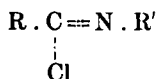


**209. Feodor Just: Ueber einige neue Imidchloride und über die Producte ihrer Umsetzung mit Natriummalonsäureester.**

(Eingegangen am 19. April.)

Durch das kürzlich<sup>1)</sup> von mir beschriebene Verfahren zum synthetischen Aufbau von Chinolinderivaten hat die interessante Körperklasse, welcher ihr Entdecker Wallach den Namen der Imidchloride beilegte, neue Bedeutung erlangt. Damit hat sich aber zugleich auch das Bedürfniss nach neuen Vertretern der genannten Gruppe von Verbindungen geltend gemacht. Zwar ist durch die Untersuchungen Wallach's über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Säureamide<sup>2)</sup> eine ganze Summe der in Rede stehenden Chloride bekannt geworden, es fehlte aber an den für die Synthese von Chinolinabkömmlingen brauchbaren Imidchloriden, d. h. an solchen, welche für R' in der allgemeinen Formel:



einen Benzolkern enthalten.

Von den bisher bekannten Imidchloriden genügten dieser Forderung nur die sechs folgenden:

1. das Imidchlorid des Benzanilids  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CCl} \equiv \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ ,
2. das Imidchlorid des Acetanilids  $\text{CH}_3 \cdot \text{CCl} \equiv \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ ,
3. das Imidchlorid des Acetorthotoluidids  $\text{CH}_3 \cdot \text{CCl} \equiv \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$  (*o*),
4. das Imidchlorid des Acetparatoluidids  $\text{CH}_3 \cdot \text{CCl} \equiv \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$  (*p*),
5. das Imidchlorid des Phenylloxaminsäureesters  $(\text{COOC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CCl} \equiv \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ <sup>3)</sup>,
6. das Imidchlorid des Paratolyloxaminsäureesters  $(\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{CCl} \equiv \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3))$  (*p*).<sup>4)</sup>

Besonders gute Resultate wurden mit dem Benzanilidimidchlorid erzielt. Es mag dies damit im Zusammenhange stehen, dass gerade bei diesem Chlorid auch R durch einen aromatischen Rest vertreten ist und dadurch die Gelegenheit der Basenbildung aus dem Imidchlorid allein abgeschnitten oder wenigstens erschwert ist.<sup>5)</sup> Es durfte des-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 2632.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 184, 1, und 214, 193.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 184, 275.

<sup>4)</sup> Ann. Chem. Pharm. 184, 287.

<sup>5)</sup> Ann. Chem. Pharm. 184, 288.

halb vermuthet werden, es möge ähnlich glatt die Chinolinbildung sich vollziehen, wenn die Imidchloride der drei isomeren Toluidine, sowie der beiden Naphtylamine zu Ausgangspunkten gewählt würden.

In dieser Erwartung sind die obengenannten Chloride dargestellt und bezüglich ihrer Umsetzung mit Natriummalonsäureester näher studirt worden.

## I. Darstellung und Eigenschaften der Imidchloride.

### a) Benzoylparatoluidimidchlorid, $C_6H_5 \cdot CCl \equiv N \cdot C_6H_4(CH_3) (p)$ .

Zur Bereitung des Benzoylparatoluidimidchlorids verfährt man mit bestem Erfolge nach den für die Darstellung des Benzanilidimidchlorids von Wallach gemachten Angaben.<sup>1)</sup>

Reines Benzoylparatoluidin und Phosphorpentachlorid mischt man in molekularen Mengen in einem geräumigen Fractionskolben, der mit einem absteigenden Kühler verbunden ist, zusammen und leitet durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade die Reaction ein. Die Masse verflüssigt sich unter gleichzeitiger Abspaltung von Salzsäure, welche man am besten durch eine mit der Vorlage communicirende Wasserstrahlpumpe wegsaugen lässt. Nach dem Abdestilliren des bei der Reaction gebildeten Phosphoroxychlorids im Vacuum hinterbleibt eine beinahe farblose Flüssigkeit, welche während des Abkühlens zu einer festen, krystallinischen Masse wird.

Da dieser mit grosser Hartnäckigkeit kleine Mengen von Phosphoroxychlorid anhaften, so thut man gut, längere Zeit hindurch einen getrockneten Luftstrom durch das auf dem Wasserbad erwärmte Rohproduct hindurchzusaugen, dasselbe darauf in heissem, über Natrium getrocknetem Petroleumäther zu lösen, die Lösung mit etwas trockner Thierkohle zu schütteln und in ein Erlenmeyer'sches Kölbchen zu filtriren, welches, um den Zutritt feuchter Luft zu verhindern, wohl verschlossen werden muss. Nach längerem Stehen setzt die klare Flüssigkeit grosse, vollkommen durchsichtige, prismatisch ausgebildete Krystalle ab, welche — durch Abpressen zwischen Filtrirpapier von der Mutterlauge befreit und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet — bei der Analyse zu folgenden Ergebnissen führten:

1) 0.2002 g Substanz lieferten 0.5352 g Kohlensäure und 0.0982 g Wasser.

2) 0.1560 g Substanz lieferten 0.4164 g Kohlensäure und 0.0775 g Wasser.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 184, 80.

3) 0.2555 g Substanz, mit reiner Natronlauge gekocht, verlangten nach der Volhard'schen Methode titirt 11.25 ccm Zehntelnormal-Silbernitrat.

4) 0.3240 g Substanz verlangten 14.00 ccm Zehntelnormal-Silbernitrat.

Berechnet für		Gefunden			
$C_6H_5 \cdot CCl = N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$		I.	II.	III.	IV.
C <sub>14</sub>	168    73.20	72.91	72.80	—	— pCt.
H <sub>12</sub>	12    5.23	5.45	5.52	—	— „
N	14    6.10	—	—	—	— „
Cl	35.5    15.47	—	—	15.63	15.30 „
	229.5    100.00				

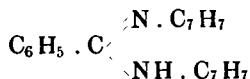
Die Einwirkung von Fünffachchlorphosphor auf Benzoylparatoluidin verläuft demnach unter den angegebenen Bedingungen nach folgenden Gleichungen:

- $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4(CH_3) + PCl_5 = C_6H_5 \cdot CCl_2 \cdot NH \cdot C_6H_4(CH_3) + POCl_3$ .
- $C_6H_5 \cdot CCl_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot (CH_3) = HCl + C_6H_5 \cdot CCl = N \cdot C_6H_4 \cdot (CH_3)$ . \*

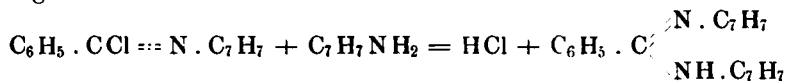
Phosphoroxychlorid wurde in fast theoretischer Menge erhalten.

Die zur Analyse benutzten Krystalle schmolzen bei 52°. Beim längeren Liegen an der Luft verlieren sie ihre Durchsichtigkeit und zerfallen schliesslich in ein aus Benzoylparatoluidin bestehendes weisses Pulver. Schneller erfolgt diese Rückbildung des Toluidids beim Kochen mit Wasser oder Alkohol. Wie in seinem Verhalten gegen Feuchtigkeit zeigt sich das neue Chlorid auch in seiner Wirkung auf Anilin und Toluidin vollkommen analog den bereits bekannten Imidchloriden.

Paratoluidin wirkt lebhaft auf das Benzoylparatoluidimidchlorid ein. Dabei bildet sich neben salzsaurem Paratoluidin eine Basis, welche, durch Kochen mit Salzsäure als Hydrochlorat in Lösung gebracht und durch Alkali gefällt, nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt 131° zeigt, denselben Schmelzpunkt, den Bernthsen<sup>1)</sup> für das von ihm aus Benzonitril und Toluidinchlorhydrat erhaltene Benzenylditolylamid:



angiebt. Mit dieser Basis stimmt der nach dem Schema



<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 184, 357.

entstanden zu denkende Körper in allen seinen Eigenschaften vollkommen überein.

Ebenso leicht wie auf Paratoluidin reagirt das Chlorid auch auf Phenylhydrazin. Diese Reaction muss noch eingehender studirt werden. Sie führt zu einer rothgefärbten Verbindung von dem Charakter der Amidine.

b) Benzoylorthotoluididimidchlorid,



Benzoylorthotoluidid setzt sich mit Phosphorpentachlorid unter genau den bei der Paraverbindung angegebenen Versuchsbedingungen und Erscheinungen zu einem chlorhaltigen Körper um, der seinen Eigenschaften und Umsetzungen mit Wasser, Anilin und vor allem mit den Natriumverbindungen der Malonsäureester und Acetessigester nach entschieden als das Benzoylorthotoluididimidchlorid angesehen werden muss. Während die entsprechende Paraverbindung ausgezeichnet krystallisirt, konnte die Orthoverbindung nur schwer in Krystallen erhalten werden. Es war unmöglich, dieselbe in ganz analysenreinem Zustande zu gewinnen.

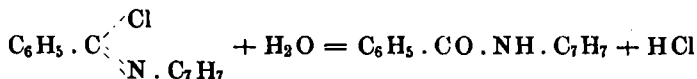
Die nach der Volhard'schen Methode ausgeführten Chlorbestimmungen fielen aus wie folgt:

1) 0.3033 g des, nach dem Verjagen des Phosphoroxychlorids, in Petroleumätherlösung mit Thierkohle behandelten und nach dem Abfiltriren vom Lösungsmittel wieder befreiten Rohproductes verlangten, mit Natronlange gekocht, 13.3 ccm Zehntelnormalsilbernitrat.

2) 0.1530 g in derselben Weise gereinigter Substanz erforderten 6.7 ccm Zehntelnormalsilberlösung.

für $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CCl} = \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$	Berechnet	Gefunden	
	Cl	I.	II.
	15.47	15.57	15.60 pCt.

An feuchter Luft oder mit Wasser zusammengebracht verwandelt sich das Chlorid, wie nach der Analogie nicht anders zu erwarten ist, im Sinne der Gleichung



in Benzoylorthotoluidid. Mit trockenem Anilin im Ueberschuss versetzt bildet das Imidchlorid unter starker Wärmeentwicklung neben Anilinchlorhydrat eine Base, welche aus ihrer Lösung in Salzsäure mit Alkalien als voluminöser, weisser Niederschlag gefällt werden kann.

## c) Benzoylmetatoluidimidchlorid,

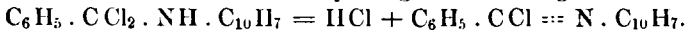


Durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Metatoluidin entsteht das bisher in der Literatur noch nicht verzeichnete Benzoylmetatoluidin,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$  (m), welches durch Digeriren mit einer Lösung von kohlensaurem Natron und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt, bei  $125^\circ$  schmilzt und mit Fünffachchlorphosphor behandelt ein Imidchlorid liefert, das sich den entsprechenden Verbindungen der Para- und Orthoreihe vollständig analog verhält. Es konnte bisher ebensowenig wie die Orthoverbindung krystallisirt erhalten werden. (Gefundener Chlorgehalt 16.02 pCt., berechnet 15.47 pCt.)

d) Benzoyl- $\beta$ -naphthylaminimidchlorid,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CCl} = \text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7$ .

Imidchloride von überraschend grosser Beständigkeit und besonders grossem Krystallisationsvermögen entstehen aus den Monobenzoylderivaten des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthylamins. Die Reaction derselben auf Phosphorpentachlorid tritt zwar erst nach längerem Erwärmen auf dem Wasserbade ein, verläuft aber im Uebrigen gerade so wie die Imidchloridbildung aus den Benzoyltoluidinen. Ebensowenig wie bei den letzteren gelingt es, die Reaction so zu leiten, dass sie bei der Bildung von Amidchloriden stehen bleibt.

$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7 + \text{PCl}_5 = \text{POCl}_3 + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CCl}_2 - \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , da bei der Temperatur, bei welcher die Einwirkung überhaupt eintritt, auch schon die Salzsäureabspaltung ihren Anfang hat:



Benzoyl- $\beta$ -naphthylamin lässt sich mit Phosphorpentachlorid in ein Imidchlorid überführen, das aus Petroleumäther in grossen, farblosen, blätterigen Individuen krystallisirt, die bei  $68^\circ$  schmelzen und bei der Analyse zu der erwarteten Formel stimmende Werthe ergaben.

1) 0.1524 g Substanz lieferten 0.4249 g Kohlensäure und 0.0672 g Wasser.

2) 0.2936 g Substanz, mit Natronlauge zersetzt, verlangten, nach der Volhard'schen Methode titrirt, 11.2 ccm Zehntelnormalsilberlösung.

für $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CCl} = \text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7$	Berechnet	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	76.84	76.04	—	
H	4.52	4.90	—	>
Cl	13.37	—	13.54	>

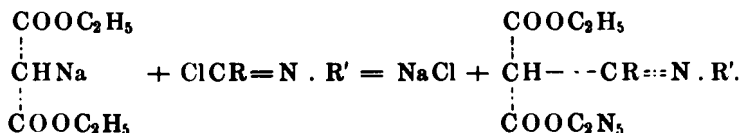
Die Krystalle sind in kaltem Petroleumäther ziemlich schwer löslich, von heissem Petroleumäther aber werden sie leicht aufgenommen. An feuchter Luft liegend werden sie matt und undurchsichtig, indem sie sich allmählich in Benzoyl- $\beta$ -naphthylamin zurückverwandeln.

e) Benzoyl- $\alpha$ -naphthylaminimidchlorid,  
 $C_6H_5 \cdot CCl=N \cdot C_{10}H_7$ .

Wenn ganz reines Benzoyl- $\alpha$ -naphthylamin zur Verwendung kommt, so liefert dieses genau so wie die  $\beta$ -Verbindung ein nicht minder schön krystallisirendes Imidchlorid vom Schmelzpunkt  $60^\circ$ . Es ist bei weitem leichter löslich in kaltem Petroleumäther als die  $\beta$ -Verbindung.

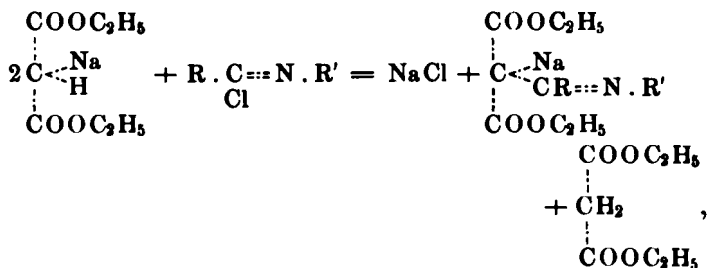
II. Einwirkung der Imidchloride auf Natriummalonsäureester.

Wie nach dem Verhalten des Benzanilidimidchlorids gegen Natriummalonsäureester<sup>1)</sup> erwartet werden durfte, reagirt der letztere mit den beschriebenen Imidchloriden sammt und sonders in der Art, dass er unter Chlornatriumabscheidung sein Metallatom gegen den mit dem Chlor der Imidchloride verbundenen organischen Rest austauscht. Dieser Vorgang kann durch folgende allgemeine Gleichung versinnbildlicht werden:



Es ist bereits früher darauf hingewiesen worden, dass neben dem monosubstituirten Ester unter vorübergehender Bildung von dessen Natriumverbindung eine gewisse Quantität des Disubstitutionsproductes entsteht. Da die zweifach substituirten Ester sich aber zur Ueberführung in Chinolinderivate nicht eignen, so ist einstweilen nur auf die Monosubstitutionsproducte Rücksicht genommen worden.

Man gewinnt sie am besten in der Weise, dass man auf 1 Molekül Imidchlorid 2 Moleküle Natriummalonsäureester in ätherischer oder petroleumätherischer Suspension anwendet und das Gemisch auf dem Wasserbade am Rückflusskühler etwa eine Stunde lang erwärmt. Dabei entstehen, unter Regenerirung der Hälfte des zur Reaction gebrachten Malonsäureesters, entsprechend dem Schema:



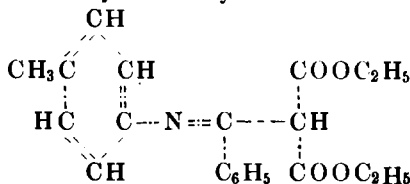
<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 2623.

intensiv gelb gefärbte Natriumverbindungen, welche theilweise in dem Aether gelöst, theilweise in demselben suspendirt sind. Auf Zusatz von Salzsäure zur Reactionsmasse erhält man beinahe farblose Lösungen der freien Ester.

Es ist übrigens nicht nöthig, von ganz reinem Imidchlorid auszugehen. Man kann ohne Schaden auch so verfahren, dass man den nach dem Abdestilliren des Phosphoroxychlorids hinterbleibenden Rückstand mit trockenem Petroleumäther aufnimmt, die Lösung mit Thierkohle schüttelt und direct in den Natriummalonsäureesterbrei hineinflütrirt.

Nach dem geschilderten Verfahren sind die folgenden Körper dargestellt worden.

a) Paratolylbenzenylmalonsäureester,

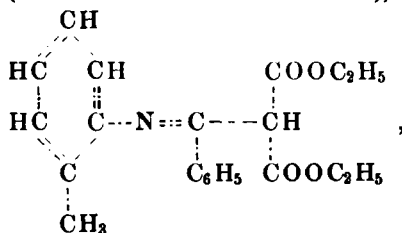


Dieser Ester entsteht aus Benzoylparatoluidimidchlorid und Natriummalonsäureester. Er bildet ein dickflüssiges Oel, das trotz zehnmonatlichen Stehens nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Die weiter unten zu besprechende Spaltung des Esters mittelst verdünnter Salzsäure lässt nicht daran zweifeln, dass der Paratolylbenzenylmalonsäureester vorliegt.

Die Wechselwirkung zwischen Benzoylorthotoluidimidchlorid und der Mononatriumverbindung des Malonsäureesters hat mit gütiger Genehmigung meines verehrten Lehrers, des Hrn. Prof. Wislicenus, Hr. stud. Werner studirt, welcher über den dabei sich bildenden Ester folgende Mittheilung macht. Der

b) Orthotolylbenzenylmalonsäureester

(von Bruno Werner untersucht),



stellt, aus Alkohol umkrystallisirt, grosse, harte, stark lichtbrechende Individuen des monoklinen oder triklinen Systems dar, die den Kry-

stallen des Anilbenzenylmalonsäureesters zum Verwecheln ähnlich sind. Der Körper ist leicht löslich in Aether, etwas schwerer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Er schmilzt bei 95°.

Die Elementaranalyse und die Stickstoffbestimmung ergaben mit der Formel des Orthotolylbenzenylmalonsäureesters gut übereinstimmende Resultate.

I) 0.2300 g Substanz lieferten 0.6020 g Kohlensäure und 0.1410 g Wasser.

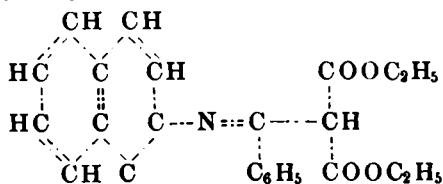
II) 0.2510 g Substanz gaben 9.4 ccm Stickstoff bei 23° und 752 mm.

	Berechnet	Gefunden	
	für $C_{21}H_{23}NO_4$	I.	II.
C	71.38	71.38	— pCt.
H	6.51	6.81	— >
N	3.96	—	4.16 >

c) Metatolylbenzenylmalonsäureester

ist von mir zwar dargestellt, aber wegen unzureichender Quantität noch nicht in analysenreinen Zustand gebracht worden. Die Spaltung durch Salzsäure macht seine Existenz aber unzweifelhaft.

d)  $\beta$ -Naphtylbenzenylmalonsäureester,



Die aus dem Benzoyl- $\beta$ -naphtylaminimidchlorid durch Vermittelung des Natriummalonsäureesters erhaltliche Substanz ist im Gegensatz zu der Anil- und den Tolyilverbindungen ungemein schwer löslich in Aether. Die Krystallform ist anscheinend dieselbe wie die des Anil- und des Orthotolylbenzenylmalonsäureesters. Der Körper zeigt den Schmelzpunkt 140.5°. Die mit der geschmolzenen und wieder erstarrten Substanz ausgeführte Elementaranalyse fiel aus wie folgt:}]

0.2310 g Substanz lieferten 0.6281 g Kohlensäure und 0.1288g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
	für $\beta$ -Naphtylbenzenylmalonsäureester, $C_{24}H_{23}NO_4$	
C	74.04	74.16 pCt.
H	5.91	6.20 >





Die Tolybenzenylmalonsäureester spalten sich in Acetophenon und Toluidin, die Naphtylester in Acetophenon und Naphtylamin. Partiiell findet diese Spaltung schon beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol statt. Sie giebt sich namentlich bei der  $\alpha$ -Naphtylverbindung durch den deutlichen Geruch nach  $\alpha$ -Naphtylamin zu erkennen.

Die interessante Condensation der Ester zu Derivaten des Chinolins soll den Gegenstand einer späteren Mittheilung bilden.

Leipzig. Chem. Laboratorium des Hrn. Prof. J. Wislicenus.

## 210. Ernst Beckmann: Zur Kenntniss der Isonitrosoverbindungen.

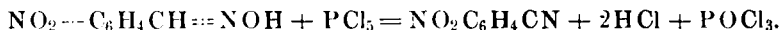
[I. Mittheilung.]

(Eingegangen am 19. April.)

### Ueber das Diphenylacetoxim.

Gelegentlich einer Untersuchung des Menthols und dessen ersten Oxydationsproductes, des Menthons<sup>1)</sup>, legte ich mir die Frage vor, ob es nicht möglich sei, von der krystallinischen Oximidoverbindung des letzteren ausgehend, durch einfache Reactionen ein Urtheil über die anderweitigen Bindungsverhältnisse des zweiwerthig mit der Oximido-Gruppe vereinigten Kohlenstoffatoms zu erlangen.

Gabriel<sup>2)</sup> hat aus *m*-Nitrobenzaldoxim durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid *m*-Nitrobenzonitril erhalten:



Gesetzt nun, dass z. B. durch Ersatz des Aldehydwasserstoffatoms durch einen Kohlenwasserstoffrest die Salzsäureabspaltung erschwert würde, so könnte die Reaction für die Entscheidung, ob in einem fraglichen Falle ein Aldehyd oder Keton vorliege, von einigem Werthe sein.

Um über die Wirkungsweise des Phosphorpentachlorids auf Isonitrosoverbindungen ein allgemeineres Urtheil zu gewinnen, ist es natürlich nothwendig, die verschiedensten Repräsentanten derselben in Reaction zu bringen.

<sup>1)</sup> Mittheilungen darüber folgen demnächst.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI, 522.