

1-Phenyl-3-(*l*-threo-glyceryl)-4-benzolazo-pyrazolon (XI).

0.0944 g des Osazons der Ascorbinsäure wurden in 20 ccm Wasser und 2 ccm *n*-NaOH heiß gelöst. Die von geringen Mengen ungelöst gebliebener Flocken filtrierte Flüssigkeit wurde mit Wasser auf 50 ccm aufgefüllt und polarisiert: $[\alpha]_D^{20} = +1091^0$. Die Substanz fiel beim Ansäuern mit Essigsäure in voluminösen, gelben Flecken aus, schmolz nach UmkrySTALLISIEREN aus Methanol bei $210-211^0$ (unt. Zers.) und gab im Gemisch mit V aus *d*-Glucosaccharonsäure keine Schmelzpunkts-Depression. Eine etwas größere Menge dieses Pyrazolons wurde aus den Substanz-Gemischen bereitet, die bei der Aufarbeitung der alkohol. Mutterlaugen des Osazon-Lactons angefallen waren. Dieses Präparat zeigte den gleichen Schmp. und $[\alpha]_D^{20} = +1155^0$ (*n*/₅-NaOH; *c* = 0.1688). XI ist offenbar identisch mit den gelben Nadeln vom Schmp. 210^0 (unt. Zers.), die Hirst und Mitarbeiter gleichfalls aus dehydrierter Ascorbinsäure gewonnen haben.

Zur Darstellung des Aceton-Derivates löste ich 1 g XI in 30 ccm Aceton und 1 ccm H_2SO_4 . Aus der braunen Lösung hatten sich nach 3 Stdn. 0.3 g dunkelgelber Nadeln vom Schmp. $148-150^0$ abgeschieden, der durch UmkrySTALLISIEREN aus Alkohol auf $170-171^0$ erhöht werden konnte. Das Gemisch dieser Substanz mit X gab eine deutliche Schmp.-Depression ($163-165^0$); die beiden Aceton-Körper waren also nicht identisch.

$[\alpha]_D^{25} = -31.3^0$ (Pyridin; *c* = 0.990).

5.092 mg Sbst.: 11.950 mg CO_2 , 2.560 mg H_2O . — 3.081 mg Sbst.: 0.389 ccm N (27^0 , 750 mm).

$C_{21}H_{22}O_4N_4$ (394.2). Ber. C 63.90, H 5.63, N 14.22.

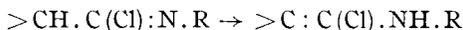
Gef. „ 64.00, „ 5.63, „ 14.13.

345. Julius v. Braun und Walter Rudolph: Amid- und Imidchloride nicht-aromatischer Säuren (IX. Mittel. ¹⁾).

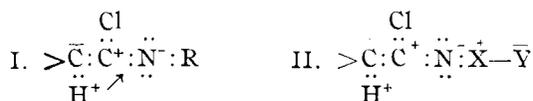
[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 21. September 1934.)

Die aus Säure-amiden $R_{al}.CO.NH.R$ mit PCl_5 entstehenden Imidchloride $R_{al}.C(Cl):N.R$ sind leicht zersetzlich, wenn sich in R_{al} berachbart zu $C(Cl)$ mindestens ein Wasserstoffatom befindet, und die Zersetzung, die sie erleiden, wird, wie früher exakt bewiesen werden konnte, durch die H-Verschiebung:

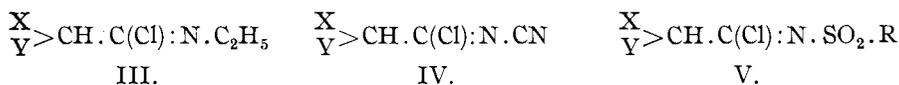


eingeleitet. Die treibende Kraft dieser Verschiebung dürfte im Lichte der elektronischen Valenz-Auffassung wohl in der Anziehung zu suchen sein, die das negativ geladene N-Atom auf das Proton ausübt (I), und als eine



¹⁾ VIII. Mittel.: B. 67, 269 [1934].

Konsequenz dieser Betrachtung ergibt sich, daß das H-Atom weniger Neigung zum Platzwechsel haben muß, wenn es an dem C-Atom mit negativen, es in ihrem Bann festhaltenden Cl-Atomen, als wenn es mit Alkylresten vergesellschaftet ist; damit stimmen in der Tat die bisherigen Beobachtungen, so z. B. wenn sich zeigt, daß $\text{Cl}_2\text{CH.C(Cl):N.C}_2\text{H}_5$ beständiger als $(\text{CH}_3)_2\text{CH.C(Cl):N.C}_2\text{H}_5$ ist. Aber noch eine weitere Konsequenz ergibt sich aus dieser elektronischen Betrachtungsweise: die Anziehungskraft des N auf das Proton wird sich vermutlich verringern, wenn sich in R neben dem N ein diesem mit der +-Seite zugewandter Dipol befindet (II) und die Negativität des N paralyisiert. Solche Dipole finden wir z. B. in den Gruppen C:O, C:N, C:N, $-\text{S}\leq\text{O}$, P:O, und wir kamen so zum Schluß, daß die Stabilität, die Verringerung der Zersetzlichkeit von Imidchloriden erheblich zunehmen muß, wenn man von Verbindungen wie III zu Verbindungen wie IV, V usw. übergehen wird.



Das, was an Beobachtungen in der Literatur vorlag, schien unseren Erwartungen allerdings zu widersprechen, denn vor vielen Jahren hatte Wallach²⁾ beobachtet, daß während das aus $\text{Cl}_3\text{C.CO.NH}_2$ und PCl_5 entstehende Imidchlorid $\text{Cl}_3\text{C.C(Cl):N.POCl}_2$ durch Beständigkeit charakterisiert ist, $\text{Cl}_2\text{CH.CO.NH}_2$, $\text{Cl.CH}_2\text{CO.NH}_2$ und $\text{CH}_3\text{CO.NH}_2$ sich mit PCl_5 in der Kälte zu Stoffen umsetzen, die in der Wärme tiefgreifende Zersetzungs- und Verharzungs-Erscheinungen zeigen; daß hier aber mit PCl_5 primär Imidchloride, wie $\text{Cl}_2\text{CH.C(Cl):N.POCl}_2$, entstehen, konnte später Steinkopf³⁾ durch ihre vorsichtige Hydrolyse (z. B. zu $\text{Cl}_2\text{CH.CO.NH.POCl}_2$) zeigen.

Wir entschlossen uns nichtsdestoweniger, die Angelegenheit experimentell zu prüfen und stellten zunächst zu unserer angenehmen Überraschung fest, daß bei den Wallachschen Versuchen⁴⁾ Fehler unterlaufen sein mußten: die in der Kälte gebildeten Imidchloride, wie $\text{Cl.CH}_2\text{C(Cl):N.POCl}_2$, zeigen in der Wärme gar keine Verharzungs-Erscheinungen, sie werden lediglich mehr oder weniger weitgehend (vergl. weiter unten) in Nitril (z. B. $\text{Cl.CH}_2\text{CN}$) und POCl_3 gespalten. Die gleichen Ergebnisse lieferte uns das Studium der Imidchloride $\text{CH}_3\text{C(Cl):N.SO}_2\text{.C}_6\text{H}_5$, $\text{Cl.CH}_2\text{C(Cl):N.SO}_2\text{.C}_6\text{H}_5$ und $\text{Cl}_3\text{C.C(Cl):N.SO}_2\text{.C}_6\text{H}_5$, und nur beim Carboxäthyl- und Cyanrest stießen wir auf Abweichungen. Chloracetyl-urethan, $\text{Cl.CH}_2\text{CO.NH.COOC}_2\text{H}_5$, bleibt mit 1 Mol. PCl_5 zur Hälfte unverändert, zur Hälfte liefert es $\text{Cl}_2\text{CH.C(Cl):N.COOC}_2\text{H}_5$ (neben PCl_3); hier schützt also die Gruppe $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ den N nicht genügend, eine H-Verschiebung tritt ein, und an sie schließt sich, wie früher⁵⁾ ausführlich erörtert, die Chlor-Aufnahme und Chlorierung von CH_2Cl zu CHCl_2 . Und was die Cyangruppe betrifft, so scheint, wie wir beim Acetylcyanamid feststellten, das primär gebildete Imidchlorid $\text{CH}_2\text{C(Cl):N.CN}$ sich durch eine für Cyanverbindungen charakteristische Polymerisation zu verändern. Wir glauben aber, trotz dieser Ausnahmen, daß die Versuche

²⁾ A. 184, 1 [1877].

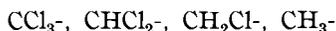
³⁾ B. 41, 3571 [1908].

⁴⁾ Vielleicht wegen der Schwierigkeit, die vor 60 Jahren das Experimentieren mit so empfindlichen Stoffen bot.

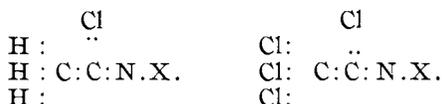
⁵⁾ A. 453, 113 [1927].

mit den POCl_2 - und $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{SO}_2$ -haltigen Amid en genügen, um die Richtigkeit unserer Grundannahme zu stützen.

Sowohl in der POCl_2 -, als in der $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{SO}_2$ -Reihe findet bei höherer Temperatur eine Spaltung der Imidchloride statt, die ganz wie bei den früher⁶⁾ ausführlich studierten Gliedern der Reihe $\text{R}_{\text{ar}}\cdot\text{C}(\text{Cl})\text{:N}\cdot\text{R}_{\text{al}} \rightarrow \text{R}_{\text{ar}}\cdot\text{CN} + \text{ClR}_{\text{al}}$ verläuft, d. h. Nitrile und POCl_3 bzw. $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{SO}_2\cdot\text{Cl}$ liefert. Vergleicht man die Wärme-Labilität der sich von der Essigsäure und den gechlorten Essigsäuren ableitenden Vertreter, so stellt man fest, daß sie in der Reihenfolge der Reste:

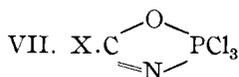
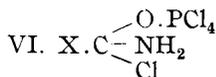


zunimmt. Auch dieses Verhalten erscheint vom elektronischen Standpunkt aus verständlich, wenn man bedenkt, daß für die Leichtigkeit der Spaltung wohl in erster Linie die Bindungsfestigkeit des Chlors an den Kohlenstoff in der Imidchloridgruppe die Verantwortung trägt: sie muß aber, wie die folgende (etwas übertriebene) Schreibweise zeigt, in dem Maße zunehmen wie in $\text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{Cl})\text{:N}\cdot\text{X}$ die H-Atome durch Cl-Atome ersetzt werden:



Aus den Ergebnissen unserer Versuche über die Einwirkung von PCl_5 auf die Amide der Essigsäure und der gechlorten Essigsäuren kann man schließen, daß die Verbindungen $\text{X}\cdot\text{C}(\text{Cl})\text{:N}\cdot\text{POCl}_2$ immer die wenig stabilen Zwischenprodukte bei der bekannten Bildung von Nitrilen aus Säure-amiden $\text{X}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$ und PCl_5 sind, und es erhebt sich die Frage, wie ihre Bildung zu interpretieren sei. Man kann wohl mit Sicherheit annehmen, daß die erste Einwirkung von PCl_5 auf $\text{X}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$, wie bei seiner Einwirkung auf ein Keton-Carbonyl, zur Anlagerungs-Verbindung VI führt, die zunächst in $\text{X}\cdot\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{NH} \end{matrix}\cdot\text{PCl}_4$, dann in VII und schließlich

durch Ringsprengung in $\text{X}-\text{C}\begin{matrix} \text{Cl} \\ \diagup \\ \text{N} \end{matrix}=\text{O}$ übergeht (Weg A). Eine zweite Mög-

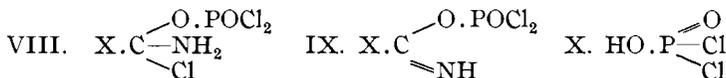


lichkeit wäre auch dadurch gegeben, daß $\text{X}\cdot\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{NH} \end{matrix}\cdot\text{PCl}_4$ sich in $\text{X}\cdot\text{C}(\text{Cl})\text{:NH} + \text{POCl}_3$ spaltet und die beiden Spaltstücke unter HCl -Austritt auf einander einwirken (Weg B). Der Wunsch, zwischen diesen beiden Möglichkeiten (die wohl die einzigen zwei Möglichkeiten darstellen) zu entscheiden, hat uns veranlaßt, das Verhalten von $\text{Cl}_3\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$ gegen POCl_3 genauer zu prüfen: denn da die Reaktion zwischen $\text{Cl}_3\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$ und PCl_5 eine langsame ist, müssen zwischendurch in der Reaktionsmasse, wenn Weg B der tatsächlich eingeschlagene ist, Moleküle $\text{Cl}_3\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$ und POCl_3 nebeneinander auftreten und aufeinander einwirken. Und nun stellten wir zweierlei

⁶⁾ B. 37, 2812 [1904].

fest: 1) $\text{Cl}_3\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ und POCl_3 liefern miteinander $\text{Cl}_3\text{C} \cdot \text{CN}$, und 2) bei der Reaktion von $\text{Cl}_3\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ und PCl_5 tritt $\text{Cl}_3\text{C} \cdot \text{CN}$ nicht nachweisbar auf, es wird vielmehr zu 100 % das ganz beständige $\text{Cl}_3\text{C} \cdot \text{C}(\text{Cl}) : \text{N} \cdot \text{POCl}_2$ gebildet. Daraus folgt, daß A wohl den Weg darstellt, der tatsächlich bei der Einwirkung von PCl_5 auf ein Säure-amid eingeschlagen wird.

Vielleicht wichtiger als dieses Resultat war für uns aber die bei dieser Gelegenheit gemachte Feststellung, daß augenscheinlich das Verhalten der Säure-amide gegen Phosphoroxychlorid bis jetzt überhaupt noch nicht näher untersucht worden war, und das bei $\text{Cl}_3\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ erzielte Ergebnis veranlaßte uns, der Sache nachzugehen. Wir stellten dabei zweierlei fest: 1) daß alle Säure-amide sich mit POCl_3 beim Erwärmen mit größter Leichtigkeit in Nitrile überführen lassen, und 2) daß man zu einer solchen quantitativen Überführung gar nicht 1 Mol. POCl_3 pro 1 Mol. Amid braucht, sondern mit $\frac{1}{2}$ bis $\frac{1}{3}$ Mol. auskommt: POCl_3 geht hierbei in Ortho- oder Metaphosphorsäure über. Das Bild des Vorganges dürfte wohl das sein, daß auch hier zuerst die Anlagerungs-Verbindung VIII entsteht, die in IX übergeht und sich dann in $\text{X} \cdot \text{C} : \text{N} + \text{HO} \cdot \text{POCl}_2$ (X) spaltet; X disproportioniert



sich aber nach: $2 \text{HO} \cdot \text{POCl}_2 = \text{POCl}_3 + \text{PO}_3\text{H} + \text{HCl}$ oder $3 \text{HO} \cdot \text{POCl}_2 = 2 \text{POCl}_3 + \text{PO}_4\text{H}_3$, und $\frac{1}{2}$ oder $\frac{2}{3}$ des Phosphoroxychlorids kehren in die Reaktion zurück. Daraus folgt weiter, daß zur Umwandlung eines Amids in ein Nitril in einer auf den ersten Blick überraschenden Weise $\frac{1}{4}$ Mol. PCl_5 genügen muß, und wir konnten tatsächlich dieses Ergebnis glatt erzielen. Die praktische Bedeutung des Phosphoroxychlorids im präparativen Gebiet der Säurenitrile, besteht 1) darin, daß es wegen seiner flüssigen Beschaffenheit ein bequemerer Arbeiten als das Pentachlorid ermöglicht, und 2) darin, daß es bei Oxy- und Keto-amiden die sauerstoff-haltigen Gruppen viel weniger als das Pentachlorid angreift: wir haben z. B. mit seiner Hilfe aus dem Amid $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ glatt die Cyanverbindung $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CN}$ erhalten, die mit PCl_5 nicht zu fassen war, und wir zweifeln nicht, daß es sich in vielen ähnlichen Fällen bewähren wird. Nicht erfüllt hat sich unsere Hoffnung, daß, da es sich bei der Reaktion mit POCl_3 wohl um eine primäre Anlagerung an die C:O-Gruppe handelt, vielleicht sterische Einflüsse sich geltend machen werden und eine Trennung von Säure-Gemischen möglich sein wird: Camphol- und Isocampholsäure-amid zeigen keine merklich verschiedene Reaktionsfähigkeit, und selbst das Amid der kürzlich beschriebenen⁷⁾, ungeheuer schwer veresterbaren Dicyclopentyl-essigsäure gibt mit POCl_3 recht glatt das Nitril.

Einige Versuche, die wir zum Schluß noch mit Phosphorsulfochlorid, PSCl_3 , ausführten, und auf die wir im Versuchs-Teil nicht näher eingehen, zeigten uns, daß hierbei wohl auch Nitrile entstehen, daß aber der Verlauf der Reaktion ein etwas komplizierterer ist. Dasselbe gilt auch für die Wechselwirkung zwischen Thio-amiden und Phosphoroxychlorid, wo die entstehenden Nitrile S-haltige Beimengungen enthalten.

⁷⁾ J. v. Braun u. F. Fischer, B. **66**, 101 [1933].

Beschreibung der Versuche.

Die von uns ausgeführten Versuche werden in der Reihenfolge geschildert, daß wir zuerst die Gegenwart des Restes $-\text{COOC}_2\text{H}_5$, dann des Cyanrestes in Säure-amiden berücksichtigen, dann folgen Säure-amide mit der Gruppe $-\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$ am N und schließlich solche mit POCl_2 . Den Abschluß bildet die Beschreibung der Säurenitril-Bildung aus Säure-amiden mit POCl_3 .

Chloracetyl-urethan, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC.NH.CO.CH}_2.\text{Cl}$ (Schmp. 130°), wurde nach der Vorschrift von Diels⁸⁾ aus Natrium-urethan und Chlor-essigester dargestellt. Nach dem Vermischen mit 1 Mol. PCl_5 wird die Masse bald teigig und verflüssigt sich restlos bei kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade; dabei beobachtet man deutlich, wie in kleiner Menge eine Flüssigkeit abdestilliert, die sich durch Hydrolyse zu phosphoriger Säure als Phosphor-trichlorid diagnostizieren läßt. Nach 15 Min. langem Erwärmen evakuiert man bei etwa 30° , wobei sich POCl_3 und die Reste von PCl_5 verflüchtigen, und unterwirft das von festen Teilen durchsetzte zurückbleibende Öl der Destillation, wobei man eine ziemlich einheitlich siedende Fraktion ($115-120^\circ/15$ mm) erhält. Die zurückbleibende feste Masse erweist sich als Ausgangs-Urethan und kann noch in kleiner Menge aus dem Destillat durch Fällen mit Äther herausgeholt werden. Das in Äther Lösliche geht bei nochmaligem Fraktionieren unter 11 mm bei $115-118^\circ$ als farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit über, die ungemein leicht durch Feuchtigkeit verändert wird.

0.1369 g Sbst.: 0.2659 g AgCl.

$\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2\text{NCl}_3$. Ber. Cl 48.51. Gef. Cl 48.05.

Beim Behandeln mit kaltem Wasser findet lebhaftere Umsetzung statt; das resultierende Öl erstarrt schnell beim Reiben zu einer blättrig-krystallinen Masse, die aus heißem Wasser in feinen, verfilzten Nadelchen vom Schmp. 98° herauskommt und sich als das dem Imidchlorid $\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC.N:C(Cl).CHCl}_2$ ($\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2\text{NCl}_3$) entsprechende Dichloracetyl-urethan, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC.NH.CO.CHCl}_2$, erweist.

5.075 mg Sbst.: 5.625 mg CO_2 , 1.640 mg H_2O . — 1.445 mg Sbst.: 0.09604 ccm N (29° , 756 mm).

$\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_3\text{NCl}_2$. Ber. C 30.0, H 3.5, N 7.0. Gef. C 30.23, H 3.62, N 7.47.

Mit Anilin (2 Mol.) in Äther erfolgt Umsetzung des Imidchlorids zum Amidin $\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC.N:C(NH.C}_6\text{H}_5\text{).CHCl}_2$. Man filtert nach einigem Stehen vom Anilin-Chlorhydrat, dampft den Äther ab und zerreibt das zurückbleibende, braungelbe Öl mit wenig eiskaltem Äther, wobei das Amidin fest wird. Es schmilzt (nicht ganz scharf) bei 143° und läßt sich in kleinen Mengen im Hochvakuum unzersetzt destillieren (Sdp._{0.5} 160°).

0.0359 g Sbst.: 3.17 ccm N (19° , 740 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_2$. Ber. N 10.18. Gef. N 10.05.

Acetyl-cyanamid, CN.NH.CO.CH_3 , wird, wenn man es in Chloroform löst und PCl_5 (1 Mol) bei 0° in kleinen Portionen einträgt, schnell verändert: es tritt Erwärmung, Vertiefung der gelben Farbe, Dickerwerden der Flüssigkeit und HCl-Entwicklung ein. Man bringt die letzten Teile PCl_5 bei 60° in Lösung und erhält nach Entfernung des POCl_3 in möglichst gutem Vakuum ein viscoses, braunrotes Öl, das viel Cl, ganz wenig P enthält und

⁸⁾ B. 36, 736 [1903].

im wesentlichen CN.N:C(Cl).CH_3 sein dürfte. Die Isolierung der reinen Verbindung war aber nicht möglich; ihre Löslichkeits-Verhältnisse liegen zu ungünstig, und beim Versuch, sie zu destillieren, findet, wie es scheint unter Polymerisation, eine schnelle Umwandlung in eine dunkle, feste Masse statt.

Benzolsulfonyl-acetamid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{.SO}_2\text{.NH.CO.CH}_3$, verflüssigt sich schnell beim Erwärmen mit 1 Mol PCl_5 . Erhitzt man den Kolben-Inhalt im Hochvakuum, so destilliert, nachdem sich erst POCl_3 verflüchtigt hat, unter 0,5 mm zwischen 80° und 100° etwas Benzol-sulfochlorid, dann steigt die Temperatur auf 130° , und es geht, kaum einen Rückstand hinterlassend, das Imidchlorid $\text{C}_6\text{H}_5\text{.SO}_2\text{.N:C(Cl).CH}_3$ als hellgelbe, stechend riechende Flüssigkeit über.

0.1659 g Subst.: 7.7 ccm $n_{10}^2\text{-AgNO}_3$.

$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2\text{NClS}$. Ber. Cl 16.7. Gef. Cl 16.4.

Beim nochmaligen Destillieren findet wieder teilweise Spaltung des Moleküls statt, ja sie erfolgt selbst beim Aufbewahren bei Raum-Temperatur, und führt schließlich zum restlosen Zerfall in Acetonitril und Benzol-sulfochlorid. Beim Umsetzen des Imidchlorids mit Anilin (2 Mol) in Äther, scheidet sich salzsaures Anilin mitsamt dem benzolsulfonyl-haltigen Amidin ab, dessen Abscheidung durch Reiben vervollständigt wird. Man zieht das Amidin $\text{C}_6\text{H}_5\text{.SO}_2\text{.N:C(NH.C}_6\text{H}_5\text{).CH}_3$ mit heißem Essigester aus und fällt vorsichtig mit Petroläther. Farblose Nadeln vom Schmp. 157° .

0.0276 g Subst.: 0.0621 g CO_2 , 0.0120 g H_2O . — 0.0243 g Subst.: 2.22 ccm N (20° , 743 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$. Ber. C 61.3, H 5.11, N 10.22. Gef. C 61.42, H 4.87, N 10.16.

Benzolsulfonyl-chlor-acetamid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{.SO}_2\text{.NH.CO.CH}_2\text{.Cl}$, wurde durch $\frac{3}{4}$ -stdg. Zusammenschmelzen von Benzol-sulfamid und Chlor-acetylchlorid bei 140° bis zum Aufhören der HCl-Entwicklung, Lösen der beim Erkalten festgewordenen Schmelze in Soda, Filtrieren, Ausfällen mit HCl und Umkrystallisieren aus Benzol gewonnen. Schmp. 106° .

0.0342 g Subst.: 1.755 ccm N (22° , 751 mm). — 0.1314 g Subst.: 0.0811 g AgCl.

$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2\text{NClS}$. Ber. N 6.0, Cl 15.2. Gef. N 5.9, Cl 15.27.

Die Umsetzung mit PCl_5 und die Destillation verlaufen wie beim Benzolsulfonyl-acetamid, nur ist der aus $\text{C}_6\text{H}_5\text{.SO}_2\text{.Cl}$ bestehende Vorlauf viel geringer. Das Imidchlorid $\text{C}_6\text{H}_5\text{.SO}_2\text{.N:C(Cl).CH}_2\text{.Cl}$ destilliert unter 0,5 mm fast ohne Rückstand bei $160\text{--}164^\circ$ als hellgelbe, scharf riechende Flüssigkeit über.

0.1565 g Subst.: 0.1805 g AgCl.

$\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{NCl}_2\text{S}$. Ber. Cl 28.17. Gef. Cl 28.53.

Durch 1-tägiges Stehen und anschließendes mehrstündiges Erwärmen mit überschüssigem benzolischem Diäthylamin können beide Cl-Atome im Imidchlorid ausgetauscht werden. Man macht schwach sauer, treibt das Benzol mit Wasserdampf ab, macht alkalisch, verjagt mit Wasserdampf das überschüssige Diäthylamin und äthert die hellbraune Flüssigkeit erschöpfend aus, wobei die Base $\text{C}_6\text{H}_5\text{.SO}_2\text{.N:C[N(C}_2\text{H}_5\text{)}_2\text{].CH}_2\text{.N(C}_2\text{H}_5\text{)}_2$ als bräunliches, dickliches, nicht ganz ohne Zersetzung destillierbares Öl in den Äther geht. Es wurde in Form des sehr schön krystallisierten Pikrats vom Schmp. 145° analysiert.

0.0400 g Subst.: 0.0699 g CO_2 , 0.0190 g H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{N}_3\text{S.C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$. Ber. C 47.65, H 5.42. Gef. C 47.67, H 5.32.

Wie schwer die H-Verschiebung in $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot N:C(Cl) \cdot CH_2 \cdot Cl$ vor sich geht, ersieht man aus dem Verhalten gegen überschüssiges PCl_5 . Um ein Gemisch von Benzolsulfonyl-chlor-acetamid und 3 Mol. PCl_5 völlig homogen zu machen, bedarf es bei Mengen von 2 g und 5.35 g eines $2\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzens auf 120° . Destilliert man, so geht erst etwas $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot Cl$ über. Dann folgt nach einem kleinen Zwischenlauf um 160° (0.5 mm) als gelbes Öl das vom Benzolsulfonyl-dichlor-acetamid sich ableitende Imidchlorid $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot N:C(Cl) \cdot CHCl_2$,

0.1412 g Sbst.: 14.8 ccm $n_{D,10}^{20}$ - $AgNO_3$.

$C_8H_6NO_2Cl_3S$. Ber. Cl 37.17. Gef. Cl 37.17,

das mit Wasser zu dem nach der Krystallisation aus verd. Alkohol bei 137° schmelzenden Amid ($C_8H_7NO_3Cl_2S$. Ber. N 5.35. Gef. N 5.17) hydrolysiert wird. Bis zur Trichlorverbindung $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot N:C(Cl) \cdot CCl_3$, wie bei den Amiden $R_{al} \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ und $R_{ar} \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$, konnte die Chlorierung nicht getrieben werden. Die Trichlorverbindung wurde zum Vergleich aus dem Amid $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CCl_3$ dargestellt, das wie oben mit Hilfe von $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH_2$ und $Cl \cdot CO \cdot CCl_3$ gewonnen wurde und bei 157° schmolz ($C_8H_6O_3NSCl_3$. Ber. Cl 35.17. Gef. Cl 34.97). Bei der Umsetzung mit PCl_5 zeigte sich, daß, wie zu erwarten war, man überhaupt kein $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot Cl$ als Spaltprodukt des Imidchlorids bekommt, dieses vielmehr völlig thermostabil ist. Es siedet unter 0.2 mm bei 158° , erstarrt schnell und schmilzt bei 88° .

0.0117 g Sbst.: 0.0208 g $AgCl$.

$C_8H_5O_2NCl_4S$. Ber. Cl 44.19. Gef. Cl 44.0.

Die Angaben von Wallach (l. c.) über das Trichloracet-imidchlorid-phosphorigsäuredichlorid, $Cl_2PO \cdot N:C(Cl) \cdot CCl_3^9$, konnte wir voll und ganz bestätigen; man erhält die Verbindung am schnellsten und in 100-proz. Ausbeute¹⁰) wenn man 1 Mol. Trichlor-acetamid und 1 Mol. PCl_5 vermischt, bis zur Verflüssigung auf dem Wasserbade erwärmt und dann destilliert: nach dem Weggang des $POCl_3$ geht das Imidchlorid quantitativ, ohne eine Spur von Nitril, bei $140^\circ/11$ mm über und erstarrt alsbald in der Vorlage (Schmp. 80°).

Nicht viel anders — im Gegensatz zu den Wallachschen Angaben — ist das Verhalten der Dichlorverbindung $Cl_2PO \cdot N:C(Cl) \cdot CHCl_2$, wenn man bei ihrer Destillation den Druck genügend erniedrigt: die aus $Cl_2CH \cdot CO \cdot NH_2$ und PCl_5 entstehende hellgelbe Flüssigkeit verflüchtigt sich nach dem Weggang von $POCl_3$ unter 0.3 mm so gut wie ohne Vorlauf und Rückstand bei $92-94^\circ$. Das farblose, scharf riechende Öl erstarrt in Eis restlos zu einer ungemein feuchtigkeitsempfindlichen Krystallmasse vom Schmp. 39°

0.1306 g Sbst.: 0.3546 g $AgCl$.

C_2HONCl_3P . Ber. Cl 67.29. Gef. Cl 67.17,

deren vorsichtige Hydrolyse nach Steinkopf (l. c.) zu $Cl_2PO \cdot NH \cdot CO \cdot CHCl_2$ (Schmp. 113°) führt.

⁹) Wir schließen uns in der Bezeichnung der $POCl_2$ -haltigen Verbindungen den Vorschlägen von Steinkopf an, weil sich seine Nomenklatur eingebürgert hat. An sich wäre es richtiger, die Namen der Verbindungen von der Phosphorsäure abzuleiten.

¹⁰) Wegen der Bedeutung dieser Ausbeute vergl. die Einleitung.

Ganz entsprechend den Verhältnissen in der Benzolsulfonyl-Reihe macht sich die Thermo-labilität sehr bemerkbar, wenn man von $\text{Cl}_2\text{PO.N:C(Cl).CHCl}_2$ zu $\text{Cl}_2\text{PO.N:C(Cl).CH}_2\text{Cl}$ übergeht. Monochlor-acetamid und PCl_5 , die sich schon bei schwachem Erwärmen verflüssigen, liefern dabei ein öliges Produkt, das nach dem Wegsaugen von POCl_3 unter 0.2 mm bei 20° beim Anwärmen deutlich seine Menge vermindert und in einer gut gekühlten Vorlage ein niedrig siedendes Gemisch von POCl_3 und (vermutlich) $\text{Cl.CH}_2\text{CN}$ aufzufangen gestattet. Man geht, um diese Spaltung einzudämmen, mit der Temperatur möglichst schnell in die Höhe und kann so unter 0.2 mm bei 100° in 30% Ausbeute eine fast ohne Rückstand übergehende Fraktion isolieren, die das gesuchte Imidchlorid darstellt.

0.1747 g Subst.: 0.4368 g AgCl.

$\text{C}_2\text{H}_5\text{ONCl}_4\text{P}$. Ber. Cl 62.01. Gef. Cl 61.85.

Die Verbindung stellt ein leichtbewegliches Öl von scharfem Geruch dar, ist ungeheuer feuchtigkeits-empfindlich und wurde zur Charakteristik mit Anilin in das basische Amid in $(\text{C}_6\text{H}_5\text{.NH})_2\text{PO.N:C(NH.C}_6\text{H}_5\text{).CH}_2\text{.NH.C}_6\text{H}_5$ zu verwandeln versucht. Dabei zeigte sich, daß wenn man in ätherischer Lösung längere Zeit Anilin einwirken läßt, unter Hydrolyse der Imidchloridgruppe eine chlor-freie Base vom Schmp. 156° resultiert, die der Analyse nach $(\text{C}_6\text{H}_5\text{.NH})_2\text{PO.NH.CO.CH}_2\text{.NH.C}_6\text{H}_5$ zu sein scheint (Ber. N 14.72. Gef. N 14.57).

Das im Vergleich zu $\text{Cl}_2\text{PO.N:C(Cl).CH}_2\text{Cl}$ noch thermo-labilere Imidchlorid $\text{Cl}_2\text{PO.N:C(Cl).CH}_3$ konnten wir nicht in greifbarer Menge fassen. Die beim Vermischen von Acetamid und Phosphorpentachlorid nach schwachem Erwärmen resultierende gelbe Flüssigkeit¹¹⁾, liefert nicht nach Wallach ein wasserhelles Destillat unter Hinterlassung einer umfangreichen zähen, braunen Masse, sondern — einerlei, ob bei Normaldruck oder im Vakuum gearbeitet wird — ohne nennenswerten Rückstand ein Destillat, das ein Gemisch von POCl_3 und $\text{CH}_3\text{.CN}$ darstellt (bei Atm.-Druck geht dieses Destillat bei $70-107^\circ$ über). Eine Trennung der beiden Verbindungen durch Fraktionieren ist leider nicht möglich; wir haben uns infolgedessen mit dem qualitativen Nachweis der Phosphorsäure, Essigsäure und des Ammoniaks in der durch Verseifung des Gemenges entstehenden wäßrigen Lösung begnügt.

Vermischt man Trichlor-acetamid mit Phosphoroxychlorid (1 Mol), erhitzt einige Zeit auf dem Wasserbade und destilliert bei Normaldruck, so geht, bei etwa 80° beginnend, bis gegen 110° , einen aufgeblasenen Rückstand von Phosphorsäure zurücklassend, ein noch POCl_3 enthaltendes Destillat von Trichlor-acetonitril über; wendet man $\frac{1}{2}$ Mol. POCl_3 an, so ist das Nitril einheitlich und frei von POCl_3 (Sdp. 80°)¹²⁾. Benzamid lieferte, als es mit $\frac{1}{4}$ Mol PCl_5 $2\frac{1}{2}$ Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt worden war, ein auf einer kleinen, dickflüssigen Schicht schwimmendes, dünnes Öl, das beim Abdestillieren als reines Benzonitril (Ausbeute 95%) über-

¹¹⁾ Eines andauernden Erhitzens, wie es Wallach angibt, bedarf es dabei nicht.

¹²⁾ Bei Anwendung von $\text{Cl}_2\text{CH.CO.NH}_2$ krystallisiert aus dem flüssigen Reaktionsprodukt in erheblicher Menge das sich leicht bildende dimolekulare Nitril $(\text{Cl}_2\text{CH.CN})_2$ vom Schmp. 70° .

ging; im Rückstand war sowohl PO_3H wie PO_4H_3 nachweisbar. Das gleiche Resultat ergab sich, als das $\frac{1}{4}$ Mol PCl_5 durch $\frac{1}{3}$ Mol POCl_3 ersetzt wurde.

Von weiteren Amiden wurden untersucht:

o-Nitro-benzamid; der Löslichkeits-Verhältnisse wegen wurde es mit 2.5 Molen POCl_3 40 Min. erwärmt; nach Behandlung mit Wasser resultierte in 95% Ausbeute *o*-Nitro-benzonitril (Schmp. 115°). — Laurinsäureamid, $\text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_{10} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$, lieferte nach 40 Min. bei 70° mit $\frac{1}{2}$ Mol POCl_3 , Eingießen in Wasser, Ausäthern und Destillation mit 96% Ausbeute das Nitril der Laurinsäure (Sdp.₁₂ $140-142^\circ$). — Adipinsäureamid, $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot [\text{CH}_2]_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$, ergab mit POCl_3 (1 Mol) äußerst glatt das mit P_2O_5 nicht sehr bequem zu bereitende Dinitril $\text{CN} \cdot [\text{CH}_2]_4 \cdot \text{CN}$. — Dicyclopentyl-essigsäureamid wurde aus dem Säurechlorid (Sdp.₁₁ 140°) mit NH_3 in Äther erhalten; schwer löslich in Äther, Schmp. 215° (Ber. N 7.18. Gef. N 7.38). Es ging mit POCl_3 völlig glatt und quantitativ in 15 Min. in das Nitril über, das unter 0.3 mm bei 90° siedet und schnell zu einer farblosen Krystallmasse vom Schmp. 35° erstarrt.

0.0310 g Sbst.: 2.13 ccm N (17° , 770 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{N}$. Ber. N 7.91. Gef. N 8.19.

Methyl-acetessigsäureamid, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$, ergab bei der Behandlung mit PCl_5 nur eine braune, harzige Masse. $\frac{1}{2}$ -stdg: Erwärmen mit POCl_3 (1 Mol), Eingießen in Eiswasser, Sättigung mit Pottasche und Ausäthern führte dagegen mit über 60% Ausbeute zu dem bei $68-70^\circ$ unter 12 mm siedenden, früher aus $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{Cl}) \cdot \text{CH}_3$ und KCN erhaltenen Nitril $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CN}$ ¹³).

0.0294 g Sbst.: 3.47 ccm N (17° , 766 mm).

$\text{C}_5\text{H}_9\text{ON}$. Ber. N 14.4. Gef. N 14.0.

346. Richard Kuhn und Theodor Wagner-Jauregg: Lacto-flavin (Vitamin B₂) aus Leber.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Medizin. Forschung Heidelberg, Institut für Chemie.]
(Eingegangen am 26. September 1934.)

In der Leber findet sich, wie P. György, R. Kuhn und Th. Wagner-Jauregg¹⁾ gefunden haben, das Vitamin B₂ in einer hochmolekular gebundenen, nicht dialysierbaren Form als Flavo-protein, das vielleicht mit dem gelben Ferment aus Hefe von O. Warburg und W. Christian²⁾ identisch ist. Der Flavin-Gehalt der Rinder-Leber steht nach R. Kuhn, Th. Wagner-Jauregg und H. Kaltschmitt³⁾ in guter Übereinstimmung mit der Wachstums-Wirkung der Leber an B₂-arm ernährten Ratten, wenn man annimmt, daß dem Flavin der Leber dieselbe Vitamin-Wirksamkeit zukommt wie dem aus Milch isolierten Lacto-flavin⁴⁾. Die Identität der Flavine aus Milch und Leber ist aber unbewiesen, obwohl auch letzteres inzwischen

¹³⁾ Beilstein-Handbuch III, 680.

¹⁾ Ztschr. physiol. Chem. **223**, 241 [1934].

²⁾ Naturwiss. **20**, 688, 980 [1932]; Biochem. Ztschr. **254**, 438 [1932], **257**, 492 [1933].

³⁾ B. **67**, 1452 [1934].

⁴⁾ R. Kuhn, P. György u. Th. Wagner-Jauregg, B. **66**, 1034 [1933].