

4. Hr. E. Mylius wird als Ordner der Referate für das Jahr 1882 unter den bisherigen Bedingungen wiedergewählt.

5. Einige von Hrn. F. Beilstein in St. Petersburg gemachte, auf die chemische Nomenclatur bezügliche Vorschläge werden der Publications-Commission überwiesen. Dieselbe erhält das Recht, bei den fraglichen Berathungen diejenigen Mitglieder des Vorstandes zu cooptiren, welche sich für diesen Gegenstand besonders interessiren.

Der Schriftführer:
Ferd. Tiemann.

Der Vorsitzende:
A. W. Hofmann.

Mittheilungen.

482. O. Wallach: Bemerkungen zu der Abhandlung von Ad. Claus: Ueber die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Acetyl- und Benzoyldiphenylamin ¹⁾.

(Eingegangen am 21. November; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Schon vor mehreren Jahren habe ich ausführliche Arbeiten veröffentlicht, durch welche ich den bei der Umsetzung von Säureamiden mit Phosphorpentachlorid stattfindenden Reaktionsverlauf klarzustellen bemüht war und noch vor Kurzem ist eine diesbezügliche Abhandlung von mir in Gemeinschaft mit Hrn. Ivan Kamensky erschienen, in welcher wir eine systematische Vervollständigung der betreffenden Versuche theils anbahnen, theils weiter in Aussicht stellen und die Fachgenossen ersuchen, den Ausbau der mitgetheilten Versuche uns noch zu überlassen. Die Disposition unserer Arbeit ist aus dem früher ²⁾ und namentlich auch zuletzt (diese Berichte XIII, 519) Gesagten für Jeden, der Verständniss für die zu lösenden Fragen mitbringt, mit grosser Deutlichkeit zu entnehmen. Für den, der bestimmter Beispiele bedarf, um zu verstehen, was wir mit unseren Versuchen wollten, will ich die Worte anführen, mit welchem Hr. Kamensky gelegentlich einer ausführlicheren Darstellung ³⁾ einen Theil der Disposition unserer gemeinsamen Arbeit wiedergiebt:

¹⁾ Diese Berichte XIV, 2365.

²⁾ Diese Berichte VIII, 299, 313. Ann. Chem. Pharm. 184, 1. Diese Berichte XIV, 735 u. a.

³⁾ Beiträge zur Kenntniss der Basenbildung aus substituirten Säureamiden. Inaug.-Diss. S. 10 ff.

„Durch die Arbeiten Wallach's wurde festgestellt, dass bei Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf (Mono-) substituierte Amide einbasischer Säuren in erster Linie der Sauerstoff durch zwei Chloratome ersetzt und so ein Amidchlorid gebildet wird, dass letzteres unter Salzsäureaustritt in Imidchlorid übergeht, indem ein Chlor mit dem am Stickstoff stehenden Wasserstoffatom abgespalten wird. Ferner wurde nachgewiesen, dass 2 Moleküle Imidchlorid in geeigneten Fällen unter Bildung einer Base wieder ein Molekül Salzsäure verlieren können, wobei der nöthige Wasserstoff dem Säureradikal entnommen wird.

Nun war es wichtig zu untersuchen, was aus einem Säureamid entstehen wird, wenn die Bildung eines Imidchlorid nicht möglich ist, wenn etwa kein Wasserstoffatom mehr am Stickstoffatom steht; oder wenn in das Säureradikal Elemente eingeführt sind, welche den Salzsäureaustritt aus dem Imidchlorid entweder ganz unmöglich machen, oder denselben durch einen innern Einfluss vielleicht zu verhindern im Stande sind.

Zur Klarstellung dieser Verhältnisse wurden zweifach substituierte Acetamide — Diäthylacetamid, Acetpiperidid, Acetmethylanilid und Diphenylacetamid (Acetyldiphenylamin) — in Arbeit genommen, andererseits Amide der drei Chloressigsäuren untersucht.

Die Nichtentstehung von Basen aus aromatischen Säureamiden wurde bereits früher beobachtet. Um dies ausser Zweifel zu stellen, wurde Diphenylbenzamid (Benzoyldiphenylamin) mit Phosphorpentachlorid behandelt.

Wird eine Basenbildung aus Amiden, welche im Säureradikal nur Benzolreste oder Halogene enthalten, nie beobachtet, so ist damit der Beweis dafür geliefert, dass bei einbasischen Säuren überhaupt nur eine Basenbildung stattfinden kann, wenn im Säureradikal Fettkohlenwasserstoffreste mit leicht eliminirbaren Wasserstoffatomen sich befinden.

Ausser den erwähnten wurden noch einige Versuche über das Verhalten von Amiden der Oxy- und Amidosäuren, von Hydrazinderivaten, sowie auch von Säureamiden mit dichter Bindung der Kohlenstoffatome angestellt . . .“

Genau derselbe Gedankengang findet sich selbstverständlich in meinen verschiedenen Publikationen ¹⁾ und da es danach Jedem verständlich sein musste, mit welchen Versuchen wir beschäftigt seien, habe ich seiner Zeit eine Reihe von Beobachtungen, wie die mit Diäthylacetamid, Acetpiperidin, Acetdiphenylamin, Benzoyldiphenylamin

¹⁾ Ich führe die betreffenden Stellen nicht erst an, da sie Jedermann zugänglich sind.

u. s. w. in den Berichten noch nicht veröffentlicht, weil sich bei vorläufigen Versuchen mit diesen Verbindungen herausgestellt hatte, dass die betreffenden Reaktionen nicht immer glatt verlaufen. Es war ein weiteres Studium noch nöthig. In der Anfangs des Jahres erschienenen Abhandlung meines Mitarbeiters haben indess jene Versuche — die wir, ausdrücklich bemerkt, nur als vorläufige und noch nicht als erschöpfende ansahen — Platz gefunden.

Ich will auszugsweise mittheilen, was dort über die beiden letztgenannten Körper gesagt ist:

„... In der Kälte wirkt Phosphorpentachlorid auf Diphenylacetamid gar nicht ein; wird aber das Gemenge beider Substanzen erwärmt, so beginnt unter Freiwerden von Salzsäure eine Reaktion, welche nur unter Erwärmen zu Ende geführt werden kann. Nach dem Entfernen von Phosphoroxychlorid, sei es durch Abdestilliren oder Waschen mit Ligroïn, stellt das Reaktionsprodukt eine schwarze, harzige Masse dar. Dieselbe wurde mit viel heissem Wasser digerirt, in welchem sie nur theilweise löslich war, die wässrige Lösung mit Chloroform oder Aether geschüttelt, um das etwa vorhandene, freie Diphenylamin zu entfernen und darauf mit Alkali übersättigt. Es wird dadurch ein amorpher Körper gefällt, welcher sich in Chloroform und Aether mit Leichtigkeit löste und nach dem Verdunsten des Lösungsmittels eine dunkelgrüne Masse darstellte. Salzsäure löste dieselbe leicht auf und die Lösung gab mit Platinchlorid eine amorphe, ziemlich grau gefärbte Doppelverbindung, welche nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen mit Aether digerirt, nochmals getrocknet und analysirt wurde. Gefunden: 17.27 und 17.17 pCt. Pt. Diese Zahlen stehen am nächsten einer aus 2 Molekülen Amidchlorid sich bildenden Base $C_{28}H_{22}N_2$, deren Platinsalz 16.71 pCt. Pt erfordert.

... Mit Phosphorpentachlorid zusammengebracht, reagirt Diphenylbenzamid erst beim Erwärmen fast ohne Salzsäureabspaltung. Das Produkt der Reaktion ist eine schwarze, harzige Masse, welche Phosphoroxychlorid enthält und in Berührung mit Wasser Diphenylbenzamid regenerirt. Erhitzt man dieselbe über 100° , so tritt der Geruch nach Benzoylchlorid auf, welches in kleiner Mengen abdestillirt werden kann. Im Destillationsgefäß hinterbleibt eine harte, schwarze Masse, welche selbst in kochendem Wasser nur theilweise löslich ist. In der wässrigen Lösung sind in kleiner Menge Benzoesäure und freies Diphenylamin enthalten, welches letztere durch seine charakteristische Blaufärbung beim Zusammenbringen mit Salzsäure und Salpetersäure erkannt wurde. In dem in Wasser sehr schwer löslichen Harz wurde eine neue Base nicht gefunden.“

Ich sehe mich nicht veranlasst, auch über die sonstigen von mir noch nicht veröffentlichten Untersuchungen aus diesem Gebiet jetzt

etwas mitzuthellen. Wer meine Arbeiten und namentlich das Berichte XIII, Seite 519 Gesagte gelesen hat, wird sich von selbst ein Urtheil darüber bilden können, ob „die Ideen, welche Hrn. Claus zu seinen Versuchen veranlassten“, auch nur irgend etwas Neues bieten. Ebenso überlasse ich die ersten sechs Zeilen, mit denen Hr. Claus seine Abhandlungen einzuleiten beliebt, lediglich der Beurtheilung der Fachgenossen und ich würde mich überhaupt nicht veranlasst sehen, auf jene Arbeit etwas zu entgegnen, wenn ich nicht durch den Umstand dazu gezwungen würde, dass Hr. Claus mir in denselben Ansichten unterstellt, die nie von mir getheilt worden sind.

Hr. Claus sagt S. 2366: „Wenn, wie es von Wallach von vornherein angenommen worden ist, die Unbeständigkeit der in der ersten Epoche der Umsetzung entstehenden Dichloride nur darauf beruht, dass diese ein Chloratom mit dem Amidwasserstoffatom unter Bildung der Imidchloride austreten lassen, dann müssen die Dichloride, welche bei der gleichen Reaktion aus den analogen Derivaten von secundären Basen entstehen — da ja in diesem Fall kein Amidwasserstoff vorhanden ist — als beständigere Körper sich darstellen lassen.“

Es wäre mir interessant zu wissen, wo ich diese allen meinen Publikationen zuwiderlaufende Anschauung ausgesprochen haben soll, dass die Unbeständigkeit der Amidchloride nur darauf beruht, dass diese ein Chloratom gegen Amidwasserstoff austreten lassen! Ich habe allerdings nachgewiesen, dass Amidchloride, welche am Stickstoff noch Wasserstoff enthalten, leicht in Imidchloride oder in Nitrile übergeführt werden können. Da ich aber ebenso sicher gezeigt habe, dass Imidchloride, welche keinen Wasserstoff am Stickstoff mehr enthalten unter Umständen unbeständig sind, indem Chlor mit Wasserstoff aus einem Kohlenwasserstoffradical als Salzsäure austritt — so war es für mich stets unzweifelhaft und ist auch längst von mir nachgewiesen worden (nicht nur am Acetmethylanilid u. a., sondern noch ganz vor kurzem am Diäthylformamid und an mehrfach substituirten Oxamiden!), dass Amidchloride, auch wenn sie keinen Amidwasserstoff haben, häufig unbeständig sind und mein ganzes Bestreben richtet sich ja in meinen diesbezüglichen Arbeiten nur darauf zu zeigen, „woher in solchem Fall, in welchem kein Amidwasserstoff zur Verfügung steht, der zur Salzsäurebildung dienende Wasserstoff stammt“. Dass umgekehrt ein Amidchlorid sehr beständig werden kann unter entsprechenden Bedingungen, unter welchen ich für die Imidchloride Beständigkeit nachwies, ist selbstredend.

Hr. Claus fährt dann fort: „Allerdings ist in neuerer Zeit von Wallach eine (!)¹⁾ die letzten Frage berührende Reaktion angeführt worden: Er hat aus Acetmethylanilid durch Behandlung mit Phosphorpentachlorid auch unter Salzsäureabspaltung eine neue Base erhalten; allein ganz scharf erledigt diese Reaktion die oben aufgeworfene Frage doch nicht, insofern es wenigstens nicht unmöglich erscheinen muss, dass bei der Reaktion (die bei höherer Temperatur aus geführt ist) die bekannte und verhältnissmässig leicht erfolgende Umlagerung des secundären Methylphenylaminrestes in einen primären Toluidinrest . . . erfolgt ist“.

Jeder, der das liest, muss glauben, ich hätte irgendwo angegeben, dass von mir Acetmethylanilid mit Phosphorpentachlorid bei einer Temperatur behandelt sei, bei welcher man Methylanilin in Toluidin überführen könne. Davon findet sich aber nirgends ein Wort (leichtes Anwärmen genügt zur Einleitung der Reaktion); dagegen mache ich die Angabe, dass Methylacetanilid „so zur Basenbildung neigt, dass selbst mit Phosphorsäureanhydrid eine Base bei ganz leichtem Erwärmen dargestellt werden kann.“

Die Zwischenprodukte, welche Hr. Claus (2370 und 2371) bei der Einwirkung von weniger als 1 Mol. Phosphorpentachlorid auf Acetdiphenylamin erhält, sind neu und sehr beachtenswerth. Ich zweifle nicht daran, dass es gelingen wird, ähnliche Körper aufzufinden; denn ich habe auch häufig die Beobachtung gemacht, dass manche Säureamide die gebotene theoretische Menge Phosphorpentachlorid nur zur Hälfte etwa schnell, die andere Hälfte indess sehr langsam, manchmal nur beim Erwärmen verbrauchen. Ich habe das z. B. für das Acetäthylamid angegeben²⁾, die Sache aber noch nicht weiter verfolgen können.

S. 2374 sagt Hr. Claus: „ . . . ebenso stimme ich mit Wallach in der Ansicht überein, dass der phosphorhaltige Rest erst in secundärer Reaktion . . . in das Molekül eingetreten ist, aber von einer Phosphaminverbindung, welche sich durch Umsetzung des Phosphoroxychlorids mit Amidwasserstoff bilden würde, wie Wallach angenommen hat, kann offenbar in unserem Falle keine Rede sein, da im Acetyldiphenylamin ja kein Amidwasserstoff vorhanden ist.“

Aus der Fassung dieser Worte könnte Jemand, der der Sache ferner steht, den Schluss ziehen, ich hätte über die Constitution der von Hrn. Claus eben besprochenen Phosphorverbindung (oder wenigstens über die einer ihr absolut entsprechenden) einmal irgendwo

¹⁾ Diese Berichte XIV, 785. Man darf wohl annehmen, dass Hr. Claus den eigentlichen Inhalt dieser Abhandlung gar nicht kennt.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 184, 109.

eine augenscheinlich ganz abgeschmackte Ansicht geäußert. Thatsächlich ist die von Hrn. Claus beschriebene Verbindung sehr interessant, aber mir ganz fremd. Für die Phosphorverbindungen, welche von mir entdeckt wurden, habe ich hypothetisch eine Constitution angenommen¹⁾, welche mir auch heut noch als die wahrscheinlichste erscheint und ich sehe vorläufig noch keine Nöthigung meine früher ausgesprochenen Ansichten darüber zu ändern, trotzdem die von Hrn. Claus erhaltene Verbindung sich selbstverständlich entsprechender Weise nicht auffassen lässt.

Die Verbindungsfähigkeit der Säurechloride, Säureamidchloride u. s. w. mit Chlorphosphorverbindungen ist eine grössere als gewöhnlich angenommen wird und nicht alle so entstehenden Körper sind in derselben Weise interpretirbar²⁾. Weitere Untersuchungen nach dieser Richtung werden noch manches Neue hervorbringen. Und wenn Hr. Claus weiter fortfährt „die von mir veröffentlichten Versuche nachmachen zu lassen, um sich und Andere über die zweifelhaft erscheinenden Punkte zu orientiren,“ so wird er noch manche von mir nicht übersehenen aber noch nicht veröffentlichten, für das Studium der Sache keineswegs unwesentliche Erscheinung beobachten können, z. B. die, dass in vielen Fällen bei der Reaktion zwischen Säureamiden und Phosphorpentachlorid auch bei niederer Temperatur eine grosse Menge Phosphortrichlorid entsteht und zwar auffallend häufig gerade dann, wenn die theoretische Menge des angewandten Phosphorpentachlorids nur schwer verbraucht wird. Er wird auch finden können, das Säureamidchloride — selbst in der zur Basenbildung so sehr geneigten Oxalsäurereihe — in Verbindung mit Phosphoroxychlorid sich unzersetzt überdestilliren lassen u. s. f.

Es wird mich aufrichtig freuen, wenn Hr. Claus durch fortgesetzte und recht zahlreiche Wiederholung meiner Versuche dazu beitragen sollte, etwaige Irrthümer auszumerzen, die mir bei der ausgedehnten, experimentell wie analytisch gleich subtilen Untersuchung über die Säureamide ja wohl untergelaufen sein könnten. Aber es dürfte doch wünschenswerth sein, wenn er vor Veröffentlichung seiner Resultate in Zukunft Arbeiten über denselben Gegenstand wenigstens so weit lesen wollte, dass er die leitenden Ideen der Versuche herausfinden und die von Anderen herrührenden Resultate und Ansichten exakt wieder geben kann.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 184, 1 und diese Berichte VIII, 306.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 184, 81.