

geschoben und kann daher heute nur auf Grund weniger Erfahrungen und mit aller Reserve die Meinung aussprechen, dass der von mir dargestellte Benzoximidoäther möglicher Weise nicht identisch, sondern isomer sei der Aethylbenzhydroxamsäure, dass er jedoch sehr leicht sich umzulagern und in die Aethylbenzhydroxamsäure umzuwandeln im Stande sei. Selbstverständlich habe ich jetzt diese Versuche, welche durch die obige Mittheilung von Lossen so sehr an Interesse gewonnen haben, wieder aufgenommen und hoffe in Kurzem über den Erfolg derselben berichten zu können.

381. Ad. Claus und C. Richter: Ueber die Einwirkung von Phosphorpentachlorid und von Phosphorpentoxyd auf Benzoyl- β -naphthylphenylamin und auf Benzoyldi- β -naphthylamin.

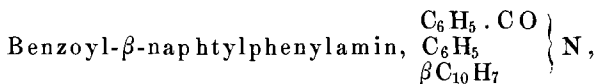
[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 9. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Sell.)

Wie schon früher angekündigt, sind diese Untersuchungen veranlasst worden durch die Forschungen, welche bei dem Studium der Reaktion von Phosphorchlorid und Benzoyldiphenylamin (l. c.)¹⁾ gemacht wurden, und es handelte sich einerseits um die Entscheidung der Frage, ob ganz allgemein in tertiären Säureamiden, welche keine in fetter Bindung befindlichen Wasserstoffatome enthalten, das Sauerstoffatom des Säurerestes von Phosphorpentachlorid nicht angegriffen wird, und andererseits um die Frage, ob bei dieser Reaktion etwa ein Unterschied in den Funktionen der Naphthylwasserstoffatome im Vergleich mit den Phenylwasserstoffatomen hervortreten würde. Das Experiment hat diese Fragen dahin entschieden, dass auch die, Naphthylreste enthaltenden, tertiären, aromatischen Säureamide eine Umsetzung ihres Sauerstoffs mit Phosphorpentachlorid nicht gestatten, dass also in dieser Hinsicht die Naphthylwasserstoffatome genau so wie die des Phenyls und gegensätzlich zu fettgebundenen Wasserstoffatomen funktionieren, und dass auch bei diesen Säureamiden die Phosphorpentachloridreaktion nur eine Substitution von Wasserstoff durch Chlor bewirken kann, dass dieses letztere aber für die Naphthylwasserstoffatome viel leichter eintritt, als für Phenylwasserstoff, schon bei ganz niederen Temperaturen, bei denen eine

¹⁾ Diese Berichte XV, 1285.

Dissociation des Phosphorpentachlorids in Phosphortrichlorid und Chlor entfernt noch nicht eintritt.



wurde aus der reinen, secundären Base ¹⁾ vom Schmp. 108° C. durch Erhitzen mit der berechneten Menge Benzoylchlorid dargestellt. Die Reaktion erfolgt sehr leicht und glatt bei einer Temperatur von 50 bis 60° C., und man erhält nach dem Reinigen des Rohproduktes durch Behandeln mit Chloroform und Wasserdämpfen die Verbindung leicht rein aus der alkoholischen Lösung in schönen, farblosen, glänzenden Krystallnadeln, welche den constanten Schmelzpunkt 147 bis 148° C. (uncorr.) haben. Sie sind in Wasser unlöslich, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in Benzol, Eisessig u. s. w.

Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden.
C	85.45	85.61 pCt.
H	5.27	5.32 »

Durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge (auch Ammoniak) wird die Verbindung ziemlich leicht zerlegt. Man kann die Benzoesäure quantitativ gewinnen, die sekundäre Base, das β -Naphtylanilin, kann aber auf diesem Wege nicht wieder erhalten werden; es wird bei der Reaktion in eine braune, harzige Masse verwandelt, aus der sich nichts Krystallinisches abscheiden lässt; aus 5 g Benzoylphenyl- β -naphtylamin wurden 1.75 g Benzoesäure erhalten — berechnet 1.85 g Benzoesäure.

Werden gleiche Moleküle Benzoylphenyl- β -naphtylamin und Phosphorpentachlorid erhitzt, so tritt, im Gegensatz zu dem Verhalten des Benzoyldiphenylamins, schon bei etwa 50° C. eine Umsetzung unter Salzsäuregasentwicklung ein, und es destillirt bei 78° C. siedendes Phosphortrichlorür in reichlicher Menge über. In einem mit allen Vorsichtsmaassregeln quantitativ ausgeführten Versuch lieferte das Gemisch von 15 g des tertiären Amids und 10 g Pentachlorid 1.7 g salzsaures Gas und 5.8 g Phosphortrichlorid. Es entspricht dieses der Umsetzung nach folgender Gleichung:

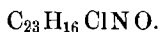


denn nach dieser berechnen sich aus den angewandten Mengen 6.3 g PCl_3 und 1.69 g HCl . Uebrigens ist, da man die Temperatur nicht bis 150° C. steigern darf, ein ziemlich langes Erhitzen nöthig, um die Reaktion zu vollenden, und auch bei noch so vorsichtigem Erhitzen

¹⁾ Merz und Weith, diese Berichte XIII, 1300.

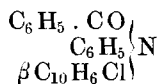
ist das im Reaktionsgefäß zurückbleibende Produkt stets braun gefärbt und verharzt, und es bedarf wiederholter Umkrystallisationen, um die neue Chlorverbindung rein zu erhalten; besser gelangt man zu diesem Ziel, wenn man die Reaktion in Chloroformlösung vor sich gehen lässt. Auch in dieser Beziehung verhält sich das Benzoylnaphtylamin ganz anders wie das Benzoyldiphenylamin, da sich von einem Additionsprodukt, wie es das letztere liefert ¹⁾, in diesem Fall keine Spur ausscheidet, vielmehr, noch ehe das Chloroform zum vollen Sieden kommt, die Reaktion unter Salzsäureentwicklung beginnt. Nach etwa 4 stündigen Kochen ist die Umsetzung beendet, und wenn auch unter diesen Umständen immer eine, wie es scheint, nicht zu vermeidende Bräunung eingetreten ist, so gelingt es doch im Ganzen leicht, diese verharzten braunen Produkte in Folge ihrer grösseren Löslichkeit in Chloroform zu entfernen; vor Allem aber ist die Ausbeute beim Arbeiten in Chloroformlösung eine vorzügliche, beinahe der theoretischen Berechnung entsprechende.

Das gechlorte Produkt ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Eisessig u. s. w. und wird aus diesen Lösungsmitteln in farblosen Kryställchen, meist Nadeln, erhalten, welche konstant bei 152° C. (uncorr.) schmelzen. Die Analysen führten zu der schon oben gegebenen Formel eines einfach gechlorten Benzoylnaphtylanilids:



	Berechnet	Gefunden
C	77.20	77.3 pCt.
H	4.48	4.52 »
N	3.92	3.96 »
Cl	9.92	9.91 — 9.64 pCt.

Wenn es nun auch der Thatsache gegenüber, dass sich in die Phenylreste des Benzoyldiphenylamins durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid erst bei Temperaturen über 150° C. Chlor einführen lässt, von vornherein mehr als wahrscheinlich ist, dass in unserem Fall das Chloratom in den Naphtylrest eingetreten ist, also unserer Verbindung die Formel:



zuzuschreiben ist, so schien es doch immerhin wünschenswerth, auch direkte Belege hierfür beizubringen. Zu diesem Zwecke versuchten wir zunächst durch Behandeln mit alkoholischer Kalilauge die ent-

¹⁾ Claus und Schaare, diese Berichte XIV, 2369.

benzoylirte Verbindung darzustellen; allein dieses gelingt nicht, vielmehr erhält man immer nur ganz verharzte Produkte, während allerdings die Benzoësäure in quantitativer Menge aus der Kalilösung dargestellt werden kann. Aus 5 g des gechlorten Produktes wurden erhalten 1.54 g, während die Berechnung 1.71 g erfordert. Auch die Versuche, weitere Chloratome in die einfach gechlorte Verbindung einzuführen, waren vergeblich, denn in dem Grad, als für die Einwirkung von weiterem Phosphorpentachlorid die Temperatur (auch bei Gegenwart von Chloroform im geschlossenen Rohr) gesteigert wurde, nahm die Verharzung und Zersetzung überhand, und wenn man 2 Moleküle Pentachlorid auf 1 Molekül des Amids bei der Temperatur, bei welcher die Umsetzung des Benzoyldiphenylamins erst beginnt, längere Zeit einwirken lässt, dann wird schliesslich von einem krystallisirenden Produkt gar nichts mehr erhalten. Endlich ist uns ein Beweis, den man wohl geradezu als einen direkten bezeichnen könnte, gelungen, nämlich durch den Nachweis, dass in das Benzoyldi- β -naphthylamin unter gleichen Umständen mit Leichtigkeit 2 Chloratome für Wasserstoff eingeführt werden.

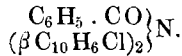
Das Benzoyldi- β -naphthylamin, $\left. \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \\ (\beta\text{C}_{10}\text{H}_7)_2 \end{matrix} \right\} \text{N}$ wurde aus dem, nach der Vorschrift von Benz (diese Ber. XVI, 10) erhaltenen β -Dinaphthylamin (Schmp. 170.5°C .) durch Erhitzen mit Benzoylchlorid auf 120°C . dargestellt. Nach ziemlich umständlichen Reinigungen¹⁾ erhält man die Verbindung als weisse Nadeln, oder in Form eines farblosen Pulvers vom Schmelzpunkt 173°C . (uncorr.). Auch aus ihr kann man durch Verseifen die sekundäre Base nicht wieder unverändert erhalten, es tritt vielmehr stets Verharzung ein, während die Benzoësäure leicht quantitativ abgeschieden werden kann. Die Analysen ergaben folgende Werthe:

	Berechnet	Gefunden
C	86.86	86.7 pCt.
H	5.09	5.57 >

Für die Einwirkung von Phosphorpentachlorid wurde nach den früheren Erfahrungen direkt die Chloroformlösung von 1 Molekül des tertiären Amids mit 2 Molekülen Pentachlorid so lange gekocht, bis die Entwicklung des salzsauren Gases aufhörte; auch hier verläuft die Reaktion ganz glatt, es wird nur Phosphortrichlorid gebildet, und nach den nöthigen Reinigungen erhält man etwa das gleiche Gewicht, wie angewandtes Benzoyldinaphthylamin, an reinem gechlorten Produkt. Dieses krystallisirte aus Alkohol, Benzol, Chloroform u. s. w.

¹⁾ Vergl. K. Richter, Inaug.-Dissert., Freiburg i/B. 1883, pag. 32.

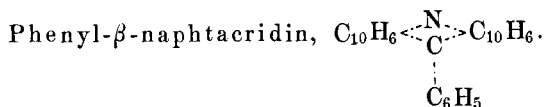
in kleinen, weissen Krystallnadeln, deren Schmelzpunkt zu 203° C. (uncorr.) bestimmt wurde. Der Analyse nach entsprechen sie einem 2fach gechlorten Benzoyldinaphtylamin, und da aus ihnen durch Verseifen mit Alkalien unveränderte Benzoësäure erhalten wird, so wird man den übrigen Thatsachen gegenüber wohl keinen Zweifel mehr haben können, dass die beiden Chloratome je in einen Naphtylrest eingetreten sind, dass also die folgende Formel die Constitution unserer Verbindung darstellt:



	Berechnet	Gefunden
C	73.3	73.07 pCt.
H	3.84	— »
Cl	16.06	15.85 »

Nach diesen Resultaten kommt also den β -Naphtylresten in den untersuchten tertiären Amidien die Fähigkeit zu, schon bei **niederer Temperatur** die Zerlegung des Phosphorpentachlorids in Trichlorid und Chlor zu bewirken, um sich auf **Kosten** des letzteren einfach zu chloriren. Naphtylverbindungen einfacherer Zusammensetzung — wie Naphtalin, Naphtylamin u. s. w. — zeigen diese Eigenschaft nicht, ihre Chloroformlösungen lassen vielmehr auch bei anhaltendem Kochen Phosphorpentachlorid ganz intakt. In wie weit die, den oben beschriebenen tertiären Amidien entsprechenden α -Naphtylverbindungen mit Pentachlorid zu reagiren vermögen, darüber habe ich soeben begonnen, in Gemeinschaft mit Hrn. Brandt Versuche anzustellen.

Von besonderem Interesse musste es weiter erscheinen, auch die Einwirkung von Phosphorpenoxyd auf die betreffenden β -Naphtylverbindungen zu studiren. Nach den Untersuchungen, die ich gemeinschaftlich mit Hrn. Brandt in dieser Hinsicht ausgeführt habe, verläuft jedoch diese Reaktion ganz normal. Es wird einfach Wasser entzogen, und dadurch entstehen Basen, die offenbar der Acridinreihe angehören, und sich von dem, aus dem Benzoyldiphenylamin entstehenden, Phenylacridin nur dadurch unterscheiden, dass im einen Fall beide, im andern einer der Benzolkerne des einfachen Acridins durch Naphtalinkerne vertreten sind. Man erhält dieselben Verbindungen auch durch Einwirkung von Chlorzink, und ebenso liefert ein Gemisch der sekundären Amine (Dinaphtylamin, Phenylnaphtylamin) mit Benzoësäure unter dem Einfluss von Phosphorpenoxyd (wie Chlorzink) dieselben Produkte.



Die Schmelze von 1 Gewichtstheil Dinaphtylamin, 1 Gewichtstheil Benzoësäure und $1\frac{1}{2}$ —2 Gewichtstheilen Phosphorsäureanhydrid wird mit Kalilauge extrahirt und der nach dem Auswaschen mit Wasser getrocknete Rückstand der Sublimation unterworfen. Man erhält hellgelbe Nadeln, welche constant bei 294^0 C. (uncorr.) schmelzen. Die Analysen ergaben:

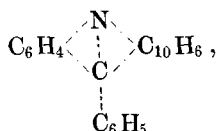
	Ber. für $\text{C}_{27}\text{H}_{17}\text{N}$	Gefunden
C	91.27	91.32 pCt.
H	4.79	5.04 »
N	3.97	4.35 »

Die basischen Eigenschaften des Phenyl- β -naphtacridins sind sehr gering; die Base löst sich wohl in Salzsäure auf, allein es gelingt nicht, aus solcher Lösung, auch wenn concentrirte Salzsäure angewendet war, das salzsaure Salz zu erhalten. Man erhält dieses durch Einleiten von salzsaurem Gas in die heisse Eisessiglösung der Base. Beim Erkalten scheiden sich dann lange goldrothe, glänzende Nadeln aus, die aber beim Zusammenkommen mit Wasser oder Alkohol unter Salzsäureabgabe sofort zersetzt werden. Die Analysen dieses Salzes ergaben bis jetzt, offenbar in Folge seiner Unbeständigkeit, 1—2 pCt. Salzsäure zu wenig; dagegen wurden mit dem Platindoppelsalz, welches aus der mit salzsaurem Gas versehenen Eisessiglösung auf Platinchloridzusatz in Form von schönen, gelben, glänzenden Nadeln ausfällt, befriedigende Resultate erhalten.

	Berechnet	Gefunden
	für $(\text{C}_{27}\text{H}_{17}\text{N} \cdot \text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4$	
Pt	17.38	17.03 pCt.

Ausserdem haben wir noch das chromsaure Salz dargestellt, kleine glänzende, rothbraune Nadeln, die aus der Eisessiglösung der Base auf Chromsäurezusatz ausfallen.

Aus dem β -Naphtylphenylamin und Benzoësäure entsteht in gleicher Weise unter dem Einfluss von Phosphorpentoxyd das gemischte Acridin von der Formel:



wir nennen es:

Phenylbenz- β -naphtacridin: Sublimirt in fast weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 198^0 C. (uncorr.); liefert mit wässriger Salzsäure,

wenn diese im Ueberschuss, direkt das salzsaure Salz in schönen gelben Nadeln, die aus Wasser, wie aus Alkohol umkrystallisirt werden können, wenn einige Tropfen freier Säure zugesetzt wurden; das Salz schmilzt bei 235° C. Das Platindoppelsalz bildet glänzende, gelbe Krystallnadeln, deren Analyse 18.9 pCt. Platin finden liess; es berechnen sich für die Formel: $(C_{23}H_{15}N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$: 19.1 pCt. Platin.

Mit der eingehenden Untersuchung der beiden neuen Basen ist augenblicklich Hr. Brandt in meinem Laboratorium beschäftigt, und ich möchte nur noch in der Beziehung, die mich zunächst am meisten interessirt, hinzufügen, dass beide Basen beim Erhitzen mit Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohr in schönen, rothen Nadeln krystallisirende Verbindungen liefern; wenn nun auch die Analysen dieser Verbindungen mit den Formeln der einfachen Additionsprodukte: $C_{27}H_{17}N \cdot CH_3J$ und $C_{23}H_{15}N \cdot CH_3J$, gut übereinstimmende Analysen ergeben, so möchte ich dieselben nach den Erfahrungen, die ich über die Reaction von Benzylchlorid und Phenylacridin zu machen Gelegenheit hatte, doch nicht ohne Weiteres als die reinen Additionsprodukte ansprechen: es ist nämlich nach Versuchen, die Hr. Nicolaysen in meinem Laboratorium in der verschiedensten Art angestellt hat, nicht möglich, ein Additionsprodukt von Phenylacridin mit Benzylchlorid darzustellen; beim Erhitzen der beiden Substanzen im zugeschmolzenen Rohr auf Temperaturen unter 200° C. tritt gar keine Reaction ein, und erhitzt man höher, auf 210—220° C., dann entsteht nur salzsaures Phenylacridin! Dieses krystallisirt aus der heissen wässrigen Lösung des Röhreninhaltes (die erkalteten Röhren zeigen beim Oeffnen in der Kälte nicht den geringsten Druck) zunächst in gut ausgebildeten, tief-dunkelrothen Oktaëdern, die aber beim Umkrystallisiren aus Wasser, dem einige Tropfen Salzsäure zugesetzt sind, die bekannten langen, gelben Nadeln des salzsauren Phenylacridins ergaben.

Ohne des Näheren auf diese noch nicht ganz abgeschlossene Untersuchung von Nicolaysen und mir einzugehen, möchte ich hier nur noch einige vorläufige Bemerkungen über die neueste Veröffentlichung Bernthsen's »Die Acridine«¹⁾, soweit dieselbe die alkylirten Derivate des Phenylacridins betrifft, anknüpfen.

In dieser Abhandlung (S. 23) heisst es: »Seinem ganzen Verhalten nach ist die beschriebene Acridiniumverbindung als eine quaternäre Ammoniumbase anzusehen!« Nun, ich muss gestehen, unter allen den im vorangehenden (S. 20—23) aufgeführten Eigenschaften, durch welche sich die nach dem Behandeln mit Jodmethyl erhaltene Base von reinem Phenylacridin unterscheidet, kann

1) Ann. Chem. Pharm., 124, S. 1 ff.

ich keine einzige entdecken, welche für ein quaternäres Ammoniumhydroxyd charakteristisch wäre! Und die S. 21 angeführte Analyse, die übrigens 0.9 pCt. Stickstoff zuviel ergeben hat, kann auch wohl kaum in's Gewicht fallen, da gleich weiter unten auf die leichte Zersetzbarkeit derselben, die schon bei 90 bis 95° C. hervortritt, hingewiesen ist, und das aus ihr dargestellte Platindoppelsalz nach dem Trocknen bei 60—70° C. die Zusammensetzung der einfachen Phenylacridinverbindung ergeben hat.

Wollte man wirklich davon absehen, dass es für den Charakter einer Ammoniumbase entscheidend ist, dass sie in Wasser löslich, in Aether dagegen unlöslich ist, und dass sie aus ihren Salzen durch Alkalien nicht abgeschieden werden kann, so könnte man das Fehlen dieser Eigenschaften für die alkylierten Chinolinderivate wenigstens doch gewiss nicht so, wie es Bernthsen (S. 24) will, von der Anwesenheit complicirter Atomgruppen herleiten, da ja die, von den viel complicirter zusammengesetzten Chinabasen, in deren Molekül ein Chinolinkomplex nur einen Theil ausmacht, derivirenden quaternären Ammoniumverbindungen diese Eigenschaften nicht im entferntesten eingebüsst haben. Aber auch die, bis jetzt wenigstens, immer als charakteristisch betrachtete Eigenschaft der Ammoniumhydroxyde, direkt mit Kohlensäure Salze zu bilden, müsste man aufgeben, wenn die alkylierten Derivate des Chinolins oder des Phenylacridins als Ammoniumbasen erscheinen sollen, denn auch die aus dem Jodmethyl-Additionsprodukt des letzteren (Phenylacridin) abgeschiedene Base giebt nach den Untersuchungen von Nicolaysen und mir nur im feuchten Zustand ein kohlen-saures Salz, das ebenso wie das entsprechende Chinolinderivat, beim Trocknen über Schwefelsäure zugleich mit dem Wasser seine Kohlensäure verliert!

Eine chemische Grundlage zur Charakteristik der organischen Ammoniumbasen würde damit verschwunden sein, und wenn Herr Bernthsen (S. 24) sagt: »Ich verstehe unter organischen Ammoniumbasen nicht etwa nur, sondern allgemein diejenigen Verbindungen, welche sich von dem hypothetischen Ammoniumhydroxyd, $\text{NH}_4 \cdot \text{OH}$, durch Zersetzung der 4 Wasserstoffatome durch organische Gruppen ableiten, auch wenn . . .«, so heisst das schliesslich nichts weiter, als: eine organische Ammoniumbase ist — eine organische Ammoniumbase.

Freiburg, im Juli 1884.