

Der Methyl- und Aethylester wurden durch Einleiten von Salzsäure in die methyl- bezw. äthylalkoholische Lösung der Säure erhalten. Ersterer krystallisirt aus Methylalkohol in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 123—125°.

Analyse: Ber. für  $C_{20}H_{13}O_3 \cdot CH_3$ .  
 Procente: C 79.75, H 5.06.  
 Gef. » » 80.14, » 5.27.

Der Aethylester schießt aus Alkohol in Blättchen an. Schmelzpunkt 99—101°.

Analyse: Ber. für  $C_{20}H_{13}O_3 \cdot C_2H_5$ .  
 Procente: C 80.00, H 5.46.  
 Gef. » » 80.41, » 5.77.

Braunschweig, Techn. Hochschule, Labor. für analyt. und techn. Chemie.

## 95. C. Blacher: Synthesen mittels Natramidverbindungen.

[I. Mittheilung.]

(Eingegangen am 11. März.)

Die leichte Ersetzbarkeit einiger charakteristischer, am Kohlenstoff sitzender Wasserstoffatome durch Metalle hat zu den fruchtbarsten Synthesen in der organischen Chemie geführt; ebenso hat die Ersetzbarkeit der an einem Stickstoffatom befindlichen Wasserstoffatome durch Metalle schon zu einzelnen Versuchen, analoge Synthesen auszuführen, Veranlassung gegeben, jedoch ist es bei den einzelnen Versuchen geblieben und eine Untersuchung dieser Synthese im Allgemeinen fehlt noch.

Die von mir unternommene Arbeit soll nun der Anfang einer systematischen Untersuchung dieses Gebietes sein.

Was die Ersetzbarkeit der in Rede stehenden Wasserstoffatome anbetrifft, so ist sie nicht überall die gleich leichte. Im Allgemeinen lassen sich die Amidwasserstoffe leichter durch Metalle ersetzen wie die Aminwasserstoffe. Auf das Diphenylamin wirkt das Natrium erst bei dessen Siedetemperatur (310°)<sup>1)</sup>; Kalium wirkt auf Anilin schon leichter ein<sup>2)</sup>; ein Säureradical wirkt jedoch immer günstig; das Natracetanilid lässt sich bekanntlich darstellen durch Einwirkung von Natriumäthylat auf Acetanilid und Abdestilliren des Alkohols im Vacuum, und das Dibenzamid löst sich sogar in Natronhydrat zu dem

<sup>1)</sup> Heydrich, diese Berichte 18, 2156.

<sup>2)</sup> Mertz, Weith, diese Berichte 6, 1514.

Salze  $(C_6H_5 \cdot CO)_2NNa$ , welches beim Einengen der Lösung herauskrystallisirt, und hat die Eigenschaften einer einbasischen Säure<sup>1)</sup>.

Es war nun zu erwarten, dass sich das Natrium auch in die Säureamide selbst wird einführen lassen können; beim Acetamid sind die Verbindungen  $Hg(C_2H_5O \cdot NH)_2$ <sup>2)</sup> und  $Ag(C_2H_5O \cdot NH)$  schon bekannt, jedoch nicht zu synthetischen Zwecken benutzt worden, und das Acetamidnatrium ist meines Wissens nach nicht dargestellt worden.

Ich habe nun gefunden, dass das Natrium sich sehr leicht in die Säureamide einführen lässt und habe das Acetamidnatrium, das Benzamidnatrium und das Phenylharnstoffnatrium dargestellt und zwar auf folgende Weise:

Eine Molekel des Amids wurde in der gerade zur Lösung nöthigen Menge absoluten Alkohols heiss gelöst, diese Lösung in eine einer Molekel entsprechende, 5 procentige Lösung von Natrium in absolutem Alkohol gegossen und der Alkohol im Vacuum im Wasserbade abdestillirt; schon nach einiger Zeit krystallisirte die Natriumverbindung in glänzenden Blättchen aus dem Alkohol; nach dem vollständigen Abdestilliren des Alkohols wurde die Substanz noch einige Stunden im Vacuum im Wasserbade oder im Oelbade bei einer Temperatur 200°, bei welcher diese Verbindungen noch beständig sind, gehalten. Gewöhnlich war schon die Wasserbadtemperatur genügend, denn der Rückstand hatte das für die Natriumverbindung nöthige theoretische Gewicht; das Trocknen konnte durch Herausnehmen und Pulvern der Substanz beschleunigt werden.

In diesem feinpulverigen, staubtrockenen Zustande wurden die Natriumverbindungen zu den Synthesen verwandt und zwar, da Anwesenheit von hydroxylhaltigen Lösungsmitteln bei der Synthese sofort das Amid regenerirte, suspendirt in über Natrium destillirtem Aether, Benzol, Toluol und Xylol, je nach der für die Umsetzung günstigen Temperatur.

Um eine Analogie mit den Malon- und Acetessigestersynthesen beizubehalten, habe ich die Einwirkung von 1. halogensubstituirten Kohlenwasserstoffen, 2. Säurechloriden, 3. Jod und 4. halogensubstituirten Säureestern auf die Natriumverbindungen vorgenommen und zur Prüfung der Synthesen das Benzamid dem Acetamid vorgezogen, weil letzteres wegen seiner Wasserlöslichkeit Schwierigkeiten beim Aufarbeiten bieten konnte.

Zu jedem der vier Versuche habe ich nun die bequemsten Repräsentanten gewählt und folgende Synthesen durchzuführen versucht.

1) Barth, Senhofer, diese Berichte 9, 975.

2) Markownikow, J. 1865, 325.

1.  $C_6H_5 \cdot CO \cdot NHNa + ClCH_2 \cdot C_6H_5$   
 $= C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 + ClNa.$
2.  $C_6H_5 \cdot CO \cdot NHNa + ClCO \cdot C_6H_5$   
 $= (C_6H_5 \cdot CO)_2NH + ClNa.$
3.  $2 C_6H_5 \cdot CO \cdot NHNa + J_2 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot NH)_2 + 2 JNa.$
4.  $C_6H_5 \cdot CO \cdot NHNa + ClCH_2 \cdot COOC_2H_5$   
 $= C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5 + ClNa.$

#### 1. Einwirkung von Benzylchlorid auf Benzamidnatrium.

Eine Molekel Benzamidnatrium (3.5 g) wurde in Xylol (50 ccm) suspendirt, die entsprechende Menge Benzylchlorid (3 g) zugegeben und die Masse an einem mit Chlorcalciumrohr versehenen Steigrohr kochen gelassen. Nach 13 Stunden war neutrale Reaction eingetreten; die Lösung wurde heiss vom ausgeschiedenen Kochsalz abfiltrirt, aus dem Filtrat krystallisirte eine Substanz, die sich durch Fractioniren aus Benzol leicht in Benzamid und eine Verbindung zerlegen liess, welche aus Alkohol und Wasser umkrystallisirt den Schmp. 105—107° hatte und in kurzen Prismen ausfiel.

Es war das erwartete Benzoylbenzylamin,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ , wie folgende Analyse zeigt.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{13}NO$ .

Procente: C 79.62, H 6.16.  
 Gef. » » 79.66, » 6.34.

Diese Verbindung ist in der Hitze löslich in Benzol, Chloroform, in der Kälte in Alkohol, Aceton, unlöslich in Ligroin und Wasser.

Bei weiterer Ausarbeitung dieser Synthese will ich versuchen durch Spaltung ausser zu dem schon von Rudolph<sup>1)</sup> auf diesem Wege erhaltenen Benzylamin auch zu dem Methylamin, Aethylamin und womöglich zum Aethylendiamin zu gelangen, falls ihre Benzoyl- oder Acetyl-derivate sich auf diesem Wege darstellen lassen.

#### 2. Einwirkung von Benzoylchlorid auf Benzamidnatrium.

Eine Molekel Benzamidnatrium (3.5 g) wurde in Xylolsuspension mit der einer Molekel entsprechenden Menge (3.5 g) Benzoylchlorid in Reaction gebracht; sofort erwärmte sich die Flüssigkeit stark und war auch bald neutral. Nach dem Abkühlen wurde der ausgeschiedene Niederschlag durch Absaugen von der Flüssigkeit getrennt, getrocknet und mit Wasser ausgekocht. Chlornatrium löste sich im Wasser, ebenso Benzamid, welches nach dem Erkalten ausfiel. Beim weiteren Auskochen des Niederschlags mit möglichst wenig Alkohol krystallisirte aus letzterem eine Verbindung, welche den Schmp. 148—150°

<sup>1)</sup> Diese Berichte 12, 1297.

hatte und mit dem schon früher<sup>1)</sup> dargestellten Dibenzamid identisch war. Die Analyse bestätigte es.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{11}NO_2$ .

Procente: N 6.22.

Gef. » » 6.47.

Der in Alkohol schwer lösliche Theil liess sich aus heissem Xylol oder viel heissem Alkohol umkrystallisiren, aus welchem er in feinen Nadelchen ausfiel, hatte den Schmp. 207—208° und erwies sich diese Verbindung aus der Analyse als das Tribenzamid:  $(C_6H_5 \cdot CO)_3N$ .

Analyse: Ber. für  $C_{21}H_{15}O_3N$ .

Procente: C 76.59, H 4.58, N 4.25.

Gef. » » 76.44, » 4.64, » 4.51.

Diese Verbindung ist in heissem Benzol, Toluol, Xylol und Aceton leicht, in den übrigen Lösungsmitteln schwer löslich, in Wasser und Ligroin unlöslich.

Die Bildung des Tribenzamids war hier zu erwarten, es tritt jedoch in geringerer Menge auf, wenn man bei niedriger Temperatur arbeitet. Ich will noch auf diesem Wege zu den gleich und verschieden diacydylirten Ammoniaken gelangen, welche Verbindungen ich zu Synthesen in der folgenden Gruppe verwenden will.

### 3. Einwirkung von Jod auf Benzamidnatrium.

Das Benzamidnatrium (3.5 g) wurde in Xylol suspendirt und in die siedende Lösung eine Lösung von Jod in Xylol eintropfen gelassen, bis keine Entfärbung mehr eintrat. Es schienen sich dabei intermediär Jodadditionsproducte zu bilden, da jeder Tropfen eine schnell verschwindende, jedoch dunkle Braunfärbung hervorrief.

Nach dem Abkühlen wurde der Niederschlag von der Flüssigkeit getrennt, nach dem Trocknen mit Wasser ausgekocht und aus heissem Xylol oder viel Alkohol umkrystallisirt; aus dem mit Natriumthiosulfatlösung ausgeschüttelten, getrockneten und eingeengten Filtrate krystallisirte dieselbe Verbindung. Ihr Schmelzpunkt lag bei 204°—205°.

Analyse: Berechnet für  $C_{14}H_{13}N_3O_2$ .

Procente: C 70.00, H 5.00, N 11.67.

Gef. » » 70.20, » 5.07, » 11.52.

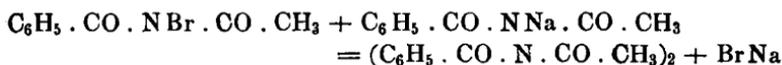
Diese Analyse stimmte wohl auf das zu erwartende symmetrische Dibenzoylhydrazin; den Schmelzpunkt dieser Verbindung hat jedoch Struve<sup>2)</sup> zu 233° angegeben, mithin lag hier etwas Anderes vor.

<sup>1)</sup> Barth, Senhofer, diese Berichte 9, 975. Pinner, Klein, diese Berichte, 11, 764.

<sup>2)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 50, 295.

Es erwies sich, dass hier der symmetrische Benzoylphenylharnstoff,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ , entstanden war und zwar auf analogem Wege wie die von A. W. v. Hofmann <sup>1)</sup> beobachtete Bildung von  $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$  aus Acetbromamid, Acetamid und Natronlauge. Wie dort Hofmann diese Reaction aus dem intermediär auftretenden Cyansäuremethylester erklärt, so kann hier auch durch Einwirkung von Jod auf das oben erwähnte Additionsproduct durch successives Austreten von Jodnatrium und Jodwasserstoff die Verbindung  $C_6H_5 \cdot O \cdot CN$  entstehen, die mit dem durch den Jodwasserstoff regenerirten Benzamid sich zu dem entsprechenden Harnstoff condensirt. Letzteres ist ja auch von Kühn <sup>2)</sup> auf diesem Wege erhalten worden; er giebt freilich den Schmp. 199° an, dieser Unterschied ist jedoch zu gering, als dass man beide Verbindungen nicht für identisch halten könnte, zumal die anderen Eigenschaften übereinstimmen und ich durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Phenylharnstoffnatrium, wie auch das Näheren mitgetheilt werden soll, unter andern eine Verbindung erhalten habe, die sowohl im Schmelzpunkt als auch in allen übrigen Eigenschaften mit der obigen Verbindung übereinstimmt.

Die Verkettung zweier Stickstoffe ist hier mithin nicht eingetreten. Weitere Versuche sollen nun lehren, ob dieselbe vielleicht eintritt bei den Amidn, wo der leicht bewegliche Wasserstoff durch ein Säureradical oder Alkyl ersetzt ist, so z. B. Dibenzamidnatrium oder Acetylbenzamidnatrium oder Benzoylmethylaminnatrium, und sollten hier die Jodadditionsproducte störend wirken, so wäre vielleicht die Verkettung auf folgendem Wege:



zu erreichen, zumal diese Bromide sich nach Analogie des Succinamidbromids <sup>3)</sup> darstellen lassen müssen. Man könnte hier zu einigen sehr interessanten Ergebnissen in Betreff der Chemie des Stickstoffs gelangen.

Nicht unerwähnt will ich noch lassen die Beobachtung, dass bei der Einwirkung von Jod auf Benzamidnatrium in Toluol- oder Benzollösung eine, wie die Analyse zeigt, isomere Verbindung auftritt, deren Schmelzpunkt bei 180—185° liegt, und die sich nur schwierig durch Fractioniren aus Aether, in welchem sie schwerer löslich ist, von der anderen trennen lässt:

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{12}N_2O_2$ .

	Procente: C	70.00,	H	5.00.
Gef.	»	» 69.72,	»	» 5.19.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 15, 409.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 17, 2881.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 26, 425. Ann. 15, 215.

Das nähere Studium der mittlerweile begonnenen Einwirkung von Benzoylchlorid auf Phenylharnstoff und seine Natriumverbindung wird wohl die Constitution dieser Verbindung aufklären.

Was nun die Einwirkung des Chloressigesters auf Benzamidnatrium anbetrifft, so musste ich die begonnene Arbeit bald wieder aufgeben, da das Natrium den Ester spaltet, ehe es noch mit dem Chlor in Reaction tritt; selbst mit Chlorameisensäureester ging die Reaction nicht wie erwünscht.

Wie einige mittlerweile ausgeführte Versuche zeigen, lässt sich das billigere Natracetamid ebenso zu den Synthesen verwenden und soll die weitere Untersuchung lehren, ob auch Natriumverbindungen von Urethan, Oxamäthan und anderen Amiden sich zu solchen Synthesen verwenden lassen. Ich ersuche daher die Herren Fachgenossen mir vorläufig dieses Gebiet zu überlassen.

Riga, Februar 1895. Chem. Laboratorium am Polytechnicum.

## 96. H. N. Stokes: Ueber Chlorphosphorstickstoff und zwei seiner homologen Verbindungen.

(Eingeg. am 8. März.)

Chlorphosphorstickstoff,  $P_3N_3Cl_6$ , ist von Liebig<sup>1)</sup> im Jahre 1832 entdeckt worden. Seitdem ist diese Verbindung von mehreren Forschern studirt worden, so von Gladstone<sup>2)</sup>, Wichelhaus<sup>3)</sup>, Hofmann<sup>4)</sup> und Couldridge<sup>5)</sup>. Trotzdem sind keine wirklich entscheidenden Fortschritte in der Erkenntniss dieses eigenthümlichen Körpers und seiner Beziehungen zu andern Verbindungen des Phosphors zu verzeichnen.

Im Zusammenhange mit meinen Arbeiten über die Amide der Phosphorsäure habe ich nun den Chlorphosphorstickstoff einem eingehenderen Studium unterworfen. Im Laufe der Darstellung grösserer Mengen dieses Körpers nach der üblichen Methode, die in der Destillation eines Gemenges von Phosphorpentachlorid und Salmiak besteht, fand ich, dass derselbe stets von noch mindestens zwei Verbindungen derselben empirischen Zusammensetzung begleitet wird. Eine derselben ist mit hohem Krystallisationsvermögen ausgestattet und kommt dem schon bekannten Chlorphosphorstickstoff,  $P_3N_3Cl_6$ , an Stabilität sehr nahe. Analyse, Dampfdichte und Siedepunkts-

<sup>1)</sup> Liebig-Wöhler, Briefwechsel 1, 63; Ann. d. Chem. 11, 146.

<sup>2)</sup> Quar. Journ. Chem. Soc. 3, 135, 353; Journ. Chem. Soc. [2] 2, 225.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 3, 163.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 17, 1909.

<sup>5)</sup> Journ. Chem. Soc. 53, 398.