

mässig in kaltem Eisessig. In Benzol und Chloroform ist er schwer löslich, fast unlöslich in Ligroin.

Die Condensation dieses Amidocyanphenols mit Nitrosobenzol lieferte das übliche Gemisch von Oxyazokörper und Triphenioxazin-derivat. Bei dem Versuch, die beiden Verbindungen durch Erwärmen mit Eisessig zu trennen, trat plötzlich eine heftige Zersetzung und weitgehende Verharzung ein. Aus dem Reactionsproduct konnten nur Spuren des Benzol-azo-*p*-cyanphenols isolirt werden, und es wurde daher in Anbetracht der langwierigen Bereitungsweise auf die Darstellung dieses Körpers verzichtet.

Auch von dem gleichzeitig entstandenen

#### Dicyantriphendioxazin

wurde nur eine kleine Menge in anscheinend nicht vollkommen reinem Zustande erhalten.

Analyse: Ber. für  $C_{20}H_8N_4O_2$ .

Procente: N 16,66.

Gef. » » 15,37, 15,29.

Der Körper bildet dunkelbraune, kupferglänzende Blättchen, löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe und gleicht im Uebrigen sehr den früher beschriebenen Triphenioxazinderivaten.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

### 178. Wilhelm Eschweiler: Ueber die Constitution der Säureamide.

[Erste, vorläufige Mittheilung.]

(Eingeg. am 21. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Seit einigen Jahren ist von verschiedenen Seiten wiederholt darauf hingewiesen worden, dass die bis dahin für die Säureamide allgemein

angenommene Structurformel,  $R \cdot C \begin{array}{l} \nearrow NH_2 \\ \searrow O \end{array}$ , nicht allen Reactionen dieser

Körperklasse Rechnung trage. Besonders waren es Beobachtungen von Tafel und Enoch<sup>1)</sup>, welche verschiedene Chemiker veranlassten, neben der bis dahin gebräuchlichen Structurformel der Säureamide

auch die Formel  $R \cdot C \begin{array}{l} \nearrow NH \\ \searrow OH \end{array}$  in Betracht zu ziehen oder ihr den Vorzug

zu geben und demgemäss die Säureamide als Imidohydrine aufzufassen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 103.

Tafel und Enoch zeigten, dass sich unter bestimmten Verhältnissen Benzamid äthyliren lässt, das aber dabei nicht das Aethylbenzamid,  $C_6H_5 \cdot C \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown NH C_2H_5 \end{array}$ , sondern der Benzimidoäthyläther,  $C_6H_5 \cdot C \begin{array}{l} \diagup NH \\ \diagdown OC_2H_5 \end{array}$ , entsteht, identisch mit dem von Pinner aus Benzonitril, Alkohol und Salzsäuregas erhaltenen.

Durch Lösen gleicher Moleküle Benzamid und Silbernitrat in warmem Wasser und Zutropfen der berechneten Menge Natronlauge entsteht Benzamidsilber,  $C_7H_6NOAg$ , welches durch Behandlung mit Jodäthyl bei gewöhnlicher Temperatur den Benzimidoäthyläther liefert,

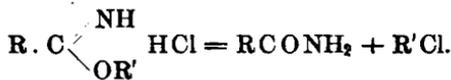
sodass dieses Silbersalz wahrscheinlich die Form  $C_6H_5 \cdot C \begin{array}{l} \diagup NH \\ \diagdown OAg \end{array}$  besitzt.

Bei Zerlegung desselben durch Salzsäure oder Schwefelwasserstoff wurde wieder Benzamid und nicht, wie man hätte erwarten können, ein Isomeres von der Formel  $C_6H_5 \cdot C \begin{array}{l} \diagup NH \\ \diagdown OH \end{array}$  gewonnen.

Diese bei Repräsentanten der aromatischen Reihe glatt verlaufenden Reactionen konnten Tafel und Enoch bei aliphatischen Säureamiden nicht durchführen.

Auf Grund dieser Versuche (von Tafel und Enoch) und solcher von Comstock und Kleeberg<sup>1)</sup> über Formanilid hält es Nef<sup>2)</sup> für sehr wahrscheinlich, dass die Säureamide die Formel  $R \cdot C \begin{array}{l} \diagup NH \\ \diagdown OH \end{array}$  besitzen.

Auch Pinner<sup>3)</sup> vertritt in seiner Monographie »Die Imidoäther und ihre Derivate« diese Ansicht und begründet dieselbe in folgender Weise: »Schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam, schnell beim Erhitzen zersetzen sich sämtliche salzsauren Imidoäther bei Ausschuss aller chemischen Angriffsmittel in Chloralkyl und in Säureamid:



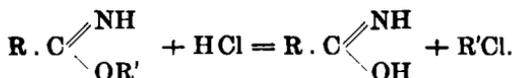
Bei der Alkylierung der Säureamide entstehen die Imidoäther, nicht die erwarteten Alkylamide; beim Erhitzen der Salze der Imidoäther entstehen die Säureamide, nicht die erwarteten isomeren Imidohydrüre. Denn der Verlauf der Zersetzung der salzsauren Imidoäther

<sup>1)</sup> Amer. chemic. Journ. 12, 493.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 270, 273.

<sup>3)</sup> Pinner, Imidoäther, S. 5 und 6.

lässt sich am leichtesten erklären, wenn man die Reaction als Verseifung der Aether durch die Salzsäure auffasst.



Genau in gleicher Weise werden z. B. die Halogensalze der Benzhydroxamsäureäther<sup>1)</sup>, ferner die Halogensalze der Aether derjenigen Oxypyrimidine, bei welchen das Alkyl mit dem Sauerstoff verbunden ist, beim Erhitzen in Alkylhalogen und Benzhydroxamsäure bezw. Oxypyrimidin zersetzt<sup>2)</sup>. Wir können demnach die Säureamide auch wegen der leichten Bildung derselben aus den salzsauren Imido-

äthern als Imidohydrine,  $\text{RC} \begin{array}{l} \diagup \text{NH} \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$ , auffassen.«

Claisen<sup>3)</sup> hingegen hält die Ansicht von Nef, dass die einfachen und monosubstituirten Säureamide als hydroxylhaltige Körper  $\text{HN} : \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{R}$  und  $\text{R}'\text{N} : \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{R}$ , zu betrachten seien, nicht für berechtigt. Allerdings seien ja vereinzelt Derivate bekannt, welche dieser desmotropen Form entsprechen (z. B. das von Tafel und Enoch aus Benzamidsilber dargestellte *O*-Aethylderivat,  $\text{HN} : \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_5$ ) jedoch sei es verkehrt, aus der Existenz dieser Verbindungen im Gegensatz zu dem sonstigen Verhalten schliessen zu wollen, dass die Säureamide allgemein die obige Formel besitzen. In den wenigen Fällen, wo *O*-Derivate der Säureamide entstehen, liege entweder der Vorgang ganz klar, wie z. B. bei der Bildung der Pinner'schen Imidoäther, oder man habe genügenden Grund, einen abnormen Reactionsverlauf anzunehmen, wie bei der Umsetzung der Silbersalze mit Jodalkylen.

Bei diesem Widerstreit der Meinungen schien mir eine erneute Untersuchung dieser Frage auf experimenteller Grundlage angebracht.

Es musste überraschen, dass es nach dem Verfahren von Tafel und Enoch nur bei den Säureamiden der aromatischen Reihe gelingt, die Silberverbindungen zu erhalten, und lag der Gedanke nahe, eine Erklärung hierfür in verschiedener Structur zu suchen.

Aus verschiedenen Gründen war es mir wahrscheinlich, dass

sowohl Verbindungen der Formel  $\text{R} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NH}_2 \\ \diagdown \text{O} \end{array}$  als auch  $\text{R} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NH} \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$

existiren und dass vielleicht die Verseifung von Säurenitrilen unter geeigneten Bedingungen Aufschluss geben würde. Als geeignet betrachtete ich leicht verseifbare Säurenitrile und wählte zu den ersten

1) Lossen, Ann. der Chemie 252, 214.

2) Diese Berichte 23, 3822.

3) Ann. d. Chemie 287, 360.

Versuchen das Glycolsäurenitril, dessen leichte Verseifbarkeit durch Wasser ich bei wiederholter Verwendung dieses Körpers bereits kennen gelernt hatte. Es war mir also möglich, unter einfachen Verhältnissen bei Anwendung zarter Reactionen zu arbeiten.

Das Glycolsäurenitril wurde erhalten durch Mischen wässriger Blausäure mit der äquivalenten Menge käuflicher, 40-procentiger Formaldehydlösung und Stehenlassen der Mischung bis zur Vereinigung der Componenten. So bereitete Lösung von Glycolsäurenitril würde entweder direct oder auch nach Zusatz kleiner Mengen Formaldehyd im zugeschmolzenen Rohr auf  $130^{\circ}$  erhitzt, bei den einzelnen Versuchen von 3 bis 15 Stunden wechselnd. Dabei färbte sich die Flüssigkeit je nach der Dauer des Erhitzens schwach bis tief dunkel. Mehrmals schieden sich beim Abkühlen Krystalle aus und durch Verdünnen mit Wasser erfolgte weitere Fällung. Beide Ausscheidungen bestanden wesentlich aus Nitriloacetonitril,  $N(CH_2.CN)_3$ . Die Flüssigkeit reagirte von freier Glycolsäure stark sauer. Nachdem diese durch kohlen sauren Kalk gebunden war, liessen sich durch fractionirtes Ausschütteln mit Aether und fractionirte Krystallisation der hierdurch ausgezogenen Substanzen aus demselben Lösungsmittel verschiedene Verbindungen aussondern, deren Schmelzpunkte zwischen  $55^{\circ}$  und  $161^{\circ}$  lagen. Die höchst schmelzenden Krystalle erwiesen sich als isomer mit dem Glycolamid. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol, worin sie schwer löslich sind, wurden sie leicht rein in weissen, dünnen Blättchen erhalten, die sich in den meisten Beziehungen als recht beständig erwiesen. Der Schmelzpunkt der reinen Krystalle verschiedener Darstellungen wurde immer bei 160 bis  $161^{\circ}$  gefunden; beim Schmelzen tritt unter Dunkelfärbung völlige Zersetzung ein.

Die Analyse ergab bei Präparaten verschiedener Darstellungen folgende Zahlen.

Analyse: Ber. für  $C_2H_5NO_2$ .

Procente: C 32.00, H 6.67, N 18.67.

Gef. » » 31.90, » 6.88, » 18.72, 19.03, 18.82.

Als isomer mit dem Glycolamid ist das Glycocoll bekannt. Von beiden unterscheidet sich die neue Verbindung von der gleichen empirischen Zusammensetzung in ihren Eigenschaften so sehr, dass eine Verwechslung ausgeschlossen war.

Wenn auch die Art der Herstellung schon weitgehende Anhaltspunkte für die Structur bot, so habe ich doch, um eine sichere Grundlage zu gewinnen, die Substanz zunächst mit Kalkmilch verseift und dabei, wie erwartet, glycolsäuren Kalk in den charakteristischen verfilzten Nadeln erhalten.

Analyse: Ber. für  $(C_2H_3O_3)_2Ca$ .

Procente: CaO 29.46.

Gef. » » 29.22 (in dem bei  $120^{\circ}$  getrockneten Kalksalz).

Für die weiteren Betrachtungen scheidet also das Glycocoll zunächst aus. Zu einem genauen Vergleich mit dem Glycolamid stellte ich solches nach der Vorschrift von Heintz<sup>1)</sup> dar. Durch Erhitzen von Monochloressigsäureäthylester mit trockenem glycolsäurem Natron und Aethylalkohol im geschlossenen Rohr auf 160 bis 170° wurde Glycolsäureäthylester bereitet und aus diesem durch Zerlegen mit Ammoniak Glycolamid gewonnen. Die von Heintz und anderen über diese Verbindung gemachten Angaben fand ich im Allgemeinen bestätigt. Beim Vergleich mit seinem als Glycolimidohydrin angesprochenen Isomeren ergab sich Folgendes: Beim Kochen mit Natronlauge entwickeln beide die gleiche Menge Ammoniak; dieselbe betrug auf Stickstoff berechnet

beim Glycolamid nach Heintz dargestellt	beim Isomeren aus Glycolsäurenitril	Berechnet für $C_2H_5NO_2$
18.70	18.80	18.67 Proc. N

Die Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult aus der Gefrierpunktserniedrigung der wässrigen Lösung zeigte, dass beide Verbindungen der einfachen Formel ( $C_2H_5NO_2$ ) entsprechen.

Gef.: für Glycolamid nach Heintz dargestellt	für das Isomere aus Glycolsäurenitril	Ber. für: $C_2H_5NO_2$
72.34	80.20	75

	Unterschiede:	
Schmelzpunkt	115—120°	160—161°
	dabei unzersetzt, beim Erkalten krystallinisch erstarrend;	sich völlig zersetzend.

Alkohol	löst leicht	löst schwer.
Conc. Chlorcalciumlösung	verändert die wässrige Lösung nicht.	scheidet aus der wässrigen Lösung schon in der Kälte glycolsäuren Kalk aus.

Zur weiteren Sicherstellung der beobachteten Unterschiede wurde noch Glycolamid aus Glycolid hergestellt. Das Glycolid wurde durch Erhitzen von Glycolsäure auf 250° gewonnen und dieses mit Ammoniak in Glycolamid umgewandelt.

Das so bereitete Glycolamid zeigte dieselben Eigenschaften, wie das aus dem Glycolsäureäthylester nach Heintz bereitete.

Nach den Gesichtspunkten, welche diese Untersuchung veranlassten, war nun zunächst zu prüfen, welche Beweise für die Imidohydrinformel erbracht werden können und welchem von beiden Isomeren diese Formel zukommt.

Nach ihrer Structur müssen Imidohydrine in nahen Beziehungen zu den entsprechenden Imidoäthern stehen, deren eingehende Kenntniss wir Pinner und seinen Schülern verdanken. Es liess sich nun hoffen, dass man auch von diesen Imidoäthern ausgehend zu den Imido-

<sup>1)</sup> Poggend. Ann. 114, 448.

hydrinen und umgekehrt von den Imidohydrinen zu den Imidoäthern würde gelangen können. Die Prüfung dieser Verhältnisse führte zu Ergebnissen, welche in der Hauptsache den Erwartungen entsprechen.

Aus dem Glycolimidoäthyläther liess sich dasselbe bei 160 - 161° schmelzende Isomere des Glycolamids gewinnen, wie aus dem Glycolsäurenitril.

Da ich das Studium dieser Reactionen gemeinsam mit Hrn. Dr. Steiner unternommen habe, will ich über die Ergebnisse in einer besonderen Abhandlung berichten. Dieselben sind in der Inaugural-Dissertation des Hrn. Dr. Steiner (Hannover 1896) bereits niedergelegt.

Es sei gleich an dieser Stelle bemerkt, dass ich ferner, zum Theil in Gemeinschaft mit Hrn. Plinke, Isomere verschiedener Säureamide hergestellt und untersucht habe. Dieselben stehen zu den betreffenden Säureamiden in demselben Verhältniss, wie das vorstehend beschriebene zum Glycolamid.

In die Untersuchung sind auch die Acidamine einbezogen worden, als deren Repräsentant Engel<sup>1)</sup> das Lactamin durch Erhitzen von milchsaurem Ammon im Ammoniakstrom auf 95—105° darstellte und ihm

die Formel  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{COO}$  beilegte.

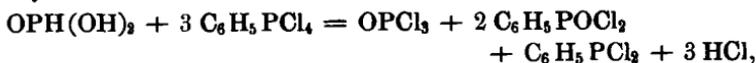
Hannover, Königl. Techn. Hochschule.

### 179. A. Michaelis und Th. Becker: Ueber die Constitution der phosphorigen Säure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 22. April.)

Die Constitution der phosphorigen Säure ist trotz zahlreicher Arbeiten über dieselbe noch immer nicht völlig aufgeklärt. Im Jahre 1876 glaubte der Eine<sup>2)</sup> von uns, die unsymmetrische Formel  $\text{HPO}(\text{OH})_2$  sicher nachgewiesen zu haben. Es wurde damals festgestellt, dass durch Einwirkung von Phosphenyltetrachlorid auf phosphorige Säure Phosphoroxychlorid, Phosphenyloxychlorid und Phosphenylchlorid neben Salzsäure entstehen:



<sup>1)</sup> Compt. rend. 98, 575.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 181, 312.