mittelst Oxaläther entsteht, von gleichsiedenden Verbindungen zu befreien. Man wird nicht daran zweifeln dürfen, dass ausser dem früher schon von mir nachgewiesenen, bei 244—246° siedenden Monoäthylloxamethan¹⁾ stets auch das Triäthylloxamid dem Diäthylloxamethan beigemischt sein kann, wenn man zur Gewinnung des letzteren ein Gemenge von Diäthylamin und Aethylamin auf Oxaläther einwirken lässt.

Behandelt man unter sorgfältiger Abkühlung 1 Molekül Triäthylloxamid mit 2 Molekülen Phosphorpentachlorid, so treten beide ruhig in Reaktion und es entsteht ohne Salzsäureabspaltung eine gelb gefärbte Flüssigkeit, beim Erwärmen entweicht Salzsäure und die Masse wird schwarzbraun. Die Phosphorverbindungen wurden nun im Vacuum abdestillirt (dem Phosphoroxychlorid war sehr viel Phosphortrichlorid beigemischt). Das rückständige Produkt, wie gewöhnlich behandelt, lieferte beim Alkalisichmachen eine grosse Menge schwarzer, fester Massen, die unlöslich in Kalilauge, etwas löslich in Wasser und leicht löslich in Salzsäure sind. Die salzsaure Lösung gab mit Platinchlorid ein zur Analyse ungeeignetes Salz. Beim Erhitzen für sich entwickeln die trocknen schwarzen Produkte brenzlich riechende, basische Oele. Es ist kein Zweifel, dass man diese unerquicklichen, basischen Harze als Hauptprodukt der Reaktion anzusehen hat. Ausser ihnen waren grade nur nachweisbare Spuren einer basischen Flüssigkeit entstanden, deren Platinsalz einen Gehalt von 27.70 pCt. Platin zeigte, die also wohl lediglich aus Chloroxaläthylin bestand; dass diese Base durch eine Nebenreaktion in diesem Fall leicht wird sich bilden können, ist ja einleuchtend.

Der Gewinnung von Tetraäthylloxamid stellten sich, wie das Folgende zeigen wird, ganz unerwartete Schwierigkeiten in den Weg.

Zunächst lag der Versuch nahe, diese Verbindung, ähnlich wie das Triäthylloxamid, durch Zersetzung von Diäthylloxamethan mit Diäthylamin darzustellen. Diäthylaminsäureäther wird aber bei gewöhnlicher Temperatur von Diäthylamin nicht angegriffen, während beim

¹⁾ Vergl. Ann. Chem. Pharm. 184, 62 und diese Berichte VIII, 760.

Erhitzen auf etwa 200° Zersetzung eintritt,¹⁾ was sich schon durch den in den Röhren befindlichen starken Druck bemerklich macht. Von den bei der Zersetzung entstehenden Produkten wird weiter unten die Rede sein.

Nachdem dieser Versuch fehlgeschlagen, war der nächstliegende Gedanke der, durch trockene Destillation von diäthylloxaminsäurem Diäthylamin Tetraäthylamid zu gewinnen.

Zu dem Ende war die Beschaffung grösserer Mengen Diäthylloxaminsäure nothwendig.

Darstellung der Diäthylloxaminsäure. Diese Säure ist bereits von Heintz aus Diäthylloxaminsäureäther erhalten worden. Die von ihm gegebene Darstellungsweise²⁾ — Verseifung des Aethers mit Aetzkalk, Zersetzen des gebildeten Kalksalzes mit Oxalsäure und Eindampfen der filtrirten Flüssigkeit — ist aber nicht nur unbequem, sondern wegen der durch die Sublimationsfähigkeit der Säure bedingten grossen Verluste für die Gewinnung grösserer Quantitäten völlig ungeeignet. Folgendes Verfahren gab mir ein in jeder Beziehung befriedigendes Resultat.

23 Theile metallisches Natrium werden in Alkohol gelöst und die Lösung unter beständigem Umrühren in 173 Theile reinen, mit wenig Alkohol versetzten Diäthylloxaminsäureäther langsam eingegossen. Die Flüssigkeit wird erst für sich bis zur Bildung einer Krystallhaut, dann noch unter mehrmaligem Hinzufügen von Wasser bis zur völligen Verjagung des Alkohols auf dem Wasserbad eingedampft und von den sich gewöhnlich in geringer Menge ausscheidenden schwer löslichen Verunreinigungen eventuell getrennt. Die concentrirte Lösung, (welche nach dem Erkalten schöne Krystallblätter von wasserhaltigem diäthylloxaminsäurem Natrium absetzt) wird nun noch warm³⁾ mit 110—120 Theilen 33 procentiger Salzsäure unter Umrühren vermischt. Es scheidet sich nun die freie Diäthylloxaminsäure über der concentrirten Salzsäure als dickes Oel ab, das nach dem Erkalten zu einer harten Krystallmasse erstarrt, während die darunter befindliche Flüssigkeit mit feinen, biegsamen Krystallen der Säure sich durchsetzt. Man lässt die Mutterlauge von den Krystallen abträufeln, die zerkleinerten, schneeweissen Krystalle

1) Beiläufig bemerkt übt Diäthylamin auf Kohlensäureäther bei dieser Temperatur noch keine Einwirkung aus.

2) Ann. Chem. Pharm. 127, 53.

3) Fällt man die Säure in der Kälte, so scheidet sie sich als ein sehr feines, die ganze Flüssigkeit durchsetzendes Krystallmagma ab, das schwer von anhaftender Mutterlauge befreit werden kann. In verdünnteren Flüssigkeiten, oder bei Anwendung eines Ueberschusses von Salzsäure bilden sich auch wohl überättigte Lösungen, welche nach Hineinbringen eines Krystalles der Säure sofort schön krystallisiren. Die in der Mutterlauge bleibende Säure kann aus diesen durch wiederholtes Ausschütteln mit Aether gewonnen werden.

auf einem porösen Teller trocknen und krystallisirt sie schliesslich aus sehr wenig heissem Wasser um. Man erhält dann grosse, prachtvoll ausgebildete, monokline Prismen, deren Form Heintz beschrieben hat.¹⁾ Meine Beobachtungen über den Schmelzpunkt derselben weichen ab. Ich fand den Schmelzpunkt von zerriebenen, sorgsam unter dem Exsiccator getrockneten Krystallen bei 99—101°. Heintz giebt 80° an und habe ich allerdings auch beobachtet, dass hartnäckig Feuchtigkeit von den Krystallen zurückgehalten wird, was dann den Schmelzpunkt natürlich drückt.

Diäthylaminsaures Diäthylamin. Dieses Salz erhält man gut krystallisirt, wenn man Diäthylaminsäure in Diäthylamin auflöst. Um die bei der trockenen Destillation desselben entstehenden Produkte zu fangen, ist es nicht nöthig das Salz in trockenem Zustande darzustellen. Man verfährt vortheilhaft folgendermassen. Aequivalente Mengen der trockenen Säure und des trockenen Amins werden in absolutem Alkohol gelöst, die Lösungen gemengt und (um regelmässiges Sieden zu erzielen unter Hinzufügung kleiner Mengen Kalk) aus einem mit Thermometer versehenen Fraktionskolben destillirt. Sobald das Thermometer 100° erreicht hat, wechselt man die Vorlage, denn nun erfolgt die Zersetzung des Salzes.

Das übergegangene Destillat enthielt Diäthylamin und eine wasserhelle, zwischen 177—179° siedende Flüssigkeit, die ich zunächst für Tetraäthylamid zu halten geneigt war. Jedoch, der auffallend niedrige Siedepunkt der Verbindung machte mich doch bedenklich und noch mehr die Beobachtung, dass bei der Destillation des Aminsalzes eine Entwicklung von Gasen bemerklich geworden war, die sich ein Gemenge von Kohlensäure mit Kohlenoxyd erwiesen.

Nun steht in der empirischen Zusammensetzung dem Tetraäthylamid $[\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$, das Diäthylformamid, $\text{HCON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, ja sehr nah und für letzteren Körper, welcher von Linnemann durch Destillation von ameisensaurem Diäthylamin dargestellt wurde, wird als Siedepunkt 175—178° angegeben. Die Analysen zeigten denn auch eine bessere Uebereinstimmung mit diesem als mit jenem Körper:

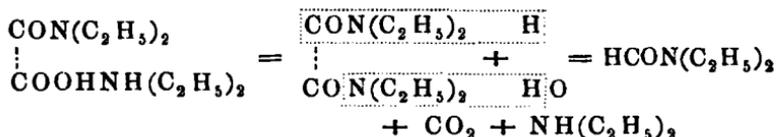
	Berechnet für		Gefunden	
	$[\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$	$\text{HCO}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$		
C	60.00	59.41	59.23	59.23 pCt.
H	10.00	10.89	11.22	10.92 -
O	16.00	15.84	—	— -
N	14.00	13.86	13.23	— -

Wenn danach noch ein Zweifel sein konnte, dass Diäthylformamid und nicht Diäthylamid vorlag, so musste die Dampfdichtebestimmung denselben nehmen:

Ber. f. $\text{HCON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 3.45 Gef. 3.50.

¹⁾ Hr. Fr. Bodewig konnte die angegebenen Daten bestätigen.

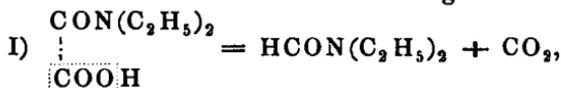
Die Zersetzung des diäthyloxaminsauren Diäthylamins konnte nun entweder in der Weise vor sich gegangen sein, dass sich in normaler Weise Tetraäthylamid bildete, welches durch den Einfluss des gleichzeitig entstehenden Wasser zerfiel, nach der Gleichung:



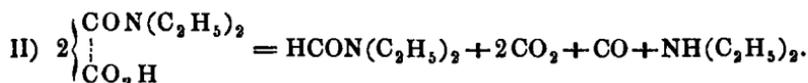
oder — von vorn herein wahrscheinlicher — es hatte sich durch Dissociation Diäthylamin und freie Diäthylamin säure gebildet, die ihrerseits Diäthylformamid als Zersetzungsprodukt lieferte. Die letzte Anschauung erwies sich als die richtige:

Wird Diäthylamin säure wenig über ihren Schmelzpunkt erhitzt, so erfolgt unter stürmischer Gasentwicklung Zersetzung und die Säure geht glatt in Diäthylformamid über.

Auch für diese Zersetzung ist eine doppelte Erklärung möglich. Entweder zerfällt die Säure nach der Gleichung:



oder die Zerlegung erfolgt nach dem Schema:



Der Umstand, dass die bei der Zersetzung der freien Säure entwickelten Gase neben Kohlensäure auch stets etwas Kohlenoxyd enthalten und dass man im Destillat auch etwas freies Diäthylamin nachweisen kann, liess vermuthen, dass die zweite Gleichung die Zersetzung richtig wiedergibt. Ein annähernd quantitativ ausgeführter Versuch belehrte mich aber darüber, dass sie doch wesentlich nach Gleichung I stattfindet.

10 g Diäthylamin säure wurden in einem kleinen, an aufsteigendem Kühler befindlichen Kölbchen etwas über den Schmelzpunkt erhitzt und die fortgehenden Gase aufgefangen. In letzterem überwog die Kohlensäure das Kohlenoxyd sehr bedeutend. Bei der Rectification der im Kölbchen zurückgebliebenen wasserklaren Flüssigkeit wurden 6 g reines Diäthylformamid erhalten. 10 g Säure sollten nach Gleichung I. 7 g nach Gleichung II. nur 3.5 g des Amids liefern. Damit ist über den wesentlichen Gang der Zersetzung entschieden. Dieselbe erfolgt so glatt und leicht und giebt ein so reines direkt wasserfreies Produkt, dass sie für die Darstellung von Diäthylformamid sehr empfohlen werden kann.

Nach Klarlegung dieser Thatsachen musste sich die Vermuthung aufdrängen, dass Diäthylformamid auch bei der Zersetzung von Diäthylloxamethan mit Diäthylamin bei höherer Temperatur gebildet wird. Die Verbindung konnte denn auch mit grosser Leichtigkeit in dem betreffenden Reaktionsprodukt nachgewiesen werden.

Bezüglich der Eigenschaften des bei diesen Umsetzungen entstandenen Diäthylformamids möchte ich Folgendes erwähnen. Die Angaben von Linnemann¹⁾, dass dasselbe eine wasserhelle, ölige, mit Wasser mischbare, aus der wässrigen Lösung durch Pottasche wieder abscheidbare Verbindung sei, kann ich nur bestätigen. Den Siedepunkt fand ich, wie schon bemerkt, zwischen 177—179° (Thermometer in Dampf).

Ausserdem ist mir aufgefallen, dass der Körper basische Eigenschaften besitzt. Leitet man in eine ätherische Lösung desselben trockne Salzsäure, so hinterbleibt nach dem Verdunsten des Aethers ein Syrup, der, mit Platinchlorid versetzt, nach einiger Zeit ein sehr schön krystallisirendes, in Wasser und Alkohol sehr lösliches Platindoppelsalz von der Formel $2[\text{HCON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]\text{HCl} + \text{PtCl}_4$ absetzt.

	Gefunden	Berechnet
Pt	24.50	24.18 pCt.

Der Zweck obiger Versuche, Tetraäthylloxamid darzustellen, war nicht erreicht, es gab aber noch einen anderen Weg, der Aussicht auf Erfolg hatte, nämlich die Umsetzung von Diäthylamin mit dem noch unbekanntem Diäthylloxaminsäurechlorid $\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ — und



warum sollte diese Verbindung nicht darstellbar sein, da doch Aethoxyalylchlorid, COOC_2H_5 , und das oben beschriebene Diäthylcarb-



amincyanid existenzfähige Körper sind?

Darstellung und Verhalten eines Chlorids aus Diäthylloxaminsäure.

Um das Chlorid der Säure zu gewinnen, wurde dieselbe mit Phosphorpentachlorid schwach erwärmt. Unter Salzsäureentwicklung verflüssigt sich die Masse. Bei der Destillation, während welcher sich eine Gasabsplattung bemerkbar macht, geht nach dem Phosphoroxychlorid die Hauptmenge der Flüssigkeit zwischen 190—200° über. Bei der Rektification des letzteren Antheils stellte sich der Siedepunkt bestimmter bei 190—195° ein. — Diese Flüssigkeit raucht

¹⁾ Chem. Centralbl. 1870, 139.

nicht an der Luft, hat einen ganz eigenthümlichen, an die Verbindungen der Mesityloxydgruppe erinnernden Geruch und zersetzt sich langsam beim Schütteln mit Wasser. Bei der Analyse ergab das Produkt verschiedener Darstellungen einen Chlorgehalt von 26.75 pCt. und 25.83 pCt. Chlor, während das erwartete Chlorid $\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{COCl}$ nur 21.66 pCt. Cl verlangt. Diese grosse Differenz — obgleich bei der Analyse von Säurechloriden, die von anhaftender Salzsäure und von Phosphorverbindungen kaum befreit werden können, allenfalls erklärlich — musste doch Zweifel erregen, ob wirklich die erwartete Substanz vorlag.

Es wurde nun das erhaltene Chlorid in ganz absolutem Aether gelöst und in die Lösung allmählich 2 Moleküle trocknes Diäthylamin eingetragen. Sofort schied sich salzsaures Diäthylamin aus. Nach einigem Stehen wurde von dem ausgeschiedenen Salz abfiltrirt, der Aether aus der abgelaufenen Flüssigkeit durch Destillation entfernt, der Rückstand rektificirt. Es ging eine fast ganz zwischen 210—215° siedende Flüssigkeit über. Dieselbe hat einen angenehmen, pfeffermünzartigen Geruch, ist unlöslich in Wasser und verhält sich wie eine Base; mit Platinchlorid giebt sie ein äusserst lösliches Salz, aus salzsaurer Lösung scheiden Alkalien die Verbindung wieder unverändert ab. Die Analyse ergab:

Berechnet für	$\text{CO}(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_2$	Gefunden
C	62.79	63.11 pCt.
H	11.63	11.66 -

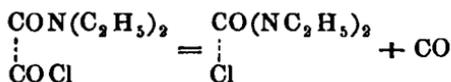
Unzweifelhaft liegt also hier der schon von W. Michler¹⁾ durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Diäthylamin erhaltene Tetraäthylharnstoff $\text{CO} \begin{matrix} \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{matrix}$, vor und damit ist der weitere Schluss gegeben, dass das aus Diäthylloxaminsäure entstandene Chlorid nicht Diäthylloxaminsäurechlorid, sondern Diäthylcarbaminsäurechlorid $\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ war.



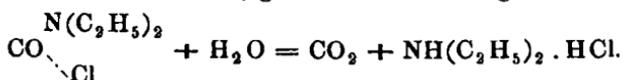
Damit stimmen auch die beobachteten Thatsachen überein. Dies Chlorid hat einen Chlorgehalt von 26.20 pCt., was den oben aufgeführten Analysen gut entspricht. Eine Untersuchung des bei der Destillation von Diäthylloxaminsäure mit Phosphorpentachlorid entweichenden, von der beigemengten Salzsäure befreiten Gases liessen dieses als reines Kohlenoxyd erkennen.

Somit lässt sich die Bildung des Diäthylcarbaminsäurechlorids durch Kohlenoxydabspaltung aus dem Diäthylloxaminsäurechlorid erklären:

¹⁾ Diese Berichte VIII, 1665.



Es ist dies Chlorid ein neuer Repräsentant der gleichfalls von Michler¹⁾ auf dem oben angedeuteten Wege zuerst dargestellten „Harnstoffchloride“ und theilt vollkommen deren Eigenschaften. Beim Stehen an der Luft zieht es Wasser an und spaltet Kohlensäure ab, indem sich in der Flüssigkeit schöne Krystalltafeln von salzsaurem Diäthylamin abscheiden. [Beiläufig ist salzsaures Diäthylamin in reinem Zustande nicht zerfliesslich, krystallisirt aus Alkohol-Aether in schönen Blättern, siedet bei 320—330° und schmilzt bei 215—217°]. Mit warmem Wasser zusammengebracht, zersetzt sich das Chlorid schneller in derselben Weise, gemäss der Gleichung:



Durch die von mir aufgefundene Bildungsweise sind nun diese interessanten Chloride, sowie die aus ihnen darstellbaren vollkommen substituirten Harnstoffe leicht zugängliche Körper geworden. Auf eine nähere Untersuchung derselben habe ich natürlich verzichtet²⁾, um nicht in die Arbeiten von Hrn. Michler einzugreifen.

Der Umstand, dass eine starke Abspaltung von Kohlenoxyd aus der Reaktionsmasse zwischen freier Diäthylloxaminsäure und Phosphor-pentachlorid sich erst bei der Destillation der Flüssigkeit bemerklich machte, erlaubte den Schluss, dass in erster Linie sich wirklich Diäthylloxaminsäurechlorid fertig bilde, und dass dies Chlorid erst bei höherer Temperatur sich ganz so zerlegt wie die freie Säure selbst, entsprechend der oben gegebenen Gleichung. Um die Richtigkeit dieser Auffassung zu erweisen, liess ich Diäthylloxaminsäure und Phosphor-pentachlorid bei möglichst niederer Temperatur in Wechselwirkung treten, versetzte das Produkt sodann mit trockenem Aether und leitete in die ätherische Flüssigkeit trocknes Ammoniak ein. Unter heftigen Reaktionserscheinungen schied sich Salmiak aus; aus der ätherischen Lösung konnte aber in reichlicher Quantität das bei 126—127° schmelzende Isodiäthylloxamid erhalten werden. Damit ist der Beweis geliefert, dass das Diäthylloxaminsäurechlorid existirt. Es erübrigte nur noch den Versuch zu machen, ob das durch Einwirkung von Diäthylamin auf dasselbe sich unzweifelhaft bildende Tetraäthyl-

¹⁾ Diese Berichte VIII, 1866. IX, 396 u. 710.

²⁾ Ich möchte nur angeben, dass Tetraäthylharnstoff mit Phosphor-pentachlorid in Reaktion tritt und wahrscheinlich das Chlorid, $\text{C Cl}_2 \left\langle \begin{array}{l} \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array} \right\rangle$, liefert, aus dem man dann vollkommen substituirte Guanidine u. s. w. würde darstellen können.

oxamid sich würde isoliren lassen, oder ob die zu erwartende gleichzeitige Bildung von organischen Phosphamiden die Isolirung des bis dahin vergeblich gesuchten Körpers verhindere.

Die Versuchsbedingungen blieben dieselben, nur wurde statt Ammoniak trocknes Diäthylamin angewendet. Nach Verdunstung des vom ausgeschiedenen Aethylaminchlorhydrat abfiltrirten Aethers hinterblieb eine dickliche Flüssigkeit, die sich zum Theil in Wasser löste und in der sich reichliche Quantitäten von Phosphorverbindungen nachweisen liessen. Es blieb also nichts übrig, als eine Trennung der Bestandtheile durch Destillation zu versuchen. Beim Erhitzen trat ein furchtbarer isonitrilartiger Geruch auf. Die zwischen 280—290° überdestillirten Bestandtheile erstarrten nach einigen Tagen. Die von den anhaftenden Laugen befreiten Krystalle waren ungemein löslich in Wasser und in Chloroform. Nach dem Umkrystallisiren und wiederholten Abpressen schmolzen sie bei 34—36° zu einer sehr schwer wieder erstarrenden Flüssigkeit. Die Analyse ergab Zahlen, welche den für Tetraäthylloxamid geforderten nahe liegen, es zeigte sich aber auch ein, wenn auch sehr geringer Phosphorgehalt und der hohe Siedepunkt der Verbindung spricht gegen die Annahme, dass sie Tetraäthylloxamid sei. Um ihre Natur definitiv festzustellen, bedarf es der Darstellung grösserer Mengen Substanz, was nur mit grossen Opfern an dem sehr kostbaren Diäthylamin zu erkaufen ist. Ich werde deshalb vorläufig weitere Versuche nach dieser Richtung aufgeben und zusehen, ob die höheren Homologen des Diäthylloxaminsäurechlorids vielleicht leichter zu isoliren sind und eine glattere Ueberführung in ganz substituirte Oxamide gestatten.

Auf das Interesse, welches eine Untersuchung der substituirten Formamide parallel mit derjenigen der substituirten Oxamide beansprucht, wurde schon vor längerer Zeit von mir aufmerksam gemacht.

Ueber das Phenylformamid habe ich schon vor mehreren Jahren Hrn. Bungener veranlasst, Versuche anzustellen. Dieselben ergaben, dass mit Phosphorpentachlorid aus der Verbindung als End-

produkt das Diphenylformamidin $\text{CH} \begin{cases} \text{NHC}_6\text{H}_5 \\ \text{NC}_6\text{H}_5 \end{cases}$ entsteht.

Monoäthylformamid lieferte mir unter denselben Bedingungen auch kein besonders bemerkenswerthes Resultat. Die Reaktion verläuft nicht sehr glatt; es treten stark dunkel gefärbte, nach Isonitril riechende basische Körper auf, aus denen sich unzweifelhaft auch ein Formamidin wird gewinnen lassen. Ich beschreibe die angestellten Versuche hier nicht näher, weil sie ohne allgemeines Interesse sein dürften.

Viel besser entsprach den gehegten Erwartungen das Diäthylformamid, das mir von den oben beschriebenen Versuchen her als Ausgangsmaterial zu Gebote stand.

Die Reaktion zwischen gleichen Molekülen Diäthylformamid und Phosphorpentachlorid verläuft auffallend elegant. Wenn man von dem Reaktionsprodukt das Phosphoroxychlorid aus dem Wasserbade im Vacuum abdestillirt hat, hinterbleibt, entgegen allen Erfahrungen, die selbst bei den Säureamiden gemacht wurden, die ganz glatt in Basen übergehen, ein ganz hell gefärbter, keine Spur eines Harzes enthaltender Rückstand.

Dieser Rückstand besteht wesentlich aus dem salzsauren Salz einer Base, die als helle Flüssigkeit durch Kalilauge abgeschieden werden kann. Auf einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn übt diese Base gar keine verändernde Wirkung aus. Bei dem Versuch sie zu destilliren, zersetzt sie sich aber unter theilweiser Verkohlung und die fortgehenden Dämpfe färben einen mit Salzsäure befeuchteten Span intensiv blutroth. Die übergegangene basische Flüssigkeit nimmt bei Zusatz von Salzsäure schnell dieselbe Farbe an und setzt nach kurzem Stehen reichliche Quantitäten von Pyrrolroth ab. Versetzt man die salzsaure Lösung mit Platinchlorid, so entsteht nach einiger Zeit eine tiefe, schön violette Färbung. Ein dunkel gefärbtes Platinsalz scheidet sich nicht ab ¹⁾.

Dies interessante Resultat, dass die aus Diäthylformamid entstehende Base sich unter reichlicher Bildung eines Pyrrolderivats (Aethylpyrrol?) zersetzt ²⁾, musste natürlich dazu auffordern, die Zusammensetzung der ursprünglich vorhandenen Verbindung zu ermitteln. Es wurde dies dadurch erreicht, dass das bei der Reaktion entstehende salzsaure Salz in Wasser gelöst und direkt mit Platinchlorid versetzt wurde. Es fiel ein eigelb gefärbtes Platinsalz aus, das beim Erhitzen die Pyrrolreaktion gebende Dämpfe ausstieß. Bei der Analyse dieses Platinsalzes erhielt ich folgende Zahlen:

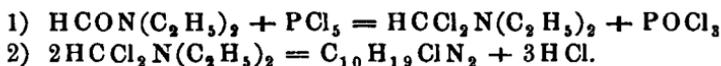
Berechnet für	$[C_{10}H_{19}ClN_2 \cdot HCl]_2PtCl_4$	Gefunden
Pt	24.21	24.54 pCt.
Cl	34.72	34.89 -
C	29.34	30.18 -
H	4.89	5.34 - .

Aus dieser Analyse ergibt sich die wichtige Thatsache, dass Phosphorpentachlorid auf Diäthylformamid ganz ähnlich wie auf Di-

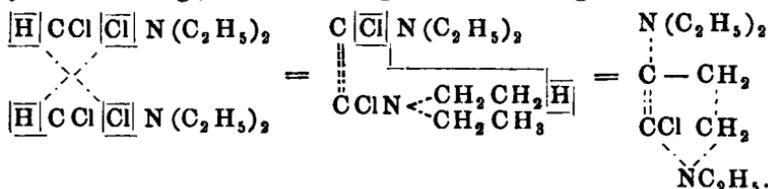
¹⁾ Allerdings wurde aus der vollkommen eingetrockneten Flüssigkeit eine kleine Menge eines gelben, krystallisirenden Platinsalzes erhalten, dem eine violette Farbe mechanisch anhaftete. Die Quantität reichte zu einer genauen Analyse nicht hin.

²⁾ Man erinnert sich dabei natürlich an die Notiz, welche A. Bell in seiner reichhaltigen und interessanten Arbeit über die Derivate des Pyrrols giebt, dass nämlich Diäthylamin beim Hindurchleiten durch glühende Röhren reichlich Pyrrol liefert (vergl. diese Ber. X, 1868).

äthylloxamid eingewirkt hat, jedoch, wie das bisher bei allen Amiden einbasischer Säuren beobachtet wurde, unter Verknüpfung zweier Moleküle des Amids. Folgende Gleichungen geben den Vorgang wieder:



Die Constitution der Base $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{ClN}_2$ heute schon bestimmt aufstellen zu wollen, wäre voreilig. Doch möchte ich, unter Vorbehalt, darauf aufmerksam machen, dass man zu einer Formel für die Base gelangt, die sehr deutliche Beziehungen zu der wahrscheinlichsten Pyrrolformel zeigt, wenn man folgende Umformungen annimmt:



Die Verfolgung dieses Gegenstandes, sowie das Studium substituierter Formamide bleibt vorbehalten.

145. O. Wallach: Ueber einige Derivate der Pyroschleimsäure.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 24. März; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In den Kreis meiner Versuche über Basenbildung aus Amiden einbasischer Säuren habe ich auch die Pyroschleimsäure gezogen und bei der Gelegenheit einige Beobachtungen gemacht, die ich kurz mittheilen möchte.

Zunächst suchte ich zu ermitteln, ob das normale Amid jener Säure, das Pyromucamid, $(\text{C}_4\text{H}_5\text{O})\text{CONH}_2$, sich gegenüber dem Phosphorpentachlorid ebenso verhalten würde, wie die Amide der gewöhnlichen Fettsäuren. Die Verbindung wurde leicht in bekannter Weise aus dem Chlorid, oder besser, aus dem schön krystallisirenden Aether der Pyroschleimsäure gewonnen. Ich beobachtete für das Amid den Schmelzpunkt $140\text{--}142^\circ$, angegeben finde ich 130° .

Das trockne Amid reagirt mit Phosphorpentachlorid erst in der Wärme. Es entsteht eine klare Flüssigkeit, deren bis 110° siedende Antheile abdestillirt, der Rückstand aber in Eiswasser gegossen wurde. Die sich ausscheidenden Oeltröpfchen wurden durch Schütteln der Flüssigkeit mit wenig Aether aufgenommen. Sodann wurde das gewonnene Produkt durch Destillation vom Aether befreit, mit wässri-