

bekannter Phenole sich zur Bearbeitung darbietende Stoff ist ein sehr bedeutender; ich habe mich, um meine Untersuchung rascher zu fördern, für die Fortsetzung derselben daher mit Hrn. Tiemann vereinigt und hoffen wir der Gesellschaft in Bälde ausführlichere Mittheilungen machen zu können.

Schon heute kann ich als erstes von uns gemeinschaftlich erhaltenes Resultat anführen, dass wir aus Guajacol mittelst der obigen Reaction Vanillin dargestellt haben.

## 122. O. Wallach und Th. Huth: Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Amide der Sulfosäuren.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 17. März 1876.)

Bei unserer früher<sup>1)</sup> schon begonnenen Untersuchung über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Amide der Sulfosäuren, deren schnelles Fortschreiten durch ungewöhnlich grosse experimentelle Schwierigkeiten aufgehalten worden ist, kam es im wesentlichen auf die Beantwortung folgender theoretischer Fragen an:

1) Wirkt  $\text{PCl}_5$  unter Umständen schon bei niederer Temperatur (z. B.  $100^\circ$ ) ganz wie  $\text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$ ?

2) Entstehen bei Einwirkung von  $\text{PCl}_5$  auf Sulfamide stets phosphorhaltige Zwischenprodukte?

3) Ist es möglich durch Einwirkung von  $\text{PCl}_5$  Sauerstoff im  $(\text{SO}_2 \text{ NH}_2)$  Rest durch Chlor zu vertreten, ohne dass das Amid ganz zerfällt?

Von diesen Fragen hat die letztere wohl das grösste Interesse, denn im Fall ihrer Bejahung hat die Annahme der Mehrwerthigkeit des Schwefels in den Schwefelsäuren, welche bekanntlich jetzt von vielen Chemikern gemacht wird, eine starke Stütze gewonnen, im Fall ihrer Verneinung muss man zugeben, dass jene Ansicht, bislang wenigstens, der experimentellen Grundlage vollständig entbehrt.

In unserer ersten Mittheilung haben wir nun bereits angegeben, dass die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Benzolsulfamid  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NH}_2$  ganz so verläuft, wie sie Wichelhaus beschreibt, dass bei der Reaction keine unorganischen Phosphorverbindungen auftreten, dass bei der directen Analyse des trocknen Reactionsprodukts aber Zahlen erhalten wurden, welche auf die Existenz eines Körpers von höherem Chlorgehalt hindeuten, als der von Wichelhaus gewonnenen Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NHPCl}_2$  entspricht. Der

<sup>1)</sup> Diese Ber. VIII, §17.

durch directe Fällung mit Silbernitrat gefundene Chlorgehalt kommt nah der Formel  $C_6H_5SO_2N\dot{P}Cl_3$  (gefunden wurden 34.5 bis 35.5 pCt. statt 36.4 pCt.; die Verbindung  $C_6H_5SO_2NH\dot{P}Cl_2$  verlangt 27.52 pCt.). Da nun, wie sorgsame und wiederholte Versuche zeigten, bei Anwendung trockener Materialien schmierige Nebenprodukte nicht entstehen, freies Chlor nur in ganz unerheblicher Quantität auftritt, und dem analysirten Produkt keine merkliche Mengen unorganischer Phosphorverbindungen anhafteten, so darf man für das bei der Reaction zunächst entstehende Phosphamid die chlorreichere Formel wohl als sicher gestellt betrachten.

Wir haben dann weiter Phosphorpentachlorid auf Benzolsulfanilid  $C_6H_5SO_2NHC_6H_5$  einwirken lassen. Bei 100° etwa beginnt die Reaction, Salzsäure entweicht und gleichzeitig destillirt Phosphortrichlorid ab. Im Rückstand bleibt eine Substanz, auf deren Reinigung wir sehr viel Zeit und Mühe zu verwenden uns genöthigt sahen, bis wir fanden, dass dieselbe in prachtvollen, bei 120—121° schmelzenden Krystallen erhalten werden kann, wenn man sie durch Ausfällen aus alkoholischer Lösung mit Wasser oder besser durch Lösen in Benzol, Ausfällen mit Petroleumäther und wiederholte langsame Krystallisation aus Benzol reinigt.

Die Analyse zeigte, dass diese Substanz keinen Phosphor, wohl aber Chlor und zwar in fester Bindung enthielt. Als empirische Zusammensetzung ergab sich die Formel  $C_{10}H_{12}SO_2NCl$ .

Augenscheinlich lag hier also ein bei etwa 100° durch  $PCl_5$  erzeugtes Chlorsubstitutionsprodukt vor und es war damit, gegen unsere Voraussicht, der Beweis für die Richtigkeit der früher von Wichelhaus vertretenen Ansicht geliefert, dass Phosphorpentachlorid allerdings schon weit unter seiner eigentlichen Dissociationstemperatur ganz wie  $PCl_3$  und  $Cl_2$  wirken kann und zwar in dem nämlichen Sinn, wie es für höhere Temperaturen schon seit lange bekannt und neuerdings wieder z. B. von Ladenburg<sup>1)</sup>, von Henry<sup>2)</sup> und von Nölting<sup>3)</sup> nachgewiesen ist<sup>4)</sup>.

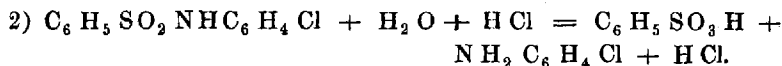
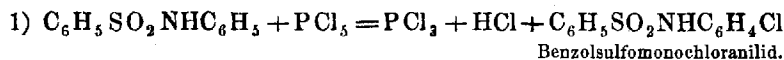
Für den gegebenen Fall war nun die Frage zu entscheiden, in welcher Weise das Chlor in dem neu erhaltenen Substitutionsprodukt  $C_{12}H_{10}SO_2NCl$  gebunden ist. Zu dem Zwecke wurde die Verbindung durch Salzsäure zersetzt. Aus der entstandenen Lösung konnte durch Alkali eine reichliche Menge festes Monochloranilin vom Schmelzp. 70° abgeschieden werden, so dass bei den beschriebenen Reactionen folgende Vorgänge stattgefunden haben müssen.

<sup>1)</sup> Diese Ber. II, 371, 666.

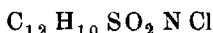
<sup>2)</sup> Ebend. II, 710.

<sup>3)</sup> Ebend. VIII, 1092.

<sup>4)</sup> An den auf Citat 1 und 2 bezüglichen Stellen fehlt leider die Temperaturangabe, bei welcher die Reaction vorgenommen wurde.

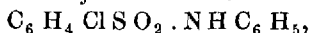


Um ganz sicher darüber zu werden, dass der Körper



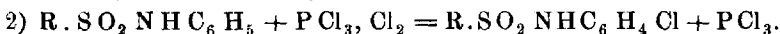
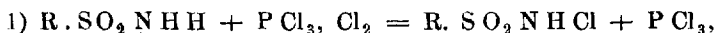
wirklich das vermuthete gechlorte Benzolsulfanilid sei, hielten wir es für nöthig zum Vergleich diese Verbindung synthetisch darzustellen.

Wir bereiteten uns nach dem neuerdings von Witt<sup>1)</sup> angegebenen Verfahren festes Monochloranilin in reichlicher Quantität und liessen auf dieses Benzolsulfochlorid einwirken. Es entstand ein aus Aether in ausgezeichnet schön ausgebildeten Pyramiden krystallisirender, bei 121—122° schmelzender Körper, dessen sämtliche Eigenschaften auf die Identität mit der oben beschriebenen Verbindung aus Benzolsulfanilid und Phosphorchlorid hinweisen. Dass das Chlor nicht im Benzolsulfosäurerest, sondern im Anilinrest steht, wurde ferner noch zum Ueberfluss durch die Synthese des Chlorbenzolsulfanilids

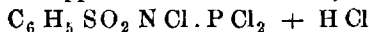


welches wir aus Parachlorbenzolsulfochlorid und Anilin darstellten, bestätigt. Die letztere Verbindung bildet durchsichtige, nadelförmige Krystalle von ganz anderem Habitus und schmilzt bei 104°.

Nach Feststellung dieser Thatsachen war es klar, dass eine vollständige Analogie in der Wechselwirkung des Benzolsulfamids und Benzolsulfanilids gegenüber dem  $\text{PCl}_5$  nicht vorliegt. Allerdings lässt sich annehmen, dass in beiden Fällen  $\text{PCl}_5$  wie  $\text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$  wirkt und zwar zunächst in folgender Weise:



Im ersteren Fall wirkt dann aber weiter der entstandene  $\text{PCl}_3$  unmittelbar auf die Gruppe  $\text{NHCl}$  und bildet<sup>2)</sup>



im letzteren scheint die Bildung eines Phosphorzwischenprodukts nicht mehr möglich zu sein.

Um das letztere negative Resultat sicherer zu stellen, wurde fertig gebildetes Benzolsulfochloranilid abermals mit 1 Mol.  $\text{PCl}_5$  erhitzt. Die Reaction tritt in diesem Fall sehr träge und erst bei etwa 125° ein. Unter Bildung von wenig  $\text{PCl}_3$  entsteht eine halb feste Masse, aus welcher durch kein Mittel eine organische phosphorhaltige Substanz gewonnen werden konnte. Das mit Petroleumäther abge-

<sup>1)</sup> Diese Ber. VIII, 1226.

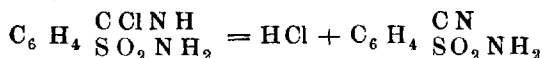
<sup>2)</sup> Der hier als bestehend angenommene Körper  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NCl}.\text{PCl}_2$  konnte sich beim Umkrystallisiren zersetzen und in das Produkt verwandeln, welches Wichelhaus unter den Händen hatte.

waschene Produkt zeigte auch einen nur ganz unbedeutenden, augenscheinlich von anhaftenden Verunreinigungen herrührenden Chlorgehalt und hatte nach einmaligem Umkrystallisiren aus trocknen Lösungsmitteln den Schmelzpunkt und die Eigenschaften von unverändertem Benzolsulfochloranilid.

Es wurde nun versucht dieselbe Reaction auf Benzolsulfotoluid auszudehnen. Diese Verbindung  $C_6H_5SO_2NHC_6H_4CH_3$ , auf gewöhnlichem Wege aus Benzolsulfochlorid und festem Toluidin dargestellt, krystallisirt sehr schön und schmilzt bei  $120^0$ . Eigenthümlicher Weise verlief aber auch hier die Einwirkung anders wie beim Benzolsulfoanilid; wir erhielten bei noch so vorsichtigen Operationen immer wieder das ursprüngliche Produkt zurück, ohne ein Chlorsubstitutionsprodukt oder eine analysirbare Phosphorverbindung isoliren zu können. Dem Eintreten des Chlor setzt in diesem Falle vielleicht die in der Parastellung befindliche Methylgruppe einen Widerstand entgegen.

Wir haben schliesslich in Rücksicht auf die hier zu entscheidenden Fragen Versuche wiederholt, welche vor Jahren von Limpricht und Uslar<sup>1)</sup> ausgeführt wurden und welche seiner Zeit eine erschöpfende Interpretation noch nicht finden konnten.

Die genannten Forscher haben auf Sulfobenzamid  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} SO_2NH_2 \\ CONH_2 \end{smallmatrix}$  Phosphorpentachlorid einwirken lassen und erhielten auf diese Weise ein Chlorid von der Formel  $C_7H_6N_2SO_2HCl$ . Es liegt auf der Hand und Klinger<sup>2)</sup> hat schon darauf aufmerksam gemacht, dass das von Limpricht und Uslar erhaltene Chlorid in die Gruppe der Imidchloride gehört und dass dieser Verbindung die Constitutionsformel  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} CCINH \\ SO_2NH_2 \end{smallmatrix}$  zukommt. Damit stimmen auch die weiteren Angaben überein, nach welchen die Genannten aus dem Imidchlorid durch Salzsäureabspaltung die Verbindung  $C_7H_6SO_2N_2$  erhielten, d. h. Cyanbenzolsulfamid, denn



ganz analog der Bildung des Cyankohlensäureäthers aus Oxamethanchlorid<sup>3)</sup>.

Wir haben uns nun möglichst reine Metasulfobenzoësäure bereitet und aus dieser das Chlorid, dann das Amid  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} CONH_2 \\ SO_2NH_2 \end{smallmatrix}$  krystallisirt dargestellt. Durch Erwärmen mit 1 Mol.  $PCl_5$  gelang es auch das betreffende Imidchlorid zu gewinnen, welches sich jedoch, wie auch wir fanden, zur Reindarstellung schlecht eignet. Das Imid-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. u. Ph. 106, p. 27.

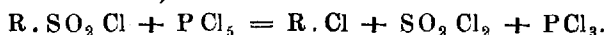
<sup>2)</sup> Inaug.-Dissert., p. 3.

<sup>3)</sup> Diese Ber. VIII, 301.

chlorid endlich gab eine gute Ausbeute an wohl krystallisirtem, bei 151—152° schmelzendem Cyanbenzolsulfamid. Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf diese Substanz gerade musste uns besonders interessiren, da sie ein wahres Sulfosäureamid ist. Limpricht und Uslar haben die Reaction gleichfalls schon ausgeführt und geben darüber an: „Wir haben versucht, mittelst  $\text{PCl}_5$  der Verbindung  $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{SO}_2$  noch mehr Sauerstoff zu entziehen, ohne jedoch zu leicht verständlichen Resultaten gelangt zu sein.  $\text{PCl}_5$  wirkt erst in der Wärme ein und erzeugt unter starkem Aufschäumen einen zuletzt ruhig fließenden, beim Erkalten erstarrenden Syrup, mit Wasser zersetzt sich dieser unter Erwärmung und liefert Krystalle, welche wir bei mehrmaliger Wiederholung des Versuchs nicht von gleicher Zusammensetzung erhielten. Bei der Destillation mit  $\text{PCl}_5$  bleibt sehr viel Kohle zurück und im Destillat sind Phosphoroxychlorid, Chlorschwefel und gechlortes Cyanphenyl nachzuweisen.“

Auch diese Angaben können wir ganz bestätigen, nur sind im Licht der neueren Untersuchungen die vorliegenden Thatsachen verständlicher geworden.

Kekulé und Barbaglia<sup>1)</sup> haben in ihrer Abhandlung „über die Einwirkung von  $\text{PCl}_5$  auf die Sulfosäuren“ am Beispiel der Phenolsulfosäure nachgewiesen, dass jenes Reagens unter Bildung von Chloriden die Sulfogruppe eliminiren kann. Später ist eine entsprechende Reaction für die Aethylendisulfonsäure von Königs<sup>2)</sup> erwiesen; Vorgänge, als deren Ausdruck in Rücksicht auf die Sulfosäurechloride (welche zunächst jedenfalls immer entstehen) folgende allgemeine Formel dienen kann<sup>3)</sup>:



Etwas ähnliches hat augenscheinlich auch in vorliegendem Fall stattgefunden. Bei der Destillation mit  $\text{PCl}_5$  ist das Cyanbenzolsulfamid unter Zerstörung des Amidrestes in das Chlorid  $\text{C}_6\text{H}_4 \overset{\text{CN}}{\text{SO}_2} \text{Cl}$  übergegangen, welches nun in erörterter Weise der Ueberführung in gechlortes Benzonitril  $\text{C}_6\text{H}_4 \overset{\text{CN}}{\text{Cl}}$  unterlegen ist. Der zunächst bei der Reaction entstehende Syrup ist aber, wie uns genaue Versuche gelehrt haben, ein Phosphorzwischenprodukt ähnlicher Natur wie jenes aus dem Benzolsulfamid. Die quantitative Analyse desselben blieb in Folge der schlechten Beschaffenheit der Substanz auch uns leider unmöglich.

Wenn die hier mitgetheilten Versuche nun auch noch kein abgeschlossenes Bild über die Wirkung des Phosphorpentachlorids gegen-

<sup>1)</sup> Diese Ber. V, 875.

<sup>2)</sup> Ebend. VII, 1163.

<sup>3)</sup> Ebend. V, 930.

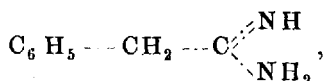
über den Amiden der Sulfosäuren geben, so lassen sich aus denselben in Bezug auf die oben gestellten Fragen doch schon folgende Antworten ableiten: 1)  $\text{PCl}_5$  kann unter bestimmten Bedingungen schon bei etwa  $100^\circ$  wie  $\text{PCl}_3$  und  $\text{Cl}_2$  wirken. 2) Die Entstehung phosphorhaltiger Zwischenprodukte bei der Einwirkung des Phosphorpentachlorid auf Sulfosäureamide scheint abhängig zu sein von der Natur des an die Sulfogruppe gebundenen Amidrestes. 3) In keinem der bisher zur Untersuchung gezogenen Fälle gelingt es einen Theil des Sauerstoffs aus der  $\text{SO}_2\text{NH}_2$ -Gruppe durch Chlor zu vertreten.

### 123. August Bernthsen: Zur Kenntniss der Amidine einbasicher organischer Säuren.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 18. März.)

Wie ich vor einiger Zeit<sup>1)</sup> nachgewiesen habe, entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf das Phenylacetthiamid [Thioalphatoluylamid] unter Luftzutritt das unterschweflige Salz einer neuen Base, des Phenylacediamins



welches unter Anwendung der von Wallach<sup>2)</sup> vor einiger Zeit vorgeschlagenen Nomenklatur auch zweckmässig Phenylacetamid genannt werden kann. Diese Base entsteht durch eine Reaction, welche der Bildung von Guanidin aus Sulfoharnstoff analog ist; es konnte nachgewiesen werden, dass ohne Luftzutritt zunächst das schwefelwasserstoffsäure Salz der Base sich bildet, welches dann an der Luft sich analog dem Ammoniumsulfid zu einem Hyposulfid oxydirt.

Das Phenylacetamid ist bereits in meiner vorigen Mittheilung kurz beschrieben worden; es möge dem dort Gesagten hinzugefügt werden, dass es eine starke Base ist, welche aus der Luft Kohlensäure anzieht und annähernd bei  $83\text{--}89^\circ$  schmilzt. Durch Umkrystallisiren aus Aether konnte die Base nicht rein erhalten werden, wendet man Alkohol oder Wasser an, so tritt vollständige Zersetzung unter Bildung von Phenylacetamid ein:

<sup>1)</sup> Diese Berichte VIII, 1319.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VIII, 314.