

unter Zersetzung schmelzendes Pulver, das in Äther, Benzol und Toluol unlöslich ist.

Tribrom-äthenylamidoxim,  $\text{CBr}_3 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{NH}_2$ .

Zu 1 Mol.-Gew. einer absolut-methylalkoholischen Lösung von Tribromacetonitril wird eine methylalkoholische Lösung von 1 Mol.-Gew. freiem Hydroxylamin sehr langsam unter starker Eiskochsalz-Kältemischung-Kühlung hinzugegeben. Es tritt sofort Reaktion ein, die bei schlechter Kühlung leicht so heftig werden kann, daß die Ausbeute am gewünschten Produkt infolge von Nebenreaktionen ganz in Frage gestellt wird. Nach völligem Eintragen des Hydroxylamins läßt man einige Stunden bei guter Kühlung stehen und dunstet dann den Methylalkohol im Schwimm-Exsiccator ab. Die zurückbleibende, schmierige Substanz wird auf Ton gepreßt und so in ein weißes Pulver verwandelt. Dies Pulver durch Krystallisieren von anhaftender, hygroskopischer Verunreinigung zu befreien, gelang nicht. Zur Trennung wurde es in möglichst wenig absolutem Äthylalkohol gelöst, vom Ungelösten wurde filtriert und das Filtrat mit der gleichen Menge absolutem Äther versetzt. Mit einem Teil des Körpers fielen die Verunreinigungen aus, die durch Filtrieren entfernt wurden. Durch Eindunsten des Filtrates im Vakuum erhielt man reines Tribrom-äthenylamidoxim vom Schmp.  $126^\circ$ .

Der Körper zersetzt sich nach wenigen Tagen. Seine wäßrige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine braunrote Färbung. Er ist in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol leicht löslich, in den übrigen organischen Solvenzien kaum oder nicht löslich.

0.1028 g Sbst.: 8.6 ccm N ( $27^\circ$ , 759 mm). — 0.1058 g Sbst.: 0.1914 g AgBr.

$\text{C}_2\text{H}_3\text{ON}_2\text{Br}_3$ . Ber. N 9.00, Br 77.16.  
Gef. » 9.22, » 76.95.

#### 564. Wilhelm Steinkopf: Über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf halogenierte Säureamide.

[Aus dem Chemischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 12. Oktober 1908.)

Daß negative Atome oder Atomgruppen auf die Reaktionen und die Beständigkeit einer Verbindung einen wesentlichen, bestimmenden Einfluß auszuüben vermögen, ist schon lange Zeit an einer ganzen Reihe von Beispielen bekannt. Meist pflegt die Wirkung der negativen Atome oder Gruppen eine stabilisierende zu sein, zuweilen aber,

und zwar besonders dann, wenn die negative Gruppe eine große Raumerfüllung besitzt, kann ihre Einführung das Gegenteil bewirken, d. h. eine Labilität der betreffenden Verbindung hervorrufen. Schon seit längerer Zeit war es für mich von besonderem Interesse, das Verhalten von Abkömmlingen des Acetonitrils und Acetamids bei Einführung negativer Atome oder Atomgruppen zu untersuchen. So fand ich, daß die Bildungsgeschwindigkeit von Amidoximen<sup>1)</sup>, die an und für sich recht gering ist, durch Einführung von Halogen, Nitro oder Phenyl stark erhöht wird; über das Stabilisierungsvermögen dieser Gruppen bei Amidoximen ließen sich bestimmte Regeln nicht aufstellen, indem die Beständigkeit meist erhöht, zuweilen aber, z. B. durch Phenyl, erniedrigt wurde. Eine interessante Erscheinung war die Bildung des freien Trichloracetimidomethyläthers aus dem Nitril und Methylalkohol ohne Chlorwasserstoff<sup>2)</sup>, die bisher ganz vereinzelt dasteht und offenbar auf der Wirkung der drei Chloratome beruht. Nicht minder interessant ist die große Beständigkeit des Nitroacetimidchlorids gegen Wasser<sup>3)</sup>, die man doch sicher der negativen Nitrogruppe zuschreiben muß, sowie die leichte Addition von primären Aminen an Nitroacetonitril<sup>4)</sup>; nach vorläufigen, noch nicht abgeschlossenen Versuchen sind die hierbei entstehenden Körper Amidine.

Die leichte Bildung des Nitroacetimidchlorids aus Nitroacetamid und Thionylchlorid ließ mich hoffen, aus anderen negativ substituierten Amidinen zu ähnlich beständigen Imidchloriden zu kommen. Ich untersuchte daraufhin eine Reihe halogenierter Acetamide; sie alle reagierten aber mit Thionylchlorid auch bei langem Kochen überhaupt nicht. Als einfachsten Analogiefall hätte ich gern die Einwirkung von Thionylchlorid auf Phenylnitroacetamid untersucht. Aber alle Versuche, Phenylnitroacetamid darzustellen, scheiterten<sup>5)</sup>. Auch Dichlor- und Dibromnitroacetamid traten mit Thionylchlorid nicht in Reaktion. Ich ging infolgedessen zu einem stärkeren Chlorierungsmittel, dem Phosphorpentachlorid, über und unterwarf zunächst Dichlor- und Dibromnitroacetamid, als nächste Analogen des Nitroacetamids, seiner Ein-

<sup>1)</sup> Vergl. Steinkopf und Bohrmann, diese Berichte **40**, 1633 [1907]; dieselben, diese Berichte **41**, 1050 [1908], sowie die beiden voranstehenden Abhandlungen.

<sup>2)</sup> Steinkopf, diese Berichte **40**, 1643 [1907].

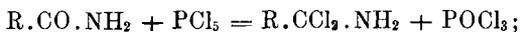
<sup>3)</sup> Steinkopf und Bohrmann, diese Berichte **41**, 1051 [1908].

<sup>4)</sup> Steinkopf und Bohrmann, diese Berichte **41**, 1049 [1908]; auch Dibromnitroacetonitril addiert leicht primäre Amine.

<sup>5)</sup> In der nächsten Abhandlung (S. 3595 ff.) werde ich über Versuche zur Darstellung des Phenylnitroacetamids berichten.

wirkung. Es trat auch Reaktion unter Salzsäure-Entwicklung ein. Ich goß das Produkt in Ligroin, in dem es sich löste, und bis zum nächsten Tage hatten sich sehr schöne, weiße Nadeln ausgeschieden. Ihre nähere Untersuchung ergab, daß sie nicht nur chlor-, sondern auch phosphorhaltig waren. Ich dachte natürlich zunächst daran, daß es Körper wären, analog den von Wallach <sup>1)</sup> aus Di- und Trichloracetamid und Phosphorpentachlorid erhaltenen, wonach sie die Formeln  $C(NO_2)Br_2 \cdot CCl:N \cdot POCl_2$  resp.  $C(NO_2)Cl_2 \cdot CCl:N \cdot POCl_2$  hätten haben müssen. Die Analysen ergaben aber Körper, die sich von den vorstehenden durch Ersatz eines Chloratoms durch Hydroxyl unterschieden. Ich nahm an, daß auch hier primär Körper, analog den Wallachschen entstanden, diese aber durch Luftfeuchtigkeit in die neuen verwandelt wären. In der Tat ließen sich bei Abschluß von Luftfeuchtigkeit die oben formulierten Körper herstellen, die dann durch Luftfeuchtigkeit unter Salzsäureentwicklung in die hydroxylhaltigen übergingen. Ich vermutete, daß auch bei den von Wallach aus Di- und Trichloracetamid erhaltenen Verbindungen durch Luftfeuchtigkeit die Überführung in die entsprechenden hydroxylhaltigen gelänge; darauf deutete schon eine Bemerkung Wallachs, daß beim Umkrystallisieren auch aus indifferenten Lösungsmitteln der Schmelzpunkt dieser Verbindungen stark erhöht werde. Der Versuch bestätigte meine Annahme. Die Wallachschen Körper und die von mir erhaltenen waren also prinzipiell identisch. Ich beschloß nun, die Untersuchung dieser Körper fortzusetzen, d. h. besonders ihre Reaktionsgrenzen und ihre Umsetzungen festzustellen, da die Angaben Wallachs über diese phosphorhaltigen Körper nur sehr gering sind.

In seiner ausgezeichneten Arbeit über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Säureamide legte O. Wallach <sup>2)</sup> fest, daß dabei zunächst das Sauerstoffatom durch 2 Chlor ersetzt werde unter Bildung von Amidchloriden, die, sehr unbeständig, leicht ein Mol. Chlorwasserstoff unter Bildung von Imidchloriden abgeben, die dann ihrerseits leicht unter weiterer Abgabe von Chlorwasserstoff in Nitrile übergehen, entsprechend folgenden Gleichungen:



Aber beim Mono-, Di- und Trichloracetamid erhielt er phosphorhaltige Körper; der vom Chloracetamid erhaltene war flüssig und wurde nicht analysiert. Die von Di- und Trichloracetamid erhaltenen

<sup>1)</sup> Wallach, Ann. d. Chem. 184, 26 und 30 [1877].

<sup>2)</sup> O. Wallach, loc. cit.

dagegen waren kristallisierte Substanzen, sehr empfindlich gegen Luftfeuchtigkeit, deren Analyse Wallach zur Aufstellung zweier möglichen Formeln führte, nämlich entweder  $\text{CHCl}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NCl} \cdot \text{PCl}_2$ , resp.  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NCl} \cdot \text{PCl}_2$  oder  $\text{CHCl}_2 \cdot \text{CCl} : \text{N} \cdot \text{POCl}_2$ , resp.  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CCl} : \text{N} \cdot \text{POCl}_2$ .

Ich habe nun gefunden, daß die Bildung analoger Verbindungen allen  $\alpha$ -halogensubstituierten Amiden gemeinsam ist. Diese Körper zeigen relativ tiefe Schmelzpunkte, so daß die monohalogenierten Flüssigkeiten, die di- und trihalogenierten ziemlich tiefschmelzende feste Körper sind. Sie alle enthalten drei verschieden fest gebundene Arten von Halogenatomen. Durch Luftfeuchtigkeit wird zunächst ein Chloratom gegen Hydroxyl ausgetauscht; bei weiterer Einwirkung von Wasser werden mit dem Phosphor zwei weitere Chloratome abgespalten; die übrigen Halogene, seien es nun Chlor- oder Bromatome, zeigen eine weit festere Bindung und werden erst durch stärkere Eingriffe, z. B. nach Carius, entfernt. Es ist klar, daß diese letzteren die im ursprünglichen Amid enthaltenen sind. Festzustellen wäre also noch, welches das am lockersten gebundene, leicht durch Luftfeuchtigkeit entfernbare Chloratom ist. Legen wir die erste Wallachsche Formel zu Grunde, so würde sich die Einwirkung von Feuchtigkeit in folgender Weise vollziehen müssen:

$$\text{CHCl}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NCl} \cdot \text{PCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CHCl}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{OH}) \cdot \text{PCl}_2 + \text{HCl} \quad (1),$$

da nicht wohl anzunehmen wäre, daß eines der mit dem Phosphor verbundenen Chloratome eine Sonderstellung einnähme. Bei Anwendung der zweiten Wallachschen Formel würde die Wassereinwirkung folgendermaßen verlaufen:

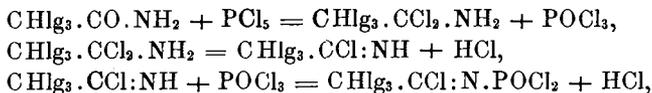
$$\text{CHCl}_2 \cdot \text{CCl} : \text{N} \cdot \text{POCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CHCl}_2 \cdot \text{C}(\text{OH}) : \text{N} \cdot \text{POCl}_2 + \text{HCl} \quad (2);$$

das entstehende Produkt wäre als tautomeres Säureamidderivat aufzufassen, dessen Umlagerung in die Form  $\text{CHCl}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{POCl}_2$  man aus Analogie mit den Säureamiden wohl annehmen könnte. Eine Abspaltung des Phosphors durch Wasser in Form von Phosphorsäure, wie sie in der Tat stattfindet, wäre natürlich, während sie bei dem nach der ersten Gleichung entstandenen Körper, den man den *N*-Chlorphosphinen von Michaelis<sup>1)</sup> zur Seite stellen könnte, wohl, wie Wallach<sup>2)</sup> gezeigt hat, denkbar, aber doch kaum wahrscheinlich wäre. Es würde hier vermutlich phosphorige Säure gebildet werden, wie es bei den *N*-Chlorphosphinen tatsächlich geschieht. Auch Analogiegründe mit der Bildung von Amid- und Imidchloriden aus Säureamid + Phosphorpentachlorid sprechen, wie auch Wallach<sup>2)</sup> an-

<sup>1)</sup> Michaelis, Ann. d. Chem. **326**, 129 ff. [1903].

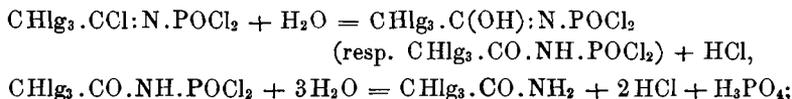
<sup>2)</sup> Wallach, loc. cit.

nimmt, für die zweite Formulierung. Die Entstehung der Körper wäre dann so zu veranschaulichen:



wobei natürlich unentschieden bleibt, ob erst die Bildung des Imidchlorids aus dem Amidchlorid und dann die Einwirkung von Phosphoroxychlorid erfolgt, oder ob das Umgekehrte der Fall ist.

Die Einwirkung von Wasser auf diese Körper entspräche dann folgenden Gleichungen:



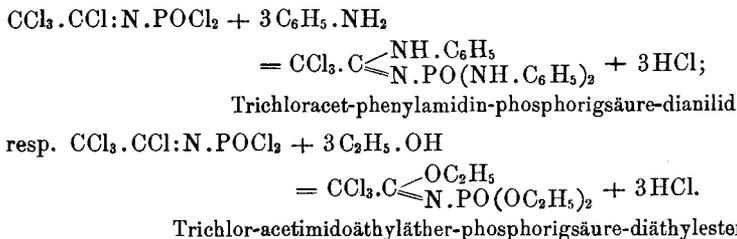
wobei vielleicht intermediär die Bildung der Säure  $\text{CHlg}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{PO}(\text{OH})_2$  angenommen werden kann, die aber nicht isolierbar ist, sondern sofort in das betreffende Amid und Phosphorsäure zerfällt.

Diese eben formulierte Säure wäre theoretisch als Muttersubstanz der im Folgenden beschriebenen Körper anzusehen. Man kann sie auffassen sowohl als eine Phosphorsäure, in der eine Hydroxylgruppe durch den Rest des Säureamids ersetzt ist, als auch als eine phosphorige Säure  $\text{HPO}(\text{OH})_2$ , in der das Wasserstoffatom durch den Amidrest substituiert ist. Zweifellos wäre es der Entstehung der Körper aus Phosphorpentachlorid und der Spaltung in Phosphorsäure nach logisch richtiger, sie als Phosphorsäurederivate aufzufassen und so zu benennen; ich halte es aber doch für zweckmäßiger, ihre Nomenklatur von der phosphorigen Säure abzuleiten, da dieselbe sonst in Konflikt gerät mit Körpern mit der Gruppe  $\cdot \text{O} \cdot \text{PO}(\text{OH})_2$ , die von G. Jacobsen<sup>1)</sup> hergestellt sind und in der Tat als Phosphorsäurederivate aufgefaßt werden müssen. Ich bezeichne also z. B. den hypothetischen Körper  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{PO}(\text{OH})_2$  als Trichloracetamidphosphorigsäure. Dann ist zu bezeichnen  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{POCl}_2$  als Trichloracetamid-phosphorigsäure-dichlorid,  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CCl} : \text{N} \cdot \text{POCl}_2$  als Trichlor-acetimidchlorid-phosphorigsäure-dichlorid und  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{PO}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$  als Trichloracetamidphosphorigsäure-dianilid.

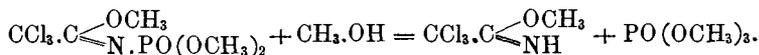
Theoretisch lassen sich nun von der als Muttersubstanz bezeichneten Verbindung einerseits alle die Körper ableiten, die man von Säureamiden, andererseits alle die, die man von der phosphorigen Säure derivieren kann. Zu den ersteren gehören Amidchloride, Imidchloride, Amidine und Imidoäther, zu den letzteren Säurechloride,

<sup>1)</sup> Jacobsen, diese Berichte 8, 1519 [1875].

Ester, Anilide und Hydrazide. Herzustellen waren von den ersteren außer den Amidderivaten selbst nur die Imidchloridderivate, von den letzteren dagegen alle genannten. Daß Amidchloridderivate nicht zu gewinnen waren, ist bei der Zersetzlichkeit dieser Körper nicht verwunderlich. Wohl aber hätte man Derivate von Amidinen und Imidoäthern erwarten dürfen, z. B. nach folgenden Formulierungen:



Im ersten Falle scheint das gewünschte Amidin zuweilen entstanden zu sein. Es war aber vom mit entstehendem Anilinchlorhydrat nicht zu trennen, da es sich in den Lösungsmitteln, in denen es sich löste, auch zersetzte zu Trichloracetamid-phosphorigsäure-dianilid,  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{PO}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$  und Anilin. Im zweiten Falle hätte zunächst das salzsaure Salz des Imidoäthers entstehen müssen. In Wirklichkeit entstand aber Trichloracetamid-phosphorigsäure-diäthylester, indem sich das Chlorhydrat des Imidoäthers wahrscheinlich ebenso in das Amidderivat und Chloräthyl spaltete, wie beim Trichloracetimidomethyläther-chlorhydrat<sup>1)</sup>, eine Erscheinung, die bei nicht halogenierten Imidoäthern erst bei höherer Temperatur eintritt<sup>2)</sup>. Übrigens trat bei den mit Trichloracetimidchlorid-phosphorigsäuredichlorid ausgeführten Versuchen stets der charakteristische Geruch des Trichloracetimidomethyläthers auf. Der Äther war jedoch in zu kleiner Menge vorhanden, um isoliert werden zu können. Seine Entstehung verdankt er vielleicht einer Spaltung des primär gebildeten Trichloracetimidomethyläther-phosphorigsäuredimethylesters durch Methylalkohol in Trichloracetimidomethyläther und Phosphorsäureester:



Imidchloridderivate sind diejenigen, die bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf halogenierte Amide primär entstehen. Das dreifach chlorierte zeigt gegen Temperaturerhöhung eine solche Be-

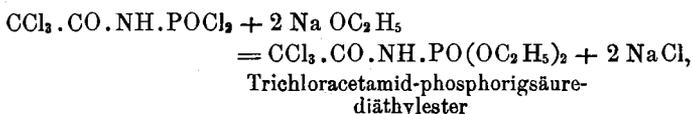
<sup>1)</sup> Vergl. Steinkopf, diese Berichte 40, 1644 [1907].

<sup>2)</sup> Aus Tribromacetonitril, Salzsäure und Methylalkohol das Tribromacetimidomethyläther-chlorhydrat herzustellen, gelang auch nicht.

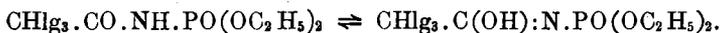
ständigkeit, daß es im Vakuum unzersetzt destilliert werden kann<sup>1)</sup>, während alle übrigen sich dabei zersetzen. Die monohalogenierten, sowie das Chlor-brom-acetimidchlorid-phosphorigsäuredichlorid sind Flüssigkeiten, die übrigen feste, krystallinische Substanzen. Wie freie Imidchloride sind sie gegen Feuchtigkeit ungemein empfindlich, indem sie unter Chlorwasserstoff-Entwicklung in Säureamidderivate übergehen. Ihr Schmelzpunkt liegt beträchtlich tiefer als der der Amidderivate.

Die Säureamidderivate, die zugleich Abkömmlinge des Phosphorigsäuredichlorids sind, zeigen gegenüber Luftfeuchtigkeit eine größere Beständigkeit, werden jedoch unter Wasser oder durch längeres Liegen an der Luft weiter zersetzt zu Säureamiden, Phosphorsäure und Chlorwasserstoff. Bei den Abkömmlingen des Bromacetamids, Phenylbromacetamids und Chlorbromacetamids ist diese Zersetzlichkeit so groß, daß die entsprechenden Amidderivate gar nicht erhalten werden konnten. Die übrigen lassen sich durch vorsichtiges Umkrystallisieren reinigen. Vor Feuchtigkeit geschützt, halten sie sich monatelang.

Durch Einwirkung von Alkohol oder Alkoholaten erhält man daraus Ester, z. B.



die auch, wie schon oben erwähnt, aus den Imidchloridderivaten und Alkohol entstehen. Diese Ester lassen sich merkwürdigerweise fast sämtlich durch vorsichtiges Umkrystallisieren aus heißem Wasser reinigen; bei längerem Kochen damit werden sie natürlich zersetzt. In verdünnten Alkalien, Ammoniak oder Barytwasser sind sie leicht löslich unter Salzbildung. Durch Verdunsten der Lösung können die Salze in reiner Form gewonnen werden. Man kann sogar teilweise die Lösungen der Ester mit  $\frac{1}{10}$ -Alkali titrieren. Der saure Charakter beruht offenbar wie bei den Säureamiden auf tautomerer Umlagerung in die acide Form:

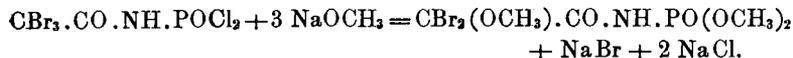


Aus den alkalischen Lösungen fallen die Ester durch Säuren wieder aus. Die Salze geben mit Platinchlorid gelbe, krystallinische Niederschläge.

Bei der Einwirkung von Methyl- oder Äthylalkohol oder Alkoholat auf Tribromacetamid-phosphorigsäuredichlorid tritt außer der normalen Esterbildung noch ein Ersatz eines Bromatoms durch den Methoxyl- resp. Äthoxylrest ein, so daß Dibrom-methoxyl-

<sup>1)</sup> Wallach, Ann. d. Chem. 184, 27 [1877].

resp. Dibrom-äthoxyl-acetamidphosphorigsäure-dimethyl- resp. -diäthylester entstehen:



Es sind dies beständige, aus Wasser krystallisierbare Substanzen; besonders das Äthylderivat konnte in prachtvollen, langen, farblosen Nadeln erhalten werden.

Weder durch Einwirkung von Wasser auf die Chloride, noch durch Verseifung der Ester war es möglich, die dazu gehörenden Säuren herzustellen, während dies sowohl G. Jacobsen<sup>1)</sup> mit seinen Phosphorsäurechloriden (wie auch Michaelis<sup>2)</sup>) bei den *N*-Oxychlorphosphinen gelang. Bei den letzteren sind die entsprechenden Phosphinsäuren übrigens auch nur beständig bei Gegenwart von Halogenatomen; so ist z. B. die Säure  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{PO}(\text{OH})_2$  unbeständig, während die Säure *p*- $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Cl} \cdot \text{NH} \cdot \text{PO}(\text{OH})_2$  ein fester, gut krystallisierender Körper ist.

Gibt man zur ätherischen Lösung der Säureamid-phosphorigsäuredichloride Anilin, so fallen neben Anilinchlorhydrat Dianilide der Form  $\text{CHl}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{PO}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$ , die durch Behandeln mit Wasser, in dem sie unlöslich sind, leicht von salzsaurem Anilin getrennt werden können. Diese Körper entstehen auch, wie schon gesagt, bei der Einwirkung von Anilin auf die Imidchlorid-phosphorigsäuredichloride, wahrscheinlich über die entsprechenden Amidderivate. Es sind gut krystallisierende, hoch schmelzende Körper; wie die Ester haben sie in ihrer tautomereren Form sauren Charakter, so daß sie in verdünnten Alkalien leicht löslich sind und mit Säuren unverändert wieder ausfallen.

Ganz analog entstehen mit Phenylhydrazin Phenylhydrazide, ebenfalls hoch schmelzende, gut krystallisierende Körper, die sich gegen Alkalien wie die Ester und Anilide verhalten.

Außer Derivaten des Acetamids selbst wurden bisher Phenylbromacetamid, Diphenylchloracetamid und  $\alpha$ -Dichlorpropionamid zur Untersuchung herangezogen. Es soll später geprüft werden, ob auch  $\beta$ -halogenierte Säureamide mit Phosphorpentachlorid in gleicher Weise reagieren, oder ob man im Phosphorpentachlorid ein Mittel hat, um  $\alpha$ - und  $\beta$ -halogenierte Amide zu unterscheiden. Ferner soll untersucht werden, ob kernhalogenierte, aromatische Amide, wie Trichlorbenzamid, analoge phosphorhaltige Verbindungen geben (Benzamid liefert dabei

<sup>1)</sup> Jacobsen, loc. cit.

<sup>2)</sup> Michaelis, Ann. d. Chem. **326**, 144 [1903].

Benzonitril), und ob dabei die Stellung der Halogene im Kerne eine Rolle spielt.

### Experimenteller Teil.

#### I. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Monochloracetamid.

(Mitarbeitet von C. Benedek.)

Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Chloracetamid ist schon von Wallach<sup>1)</sup> untersucht worden. Er erhielt dabei eine Flüssigkeit, die er nicht destillieren konnte, und die, wie er sagt, bei Gegenwart von Luftfeuchtigkeit Neigung zum Krystallisieren zeigte. Dieser krystallisierte Körper konnte seinem Chlorgehalt nach nicht analog den von Wallach aus Di- und Trichloracetamid erhaltenen Verbindungen sein. In der Tat liegt nach unseren Untersuchungen in der Flüssigkeit das Monochloracetimidchlorid-phosphorigsäuredichlorid, und in dem krystallisierten Körper das Monochloracetamid-phosphorigsäuredichlorid vor.

#### Monochloracetimidchlorid-phosphorigsäuredichlorid, $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CCl} \cdot \text{N} \cdot \text{POCl}_2$ .

In einem mit Chlorcalcium-Rohr versehenen Kölbchen werden äquimolekulare Mengen trocknen Chloracetamids und Phosphorpentachlorid innig gemengt. Schon bei gewöhnlicher Temperatur tritt langsam Reaktion ein, die durch Erwärmen auf 60° beschleunigt wird. Nach 1/2 Stunde entweicht kein Chlorwasserstoff mehr und es ist eine klare Flüssigkeit entstanden, die in einer Eis-Kochsalz-Kältemischung nicht erstarrt und sich beim Destillieren selbst im Vakuum zersetzt. Zur Analyse wurde daher das Rohprodukt verwendet.

0.3396 g Sbst.: 0.1356 g CO<sub>2</sub>, 0.0402 g H<sub>2</sub>O. — 0.3194 g Sbst.: 0.8040 g AgCl. — 0.1494 g Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>ONCl<sub>4</sub>P. Ber. C 10.48, H 0.87, Cl 62.01, P 13.54.  
Gef. » 10.88, » 1.32, » 62.27, » 13.00.

#### Monochloracetamid-phosphorigsäuredichlorid, $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{POCl}_2$ .

Wird das Monochloracetimidchlorid-phosphorigsäuredichlorid in einem mit Glaswolle verschlossenen Kolben der Luftwirkung ausgesetzt, so bilden sich allmählich unter Entweichen von Chlorwasserstoff neben sehr viel Schmier wenig Krystalle, die mit dem Spatel aus den Schmier entfernt, auf Ton abgepreßt und aus Benzol um-

<sup>1)</sup> Wallach, Ann. d. Chem. **184**, 30 [1877].

krystallisiert werden. Die Ausbeute ist sehr gering, offenbar weil das entstandene Produkt durch Luftfeuchtigkeit leicht weiter zersetzt wird.

0.0854 g Sbst.: 0.1736 g AgCl.

$C_2H_3O_2NCl_3$ P. Ber. Cl 50.60. Gef. Cl 50.27.

## II. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Dichloracetamid.

Dichloracetimidchlorid-phosphorigsäuredichlorid,  
 $CHCl_2.CCl:N.POCl_2$ ,

ist schon von Wallach<sup>1)</sup> hergestellt, beschrieben und analysiert worden. Durch Einwirkung von Luftfeuchtigkeit habe ich daraus das

Dichloracetamid-phosphorigsäuredichlorid,  
 $CHCl_2.CO.NH.POCl_2$ ,

auf folgende Weise dargestellt: 1 Mol. Dichloracetamid und 1 Mol. Phosphorpentachlorid werden in einem mit Chlorcalcium-Rohr versehenen Kölbchen innig gemischt und im Schwefelsäure-Bade auf 50—60° erwärmt bis zur Beendigung der Chlorwasserstoff-Entwicklung. Die resultierende Flüssigkeit wird warm in Ligroin gegossen (auf 2.5 g Amid etwa 50 ccm Ligroin), von wenig Ungelöstem filtriert und das Filtrat an der Luft eingedunstet. Es resultieren weiße Krystalle, die durch Umkrystallisieren aus heißem Benzol gereinigt werden; sie krystallisieren daraus in sehr schönen, farblosen Täfelchen vom Schmp. 112—113°. Sie sind in Äther leicht, in Benzol, Chloroform in der Kälte wenig, in der Hitze sehr leicht und in Ligroin auch in der Hitze nur wenig löslich.

0.2490 g Sbst.: 0.5800 g AgCl.

$C_2H_2O_2NCl_4$ P. Ber. Cl 57.95. Gef. Cl 57.62.

Dichloracetamid-phosphorigsäure-diäthylester,  
 $CHCl_2.CO.NH.PO(OC_2H_5)_2$ .

9 g Dichloracetamid-phosphorigsäuredichlorid, in absolutem Alkohol gelöst, werden unter Eiskühlung mit einer absolut-alkoholischen Lösung von 1.69 g Natrium zusammengegeben und stehen gelassen, bis die Ausscheidung von Kochsalz aufgehört hat. Von diesem wird filtriert, das Filtrat im Schwimm-Exsiccator eingedunstet und die entstehende gelblich-weiße Masse aus Wasser umkrystallisiert, aus dem der Körper in prachtvollen, langen, weißen Nadeln vom Schmp. 72—73° anschießt. Der Körper ist wenig löslich in kaltem Wasser

<sup>1)</sup> Wallach, Ann. d. Chem. 184, 28 [1877].

und Petroläther, ziemlich löslich in Benzol und leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, in Äther und in heißem Waeser. Er löst sich leicht in verdünntem Natron und Ammoniak und wird durch Säuren daraus unverändert wieder gefällt. Die ammoniakalische Lösung gibt mit Platinchloridlösung einen gelben Niederschlag; mit Soda-lösung entwickelt der Ester kein Kohlendioxyd.

0.1153 g Sbst.: 0.1230 g AgCl.

$C_6H_{12}O_4NCl_2P$ . Ber Cl 26.89. Gef. Cl 26.39.

Die Salzbildung des Esters kann dazu benutzt werden, ihn zu titrieren. Eine wäßrige Lösung von 0.1555 g verbrauchte 5.70 ccm  $\frac{1}{10}$ -KOH; berechnet waren 5.89 ccm.

Dichloracetamid-phosphorigsäure-dianilid,  
 $CHCl_2.CO.NH.PO(NH.C_6H_5)_2$ .

Zu 1 Mol. Dichloracetamid-phosphorigsäure-dichlorid, in Äther gelöst, werden 4 Mol. Anilin, ebenfalls in Äther gelöst, gegeben. Es fällt ein weißer Niederschlag aus, der abfiltriert und in Wasser aufgenommen wird. Darin löst er sich zum größten Teil auf (Anilinchlorhydrat), zum Teil bleibt er als oben schwimmendes Öl ungelöst. Dies wird in Äther aufgenommen, mit Natriumsulfat getrocknet, mit dem ersten ätherischen Filtrat vereinigt und eingedunstet. Es hinterbleibt eine gelblich-weiße Masse, die aus Alkohol in weißen Nadeln vom Schmp. 219—220° anschießt.

Der Körper ist leicht löslich in Aceton und heißem Methyl- und Äthylalkohol, wenig löslich in kaltem Alkohol und unlöslich in Wasser, Benzol und Ligroin.

Derselbe Körper entsteht, wenn man zu einer Ligroinlösung von 1 Mol. Dichloracetimidchlorid-phosphorigsäuredichlorid eine ätherische Lösung von 6 Mol. Anilin fügt, den entstehenden Niederschlag abfiltriert, mit Wasser behandelt und das darin Unlösliche nach dem Trocknen auf Ton aus Alkohol umkrystallisiert.

0.1070 g Sbst.: 0.1814 g  $CO_2$ , 0.0423 g  $H_2O$ . — 0.1175 g Sbst.: 0.0959 g AgCl. — 0.1873 g Sbst.: 0.1495 g AgCl.

$C_{14}H_{14}O_2N_3Cl_2P$ . Ber. C 46.92, H 3.91, Cl 19.90.

Gef. » 46.23, » 4.39, » 20.18, 19.75.

Dichloracetamid-phosphorigsäure-bis-phenylhydrazid,  
 $CHCl_2.CO.NH.PO(NH.NH.C_6H_5)_2$ .

Zu einer ätherischen Lösung von 1 Mol. Dichloracetamid-phosphorigsäuredichlorid werden nach und nach 4 Mol. Phenylhydrazin, ebenfalls in Äther gelöst, gegeben. Nach halbstündigem Stehen wird der entstandene Niederschlag abfiltriert, mit Wasser digeriert (auf

1.2 g des Dichlorids etwa 100 ccm Wasser), das Ungelöste abfiltriert, mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol resultieren weiße Kryställchen, die bei 190° unter Zersetzung schmelzen. Die Verbindung löst sich leicht in heißem Methyl- und Äthylalkohol, wenig in kaltem Alkohol, sowie in Äther und ist unlöslich in Wasser, Benzol und Ligroin.

0.1432 g Sbst: (CO<sub>2</sub>-Apparat zerbrach), 0.0547 g H<sub>2</sub>O. -- 0.1169 g Sbst.: 0.0860 g AgCl, 0.0321 g Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>P. Ber. H 4.13, Cl 18.30, P 7.99.

Gef. » 4.24, » 18.20, » 7.63.

### III. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Trichlor-acetamid.

Trichloracetimidchlorid-phosphorigsäuredichlorid,  
CCl<sub>3</sub>.CCl:N.POCl<sub>2</sub>,

hat ebenfalls Wallach<sup>1)</sup> beschrieben und analysiert. Durch Einwirkung von Luftfeuchtigkeit entsteht daraus

Trichloracetamid-phosphorigsäuredichlorid,  
CCl<sub>3</sub>.CO.NH.POCl<sub>2</sub>.

auf folgende Weise:

Äquimolekulare Mengen von Trichloracetamid und Phosphorpentachlorid werden nach innigem Mischen in einem mit Chlorcalciumrohr versehenen Kölbchen im Schwefelsäurebade zunächst auf 70—80°, später auf 90—95° erhitzt bis zum Aufhören der Chlorwasserstoff-Entwicklung. Es entsteht eine fast klare Lösung, die heiß in Ligroin (auf 3.2 g Amid etwa 50 ccm) gegossen wird. Von wenig Ungelöstem wird filtriert und das Filtrat an der Luft eingedunstet. Es resultieren weiße Kryställchen, die aus heißem Ligroin in schönen, glänzenden, weißen Nadeln herauskommen. Schmp. 146—148°.

Der Körper löst sich leicht in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol, Äther, Chloroform und Benzol, in Schwefelkohlenstoff und Ligroin in der Kälte wenig, sehr leicht in der Hitze.

0.2365 g Sbst.: 0.6064 g AgCl.

C<sub>2</sub>HO<sub>2</sub>NCI<sub>3</sub>P. Ber. Cl 63.51. Gef. Cl 63.24.

Alle Versuche, aus dem Trichloracetamid-phosphorigsäuredichlorid mit Wasser die zugehörige Säure zu erhalten, mißlingen. Ob man Luftfeuchtigkeit darauf einwirken ließ, oder ob man es in viel Wasser eintrug, stets resultierten neben Phosphorsäure weiße Krystalle, die nach Löslichkeit, Schmelzpunkt (gef. 140—141°) und Analyse Trichlor-acetamid waren.

CCl<sub>3</sub>.CO.NH<sub>2</sub>. Ber. Cl 65.55. Gef. Cl 65.43, 65.34.

<sup>1)</sup> Wallach, Ann. d. Chem. 184, 23 [1877].

Trichloracetamid-phosphorigsäure-dimethylester,  
 $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{PO}(\text{OCH}_3)_2$ .

Trichloracetamid-phosphorigsäuredichlorid wird in überschüssigem Methylalkohol unter Wasserkühlung gelöst. Nach halbstündigem Stehen wird der Alkohol im Schwimm-Exsiccator abgedunstet und der Rückstand aus Wasser umkrystallisiert. Weiße Blättchen vom Schmp. 105—107°.

0.0621 g Sbst.: 0.0995 g AgCl.

$\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_4\text{NCl}_3\text{P}$ . Ber. Cl 39.38. Gef. Cl 39.64.

Derselbe Körper wurde auch gewonnen bei dem Versuche, aus Trichloracetimidchlorid-phosphorigsäuredichlorid und Methylalkohol den Trichloracetimidomethyläther-phosphorigsäuredimethylester,



zu erhalten. Von den verschiedenen, in dieser Absicht angestellten Versuchen möge nur einer folgen:

1.6 g Trichloracetamid wurde mit 2.08 g Phosphorpentachlorid wie oben angegeben zu Trichloracetimidchlorid-phosphorigsäuredichlorid verarbeitet und dazu wurden unter guter Kühlung mit Kältemischung ganz langsam, sodaß stürmische Salzsäure-Entwicklung hintangehalten wurde, 7 cm absoluter Methylalkohol gegeben. Die entstandene Lösung wurde, durch ein Chlorcalcium-Rohr von der Luftfeuchtigkeit abgeschlossen, bis zum nächsten Morgen sich selbst überlassen. Sie roch nach Trichloracetimidomethyläther. Der Alkohol wurde dann im Schwimm-Exsiccator abgedunstet und der fast weiße Rückstand von etwas schmieriger Feuchtigkeit durch Abpressen auf Ton im Exsiccator befreit. Man erhielt so 1.3 g eines weißen Körpers, der beim Umkrystallisieren aus Wasser oder, um eine hydrolytische Zersetzung zu vermeiden, aus Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff in Krystallen vom Schmp. 106—107° herauskam. (Mischschmelzpunkt mit dem aus Trichloracetamid-phosphorigsäuredichlorid erhaltenen Körper = 105—107°.)

0.1359 g Sbst.: 0.0879 g  $\text{CO}_2$ , 0.0360 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1954 g Sbst.: 8.9 ccm N (22°, 757.5 mm). 0.1543 g Sbst.: 0.2448 g AgCl, 0.0630 g  $\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_7$ .

$\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_4\text{NCl}_3\text{P}$ . Ber. C 17.74, H 2.58, N 5.17, Cl 39.38, P 11.47.

Gef. » 17.64, » 2.94, » 5.11, » 39.25, » 11.35.

Der Körper ist leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Aceton und Chloroform, ziemlich löslich in Äther, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol, wenig löslich in Wasser und unlöslich in Petroläther. In verdünnten Alkalien, Ammoniak oder Barytwasser löst er sich leicht auf und wird durch Säuren unverändert wieder ausgefällt. Durch Auflösen von 1 g Ester in einer Lösung von 0.2 g Kalihydrat in 5 g Wasser, Filtrieren und Eindunsten der Lösung im Schwimm-Exsiccator hinterbleibt das Kaliumsalz des Esters als krystalliner Rückstand, der in Wasser, Essigester, Methyl- und Äthylalkohol leicht, in Äther,

Chloroform und Benzol nicht löslich ist. Seine wäßrige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine weiße, mit Platinchlorid eine gelbe Fällung.

Da sich das Kaliumsalz nicht umkrystallisieren ließ, wurde es zur Entfernung etwa anhaftenden unveränderten Esters mehrfach mit Äther gewaschen und dann analysiert.

0.1405 g Sbst.: 0.1983 g Ag Cl.

$C_4H_6O_4NCl_3$  PK. Ber. Cl 34.52. Gef. Cl 34.93.

Das Salz ist hygroskopisch und schmilzt nach vorherigem Sintern bei etwa 135°.

Trichloracetamid-phosphorigsäure-diäthylester,  
 $CCl_3 \cdot CO \cdot NH \cdot PO(O C_2H_5)_2$ .

Zu einer absolut-alkoholischen Lösung von 1.3 g Trichloracetamid-phosphorigsäuredichlorid wird langsam unter Wasserkühlung eine alkoholische Lösung von 0.23 g Natrium gegeben. Wenn kein Kochsalz mehr ausfällt, wird filtriert und das Filtrat im Schwimm-Exsiccator eingedunstet. Die zurückbleibende sirupöse Masse wird, nachdem sie in einer Kältemischung fest geworden ist, rasch auf Ton abgepreßt und aus Ligroin umkrystallisiert. Es bilden sich dabei zentrische, drusenförmige Krystallaggregate vom Schmp. 47—48°.

0.1375 g Sbst.: 0.1176 g  $CO_2$ , 0.0491 g  $H_2O$ . — 0.1262 g Sbst.: 0.1834 g Ag Cl, 0.0457 g  $Mg_2P_2O_7$ .

$C_6H_{11}O_4NCl_3$  P. Ber. C 24.10, H 3.68, Cl 35.69, P 10.39.

Gef. » 23.33, » 3.97, » 35.95, » 10.07.

Derselbe Körper entsteht auch bei dem Versuch zur Darstellung des Trichloracetimidäthyläther-phosphorigsäure-diäthylesters,



Zu Trichloracetimidchlorid-phosphorigsäure-dichlorid, hergestellt aus 1.6 g Trichloracetamid und 2.1 g Phosphorpentachlorid, werden 6 ccm absoluten Alkohols gegeben, indem soweit gekühlt wird, daß die Salzsäure-Entwicklung eine gemäßigte ist. Die entstehende Lösung wird, mit einem Chlorcalciumrohr verschlossen, einen Tag sich selbst überlassen, von etwas ausgeschiedener, fester Substanz filtriert und im Schwimm-Exsiccator eingedunstet. Der Rückstand wird nach dem Abkühlen mit einer Kältemischung auf Ton gepreßt und durch Krystallisieren aus Ligroin gereinigt. Schmp. 49°.

0.1429 g Sbst.: 0.2082 g Ag Cl.

$C_6H_{11}O_4NCl_3$  P. Ber. Cl 35.69. Gef. Cl 36.04.

Der Körper ist in fast allen organischen Solvenzien, wie Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol leicht löslich. In kaltem Ligroin ist er etwas schwieriger, in heißem dagegen sehr leicht löslich.

Trichloracetamid-phosphorigsäure-dianilid,  
 $\text{CCl}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{PO}(\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2$ .

1 Mol. in Ligroin gelöstes Trichloracetimidchlorid-phosphorigsäuredichlorid wird mit 6 Mol. Anilin, gelöst in etwa der 3-fachen Menge Äther, versetzt. Nach 4 Stunden wird der entstandene weiße Niederschlag abfiltriert, mit Wasser digeriert, das Ungelöste abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen, auf Ton getrocknet und aus Alkohol umkrystallisiert. Sehr schöne, weiße Nadelchen vom Schmp. 194—195°. Der Körper ist löslich in Äther und Chloroform, wenig in kaltem, leicht in heißem Benzol und kaum löslich in Ligroin.

0.0607 g Subst.: 0.0659 g AgCl, 0.0162 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_3\text{Cl}_3\text{P}$ . Ber. Cl 27.14, P 7.89.

Gef. » 26.86, » 7.42.

Trichloracetamid-phosphorigsäure-bis-phenylhydrazid,  
 $\text{CCl}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{PO}(\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2$ .

2.54 g Trichloracetamid-phosphorigsäuredichlorid, in Äther gelöst, werden mit einer ätherischen Lösung von 3.9 g Phenylhydrazin zusammengebracht. Nach halbstündigem Stehen wird der entstandene Niederschlag abfiltriert, mit 50 ccm Wasser kalt verrieben, das Ungelöste abfiltriert, mehrfach mit Wasser ausgewaschen und auf Ton getrocknet. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol schmilzt der Körper nach vorherigem Sintern bei 237—238° unter Zersetzung.

0.1978 g Subst.: 0.1993 g AgCl, 0.0519 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_5\text{Cl}_3\text{P}$ . Ber. Cl 25.22, P 7.34.

Gef. » 24.93, » 7.30.

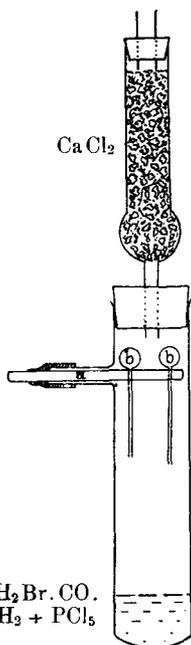
#### IV. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Monobromacetamid.

Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Bromacetamid verlief analog der auf gechlorte Acetamide. Das entstehende Produkt war aber so zersetzlich, daß es auch unter den verschiedensten Bedingungen nicht gelang, daraus mit Luftfeuchtigkeit das Amidderivat oder mit Alkohol den Ester, oder mit Anilin das Anilid zu erhalten. Es entstanden stets Schmierigkeiten oder unter völliger Zersetzung anorganische, phosphorhaltige Produkte. Da auch das erste Einwirkungsprodukt, eine Flüssigkeit, nicht gereinigt werden konnte, so beruht der Schluß, es liege das gewünschte Bromacetimidchlorid-phosphorigsäuredichlorid und keine Mischung von z. B. Bromacetonitril und Phosphoroxychlorid vor, lediglich auf Analogiegründen.

Monobromacetimidchlorid-phosphorigsäuredichlorid,  
 $\text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{CCl}_2\cdot\text{N}\cdot\text{POCl}_2$ .

Äquimolekulare Mengen Bromacetamid und Phosphorpentachlorid werden in dem auf S. 3586 abgebildeten Apparat nach innigem Mischen

durch Erwärmen zur Einwirkung gebracht. Bei etwa 30° Badtemperatur beginnt die Reaktion, die bei 40—50° bis zum Auflösen der Salzsäure-



Entwicklung zu Ende geführt wird. Zuerst färbt sich die Masse intensiv gelb, dann entsteht eine gelbbraune Flüssigkeit, die sich auch im Vakuum nicht ohne Zersetzung destillieren läßt und in einer Kältemischung nicht erstarrt. Das ganze Gefäß wird nun evakuiert, durch Herausziehen des Glasstabes a fallen die vorher tarierten Kügelchen b herunter und füllen sich, beim Wiedereintreten der Luft, mit Substanz, worauf sie schnell zugeschmolzen werden.

0.3057 g Sbst.: 0.1077 CO<sub>2</sub>, 0.0280 g H<sub>2</sub>O. —  
0.3160 g Sbst.: 0.2238 g AgBr.

C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>ONCl<sub>3</sub>BrP. Ber. C 8.77, H 0.73, Br 29.25.  
Gef. » 9.59, » 1.02, » 30.13.

Die Analysenresultate der rohen Substanz bedeuten natürlich nur Näherungswerte.

#### V. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Tribromacetamid.

(Mitarbeitet von H. Grünupp.)

Tribromacetimidchlorid-phosphorigsäure-dichlorid, CBr<sub>3</sub>.CCl:N.POCl<sub>2</sub>.

Äquimolekulare Mengen Tribromacetamid und Phosphorpentachlorid werden in dem oben beschriebenen Apparat bei 90—110° zur Reaktion gebracht bis zum Verschwinden der Salzsäure-Entwicklung. Die Kügelchen wurden durch Evakuieren mit der entstandenen Flüssigkeit gefüllt, die nach längerer Zeit krystallinisch erstarrte.

0.2935 g Sbst.: 0.2996 g AgCl, 0.3798 g AgBr. — 0.4074 g Sbst.: 0.1074 g Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

C<sub>2</sub>ONCl<sub>3</sub>Br<sub>3</sub>P. Ber. Cl 24.68, Br 55.62, P 7.18.  
Gef. » 25.25, » 55.05, » 7.33.

Tribromacetamid-phosphorigsäure-dichlorid,  
CBr<sub>3</sub>.CO.NH.POCl<sub>2</sub>.

Wird Tribromacetimidchlorid-phosphorigsäuredichlorid in einer Schale der Luft ausgesetzt, so geht es unter Chlorwasserstoff-Entwicklung in Tribromacetimid-phosphorigsäuredichlorid über, das durch Abpressen auf Ton und Umkrystallisieren aus Benzol gereinigt wird. Schmp. 105—106°. Die Substanz zersetzt sich an der Luft sehr leicht weiter.

0.1018 g Sbst.: 0.0232 g CO<sub>2</sub>, 0.0040 g H<sub>2</sub>O. — 0.1070 g Sbst.: 3.6 ccm N (26°, 761 mm). — 0.1490 g Sbst.: 0.1048 g AgCl, 0.2068 g AgBr.

C<sub>2</sub>HO<sub>2</sub>NCl<sub>2</sub>Br<sub>3</sub>P. Ber. C 5.81, H 0.24, N 3.39, Cl 17.19, Br 58.11.  
Gef. » 6.22, » 0.44, » 3.74, » 17.38, » 59.06.

Dibrom-methoxy-acetamid-phosphorigsäure-dimethylester, CBr<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>).CO.NH.PO(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

8.26 g Tribromacetamid-phosphorigsäuredichlorid werden unter Eiskühlung in sehr wenig absolutem Methylalkohol gelöst. Dazu wird unter Kühlung mit einer Kältemischung tropfenweise eine absolut-methylalkoholische Lösung von 0.92 g Natrium gegeben. Wenn sich der entstehende Niederschlag (NaBr + NaCl) nicht mehr vermehrt, wird filtriert und das Filtrat im Schwimm-Exsiccator eingedunstet. Man erhält in einer braunen, schmierigen Masse, welche die Augen stark zu Tränen reizt und nach Tribromacetonitril riecht, 4.5 g weißer Krystalle, die auf Ton getrocknet werden. Ihr Schmelzpunkt wird erst nach viermaligem Umkrystallisieren aus heißem Wasser konstant zu 92—93° gefunden.

Der Körper ist schwer löslich in kaltem Wasser und Toluol, leicht in heißem und unlöslich in Ligroin und Benzol.

0.0812 g Sbst.: 0.0504 g CO<sub>2</sub>, 0.0220 g H<sub>2</sub>O. — 0.1224 g Sbst.: 4.4 ccm N (21°, 755 mm). — 0.0742 g Sbst.: 0.0794 g AgBr. — 0.1020 g Sbst.: 0.0824 g Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>NBr<sub>2</sub>P. Ber. C 16.90, H 2.82, N 3.94, Br 45.07, P 8.37.  
Gef. » 16.92, » 3.01, » 4.06, » 45.53, » 8.83.

Dibrom-äthoxy-acetamid-phosphorigsäure-diäthylester, CBr<sub>2</sub>(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).CO.NH.PO(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>.

7.15 g Tribromacetamid-phosphorigsäuredichlorid werden unter Wasserkühlung in absolutem Alkohol gelöst, und dazu wird eine absolut-alkoholische Lösung von 0.8 g Natrium gefügt. Wenn sich kein Niederschlag mehr ausscheidet, wird filtriert, im Schwimm-Exsiccator das Filtrat verdunstet, der Rückstand auf Ton gepreßt und 4 Mal aus Wasser krystallisiert, woraus es in prachtvollen, langen Nadeln vom Schmp. 91° anschießt. In der Kälte ist der Körper in fast allen Lösungsmitteln, außer Methyl- und Äthylalkohol, schwer löslich; in der Wärme löst er sich leicht in Wasser und Benzol.

0.0782 g Sbst.: 0.0674 g CO<sub>2</sub>, 0.0282 g H<sub>2</sub>O. — 0.1274 g Sbst.: 4.2 ccm N (22°, 757 mm). — 0.0804 g Sbst.: 0.0772 g AgBr, 0.0244 g Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>NBr<sub>2</sub>P. Ber. C 24.18, H 4.03, N 3.53, Br 40.30, P 7.81.  
Gef. » 23.51, » 4.01, » 3.72, » 40.85, » 8.43.

## VI. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Chlor-brom-acetamid.

(Mitbearbeitet von G. Kirchhoff.)

Bei einem Versuch, Phosphorpentachlorid auf Jodacetamid einwirken zu lassen, trat völlige Zersetzung unter Jodabscheidung und starker Erwärmung ein.

### Chlor-brom-acetimidchlorid-phosphorigsäure-dichlorid, $\text{CHClBr} \cdot \text{CCl} \cdot \text{N} \cdot \text{POCl}_2$ ,

entsteht bei der Einwirkung äquimolekularer Mengen Chlorbromacetamid und Phosphorpentachlorid im Schwefelsäurebade bei etwa  $90^\circ$ . Es stellt eine gelbe Flüssigkeit vor, die durch Abkühlen in einer Kältemischung nicht zum Erstarren zu bringen ist. Bei der Unzulänglichkeit von Rohproduktsanalysen beschränkten wir uns darauf, die bei der Reaktion abgegebene Menge Chlorwasserstoff zu wägen, die annähernd 2 Molekeln betrug, und bestimmten die Zusammensetzung des Körpers durch die Analyse eines seiner Derivate.

Die Überführung in Chlor-brom-acetamid-phosphorigsäure-dichlorid durch Luftfeuchtigkeit begegnete insofern Schwierigkeiten, als sich das entstandene Produkt, das übrigens auch sehr empfindlich gegen Luftfeuchtigkeit war, nach dem Abpressen auf Ton durch Umkrystallisieren nicht reinigen ließ. Es wurde daher auf eine Reinigung verzichtet und das Rohprodukt direkt in den

### Chlor-brom-acetamid-phosphorigsäure-diäthylester, $\text{CHClBr} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ ,

übergeführt. Dazu wurde das durch Stehenlassen des Imidchloridderivats an der Luft erhaltene rohe Amidderivat in absolutem Alkohol gelöst, mit einer alkoholischen Lösung von 2 Atomgew. Natrium versetzt, nach 5-stündigem Stehen vom Chlornatrium filtriert, das Filtrat im Schwimm-Exsiccator eingedunstet, der ölige Rückstand nach dem Abkühlen mit einer Kältemischung, wobei er fest wurde, auf Ton gestrichen und aus Wasser umkrystallisiert. Es schoß daraus in farblosen Krystallen vom Schmp.  $67-68^\circ$  an. Der Körper ist leicht löslich in Äther, Methyl- und Äthylalkohol, ziemlich löslich in kaltem, leicht löslich in heißem Wasser und fast unlöslich in Ligroin.

0.1516 g Sbst.: 0.1314 g  $\text{CO}_2$ , 0.0512 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_4\text{NClBrP}$ . Ber. C 23.33, H 3.89.

Gef. » 23.63, » 3.75.

VII. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Dichlorbrom-acetamid.

(Mitarbeitet von G. Kirchhoff.)

Dichlor-brom-acetimidchlorid-phosphorigsäure-dichlorid,  
 $\text{CCl}_2\text{Br}.\text{CCl}:\text{N}.\text{POCl}_2$ .

Äquimolekulare Mengen Dichlorbromacetamid und Phosphorpentachlorid wurden in dem beim Bromacetamid beschriebenen Apparate bei 80—100° Badtemperatur zur Reaktion gebracht. Wie dort wurden die Kügelchen mit der noch warmen Reaktionsflüssigkeit gefüllt, die beim Abkühlen krystallinisch erstarrte. Schmp. etwa 68°.

0.4746 g Sbst.: 0.9509 g AgCl, 0.2583 g AgBr.

$\text{C}_2\text{ONCl}_5\text{BrP}$ . Ber. Cl 51.83, Br 23.36.

Gef. » 49.57, » 23.16.

Dichlor-brom-acetamid-phosphorigsäure-dichlorid,  
 $\text{CCl}_2\text{Br}.\text{CO}.\text{NH}.\text{POCl}_2$ ,

entsteht bei der Einwirkung von Luftfeuchtigkeit auf Dichlorbromacetimidchlorid-phosphorigsäuredichlorid. Man preßt es auf Ton und krystallisiert es aus Ligroin um, woraus es in farblosen Krystallen vom Schmp. 147° anschießt. Es ist sehr leicht löslich in Äther, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff und Benzol, schwer löslich in kaltem und ziemlich löslich in heißem Ligroin.

0.1505 g Sbst.: 0.0402 g  $\text{CO}_2$ , 0.0066 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.4166 g Sbst.: 0.7463 g AgCl, 0.2321 g AgBr. — 0.3218 g Sbst.: 0.1128 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .

$\text{C}_2\text{HO}_2\text{NCl}_4\text{BrP}$ . Ber. C 7.51, H 0.31, Cl 43.83, Br 24.69, P 9.57.

Gef. » 7.28, » 0.31, » 44.32, » 23.65, » 9.74.

Dichlor-brom-acetamid-phosphorigsäure-dimethylester,  
 $\text{CCl}_2\text{Br}.\text{CONH}.\text{PO}(\text{OCH}_3)_2$ ,

erhält man durch Lösen von Dichlorbromacetamid-phosphorigsäuredichlorid in absolutem, überschüssigem Methylalkohol. Nach etwa 12-stündigem Stehen im Dunkeln (im Licht tritt Zersetzung unter Gelbfärbung ein) wird im Schwimm-Exsiccator eingedunstet, der Rückstand mit einer Kältemischung gekühlt, auf Ton gestrichen und aus Wasser umkrystallisiert. Krystalle vom Schmp. 107°.

Der Körper ist sehr leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, ziemlich löslich in kaltem, sehr leicht in heißem Wasser, schwer löslich in Chloroform, Äther, Schwefelkohlenstoff und Ligroin.

0.1725 g Sbst.: 0.0954 g  $\text{CO}_2$ , 0.0372 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2240 g Sbst.: 0.0778 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .

$\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_4\text{NCl}_2\text{BrP}$ . Ber. C 15.24, H 2.22, P 9.84.

Gef. » 15.10, » 2.40, » 9.66.

Dichlor-brom-acetamid-phosphorigsäure-diäthylester,  
 $\text{CCl}_2\text{Br}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ ,

erhält man in gleicher Weise mit Äthylalkohol. Krystalle aus Wasser vom Schmp. 76—77°. Der Körper ist in Äther, Benzol, Chloroform, Methyl- und Äthylalkohol sehr leicht löslich, weniger in Ligroin und noch weniger in kaltem, sehr leicht dagegen in heißem Wasser. In verdünnten Alkalien löst er sich sehr leicht; Säuren fällen ihn unverändert wieder aus.

0.1120 g Sbst.: 0.0854 g  $\text{CO}_2$ , 0.0846 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1321 g Sbst.: 0.0455 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .

$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_4\text{NCl}_2\text{BrP}$ . Ber. C 20.99, H 3.21, P 9.04.  
 Gef. » 20.80, » 3.43, » 9.58.

VIII. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Dichlor-nitro-acetamid.

Dichlor-nitro-acetamid,  $\text{CCl}_2(\text{NO}_2)\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$ ,

wurde analog dem Dibromnitroacetamid<sup>1)</sup> aus Nitroacetamid<sup>2)</sup> und Chlor in folgender Weise hergestellt: Nitroacetamid-ammoniak wird in Wasser zu einer konzentrierten Lösung gelöst und in diese unter Wasserkühlung solange Chlor geleitet, bis unter Grüntfärbung keine Absorption mehr eintritt. Dabei beginnt bald die Abscheidung eines weißen, krystallinen Niederschlags. Dieser wird abfiltriert und mit wenig Wasser gewaschen. Beim Ausäthern des Filtrats und Verdunsten des Äthers wird noch eine kleine Menge des Körpers gewonnen. Ausbeute aus 3 g Nitroacetamid-ammoniak 4.6 g Dichlornitroacetamid. Das Rohprodukt ist so rein, daß sein Schmelzpunkt von 94—95° beim Umkrystallisieren aus Wasser nicht geändert wird.

0.1243 g Sbst.: 17.2 ccm N (19°, 751 mm). — 0.1291 g Sbst.: 0.2139 g AgCl.

$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3\text{N}_2\text{Cl}_2$ . Ber. N 16.18, Cl 41.05.  
 Gef. » 15.69, » 41.00.

Der Körper ist in Äther, Methyl- und Äthylalkohol sehr leicht, in Essigester, Aceton und Amylalkohol leicht, in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Ligroin und Benzol wenig und in Wasser und Schwefelkohlenstoff nur sehr wenig löslich.

Dichlor-nitro-acetimidchlorid-phosphorigsäure-dichlorid,  
 $\text{CCl}_2(\text{NO}_2)\cdot\text{CCl}\cdot\text{N}\cdot\text{POCl}_2$ .

Äquimolekulare Mengen Dichlornitroacetamid und Phosphorpentachlorid werden, vor Luftfeuchtigkeit völlig geschützt, bei etwa 60° Badtemperatur zur Reaktion gebracht. Nach Beendigung der Salz-

<sup>1)</sup> Ratz, Monatsh. für Chem. **25**, 723 [1904].

<sup>2)</sup> Steinkopf, diese Berichte **37**, 4626 [1904].

säureentwicklung wird rasch in Ligroin vom Sdp. 60—80° aufgenommen (auf 1.8 g Amid etwa 50 ccm), von wenig Ungelöstem rasch in eine Schale filtriert und die Lösung im Schwimm-Exsiccator eingedunstet. Es hinterbleiben weiße Krystalle, die leicht in Äther, Ligroin und Alkohol, schwer in kaltem und leicht in heißem Benzol löslich sind. Bei 55—60° beginnen sie zu schmelzen.

0.2325 g Sbst.: 0.0672 g CO<sub>2</sub>, 0.0020 g H<sub>2</sub>O. — 0.1868 g Sbst.: 0.4282 g AgCl.

C<sub>2</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub>P. Ber. C 7.78, H —, Cl 57.53.  
Gef. » 7.88, » 0.09, » 57.70.

Dichlor-nitro-acetamid-phosphorigsäure-dichlorid,  
CCl<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>).CO.NH.POCl<sub>2</sub>,

entsteht, wenn man die Ligroinlösung von Dichlornitroacetimidchlorid-phosphorigsäuredichlorid an der Luft verdunsten läßt. Durch Umkrystallisieren aus Benzol wird es in Krystallen vom Schmp. 165° (unter Zersetzung) erhalten.

0.1955 g Sbst.: 0.0601 g CO<sub>2</sub>, 0.0082 g H<sub>2</sub>O. — 0.1355 g Sbst.: 11.2 ccm N (18.5°, 769 mm). — 0.1358 g Sbst.: 0.2688 g AgCl, 0.0510 g Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

C<sub>2</sub>HO<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>P. Ber. C 8.28, H 0.35, N 9.66, Cl 48.97, P 10.69.  
Gef. » 8.39, » 0.47, » 9.59, » 48.97, » 10.45.

Der Körper löst sich sehr leicht in Äther, Methyl- und Äthylalkohol, wenig in Chloroform, kaum in Schwefelkohlenstoff und Benzol und ist unlöslich in Ligroin.

Dichlor-nitro-acetamid-phosphorigsäure-diäthylester,  
CCl<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>).CO.NH.PO(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>,

wird analog den anderen Estern aus z. B. 1.45 g Dichlornitroacetamid-phosphorigsäuredichlorid und 0.23 g Natrium in absolut-alkoholischer Lösung hergestellt. Das beim Verdunsten im Schwimm-Exsiccator entstehende zähe Öl wird durch eine Eis-Kochsalz-Kältemischung zum Erstarren gebracht, auf Ton gepreßt und aus Ligroin umkrystallisiert. Man erhält es in sehr schönen, dünnen, langen Nadeln vom Schmp. 56°.

0.1358 g Sbst.: 0.1137 g CO<sub>2</sub>, 0.0455 g H<sub>2</sub>O. — 0.0965 g Sbst.: 0.0895 g AgCl, 0.0340 g Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>P. Ber. C 23.30, H 3.56, Cl 22.98, P 10.03.  
Gef. » 23.83, » 3.72, » 22.95, » 9.80.

IX. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Dibrom-nitro-acetamid.

Dibrom-nitro-acetimidchlorid-phosphorigsäure-dichlorid,  
CBr<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>).CCl:N.POCl<sub>2</sub>,

wird ganz analog dem Chlorkörper aus äquimolekularen Mengen Dibromnitroacetamid und Phosphorpentachlorid bei 65—70° Badtempe-

ratur gewonnen. Weiße Krystalle, die bei etwa  $65^{\circ}$  zu schmelzen beginnen.

0.1418 g Sbst.: 0.1389 g AgBr, 0.1501 g AgCl.

$C_2O_3N_2Cl_3Br_2P$ . Ber. Br 40.25, Cl 26.80.

Gef. » 41.70, » 26.19.

Dibrom-nitro-acetamid-phosphorigsäure-dichlorid,  
 $CBr_2(NO_2).CO.NH.POCl_2$ ,

wird durch Verdunsten der Ligroinlösung des Dibromnitroacetimidchlorid-phosphorigsäuredichlorids an der Luft gewonnen. Weiße Krystalle, die bei etwa  $150^{\circ}$  zu sintern beginnen und bei  $187-188^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzen.

0.2512 g Sbst.: 0.0571 g  $CO_2$ , 0.0062 g  $H_2O$ . — 0.2468 g Sbst.: 15.1 ccm N ( $16.5^{\circ}$ , 749 mm). — 0.3683 g Sbst.: 25.0 ccm N ( $21.5^{\circ}$ , 756 mm). — 0.2073 g Sbst.: 0.2064 g AgBr. — 0.2041 g Sbst.: 0.0578 g  $Mg_2P_2O_7$ .

$C_2HO_4N_2Cl_2Br_2P$ . Ber. C 6.33, H 0.27, N 7.39, Br 42.21, P 8.18.

Gef. » 6.20, » 0.27, » 7.02, 7.66, » 42.37, » 7.88.

#### X. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Phenylbromacetamid.

(Mitbearbeitet von C. Benedek.)

Phenyl-brom-acetimidchlorid-phosphorigsäure-dichlorid,  
 $C_6H_5.CHBr.CCl:N.POCl_2$ .

Die Konstitution dieses Körpers konnte wie beim Bromacetimidchlorid-phosphorigsäuredichlorid außer aus der Analyse des Rohproduktes nur aus der Analogie mit den übrigen Körpern erschlossen werden, da es auch hier wegen der Zersetzlichkeit der Derivate nicht möglich war, diese zu fassen. Bei dem Versuch, durch Luftfeuchtigkeit daraus das entsprechende Amidderivat zu gewinnen, trat lediglich Bildung von Schmierem ein; bei Einwirkung von Methylalkohol zwecks Gewinnung des Esters resultierten anorganische Zersetzungsprodukte.

Äquimolekulare Mengen von Phenylbromacetamid<sup>1)</sup> und Phosphorpentachlorid treten schon in der Kälte langsam in Reaktion; durch Erwärmen des Bades auf etwa  $70^{\circ}$  wird diese beschleunigt. Die Reaktion ist beendet, wenn kein Chlorwasserstoff mehr entweicht. Es hinterbleibt eine klare Flüssigkeit, die in einer Kältemischung nicht erstarrt, in Ligroin unlöslich ist und sich bei der Destillation, auch im luftverdünnten Raume, zersetzt.

0.1184 g Sbst.: 0.1196 g  $CO_2$ , 0.0222 g  $H_2O$ . — 0.1258 g Sbst.: 0.1499 g AgCl, 0.0663 g AgBr. — 0.0384 g  $Mg_2P_2O_7$ .

$C_8H_6ONCl_3BrP$ . Ber. C 27.48, H 1.72, Cl 30.48, Br 22.90, P 8.87.

Gef. » 27.55, » 2.08, » 29.48, » 22.43, » 8.49.

<sup>1)</sup> Über die Darstellung von Phenylbromacetamid wird in der nächsten Abhandlung (S. 3595 ff.) berichtet werden.

## XI. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Diphenylchloracetamid.

### Über Diphenylchloracetamid.

Über das Diphenylchloracetamid findet sich in der Literatur nur eine kurze Angabe Bickels<sup>1)</sup>, daß es aus dem in Äther gelösten Chlorid und gasförmigem Ammoniak entsteht, bei 115° schmilzt und beim Kochen mit Wasser in Benzilsäureamid übergeht. Eine Analyse ist nicht angegeben. Das durch Einleiten von Ammoniak aus dem Chlorid erhaltene Amid habe ich von dem mitgebildeten Chlorammonium durch Behandeln mit kaltem Wasser, in dem es kaum löslich ist, getrennt. Durch Krystallisieren aus Toluol wurde es gereinigt. Es löst sich leicht in Chloroform, weniger in Alkohol, Äther und Benzol und ist unlöslich in Ligroin. Den Schmelzpunkt fand ich zu 111—113°.

0.1509 g Sbst.: 0.3811 g CO<sub>2</sub>, 0.0684 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>ONCl. Ber. C 68.42, H 4.89.

Gef. » 68.89, » 5.04.

### Diphenylchloracetamid-phosphorigsäure-dichlorid, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>CCl.CO.NH.POCl<sub>2</sub>.

Äquimolekulare Mengen von Diphenylchloracetamid und Phosphorpentachlorid wurden zuerst bei 60—70°, zum Schluß bei 70—80° wie bei den früheren Versuchen zur Reaktion gebracht. Es entstand eine klare, gelbe Lösung, die in einer Kältemischung zähflüssig wurde, ohne zu erstarren. (Diphenylchloracetimidchlorid-phosphorigsäuredichlorid, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>CCl.CCl:N.POCl<sub>2</sub>). Diese wurde in Ligroin gelöst (auf 2.45 g Amid etwa 200 ccm), und durch die in einem Erlenmeyer-Kolben befindliche Lösung ein kräftiger Strom feuchter Luft (sie passierte eine mit Wasser gefüllte Waschflasche) geleitet. Dieser Kunstgriff mußte angewandt werden, da beim Verdunsten der Ligroinlösung an der Luft dem gewünschten Produkte stets eine ziemliche Menge einer nicht entfernbaren Verunreinigung beigemischt war (wahrscheinlich Diphenylglykolsäureamid-phosphorigsäure-dichlorid). Beim Durchleiten der Luft wurde diese Verunreinigung zwar nicht ganz beseitigt, aber ihre Menge doch wesentlich herabgesetzt. Nach etwa 1½-stündigem Durchleiten vermehrte sich der gebildete, weiße Niederschlag, der bei ruhigem Stehen der Lösung in wunderschönen, salmiakähnlichen Krystallen ausfällt, nicht mehr. Er wurde zweimal aus einer Mischung von Schwefelkohlenstoff und Ligroin umkrystallisiert. Schmp. 122—123°.

<sup>1)</sup> Bickel, diese Berichte **22**, 1539 [1889].

0.1661 g Sbst.: 0.2829 g CO<sub>2</sub>, 0.0489 g H<sub>2</sub>O. — 0.1492 g Sbst.: 0.1719 g AgCl.

C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>NCl<sub>3</sub>P. Ber. C 46.34, H 3.04, Cl 29.39.  
Gef. » 46.44, » 3.27, » 28.49.

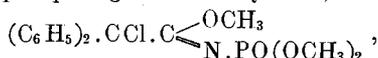
Diphenyl-chlor-acetamid-phosphorigsäure-dimethylester,  
(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>CCl.CO.NH.PO(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Zu Diphenylchloracetimidchlorid-phosphorigsäuredichlorid, hergestellt aus 2.45 g Diphenylchloracetamid und 2.1 g Phosphorpentachlorid, werden langsam unter Kühlung mit Eiswasser 5 ccm absoluter Methylalkohol gegeben. Nach halbstündigem Stehen wird der Alkohol im Schwimm-Exsiccator abgedunstet, der Rückstand mit absolutem Äther verrieben, der entstehende, feste Körper auf Ton gepreßt und durch Lösen in kaltem Chloroform, Filtrieren und Ausfällen mit Ligorin gereinigt. Weiße Kryställchen vom Schmp. 104—106°.

0.1298 g Sbst.: 0.2571 g CO<sub>2</sub>, 0.0595 g H<sub>2</sub>O. — 0.1443 g Sbst.: 0.0586 g AgCl, 0.0446 g Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>NClP. Ber. C 54.31, H 4.81, Cl 10.04, P 8.77.  
Gef. » 54.00, » 5.09, » 10.05, » 8.59.

Danach ist der Körper nicht der erwartete Diphenylchloracetimidomethyläther-phosphorigsäuredimethylester,



sondern Diphenyl-chlor-acetamid-phosphorigsäure-dimethylester. Der Körper ist sehr leicht löslich in Chloroform, wenig löslich in Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Wasser, Äther und Ligroin. In den übrigen organischen Solvenzien ist er leicht löslich. In verdünnten Alkalien löst er sich leicht; Säuren fällen ihn wieder aus.

## XII. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf α-Dichlor-propionamid.

α-Dichlorpropionsäure-imidchlorid-phosphorigsäuredichlorid, CH<sub>3</sub>.CCl<sub>2</sub>.CCl:N.POCl<sub>2</sub>.

Äquimolekulare Mengen α-Dichlorpropionamid und Phosphorpentachlorid werden bei Feuchtigkeitsabschluß bei 85—95° zur Reaktion gebracht. Nach dem Aufhören der Salzsäure-Entwicklung ist eine gelbliche Flüssigkeit entstanden, die beim Erkalten zu schönen, weißen Krystallen erstarrt. Es wurde in Petroläther gelöst, vom Ungelösten filtriert und das Filtrat im Schwimm-Exsiccator eingedunstet. Dabei resultieren weiße Nadeln, die bei etwa 80° schmelzen. Sie sind leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform; an der Luft sind sie relativ beständig.

0.1065 g Sbst.: 0.2736 g AgCl.

$C_3H_3ONCl_5$  P. Ber. Cl 63.96. Gef. Cl 63.54.

$\alpha$ -Dichlorpropionamid-phosphorigsäure-dichlorid,  
 $CH_3.CCl_2.CO.NH.POCl_2$ ,

wird gewonnen durch Lösen von  $\alpha$ -Dichlorpropionsäureimidchlorid-phosphorigsäuredichlorid in Ligroin und Verdunsten der filtrierten Lösung an der Luft. Der entstehende Körper wird auf Ton gepreßt und aus Benzol umkrystallisiert. Schneeweiße Nadelchen, die nach vorangehendem Sintern bei 127—128° schmelzen.

0.1219 g Sbst.: 0.0608 g  $CO_2$ , 0.0196 g  $H_2O$ . — 0.1197 g Sbst.: 0.2645 g AgCl.

$C_3H_4O_2NCl_5$  P. Ber. C 13.90, H 1.55, N 54.83.

Gef. » 13.60, » 1.79, » 54.67.

Der Körper ist sehr leicht löslich in Chloroform, Essigester und Aceton, leicht löslich in Äther und Tetrachlorkohlenstoff, wenig löslich in Schwefelkohlenstoff, Ligroin und kaltem Benzol, kaum löslich in Wasser.

Außer diesen halogenierten Säureamiden wurden auch einige nitririerte Amide, wie Nitro-acetamid und Nitro-malonamid, der Einwirkung von Phosphorpentachlorid unterworfen. Reaktion trat auch hier ein, aber die entstehenden phosphorhaltigen Produkte waren so labil, daß eine Reinigung bisher nicht möglich war. Aus den Analysen der Rohprodukte aber können bestimmte Schlüsse in keiner Weise gezogen werden.

### 565. Wilhelm Steinkopf und Czeslau Benedek: Über *o*-Bromphenyl- und Phenyl-brom-acetamid.

[Aus dem Chemischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 12. Oktober 1908.)

Ein Vergleich zwischen dem von dem einen von uns dargestellten Nitro-acetamid<sup>1)</sup> und dem noch unbekanntem Phenyl-nitro-acetamid schien uns in mancher Beziehung von Interesse. Wir versuchten daher auf die verschiedensten Weisen seine Darstellung, leider bisher immer vergebens.

Am nächsten liegt der Gedanke, Phenylnitroacetonitril, das leicht nach der Methode von Wislicenus<sup>2)</sup> aus Benzylcyanid, Äthylnitrat

<sup>1)</sup> Steinkopf, diese Berichte **37**, 4626 [1904].

<sup>2)</sup> Wislicenus und Endres, diese Berichte **35**, 1757 [1902].