

stallinisches Pulver. Die letzte Mutterlauge enthielt noch 1 g Stoff, der aus wenig Methylalkohol bei 0° zum Teil langsam in Drusen derberer Krystalle fiel, von denen man wenig leichte Nadeln abschlämmt: Menge 0.3 g vom Schmelzbereich 250—258° (unt. Zers.). Aus 18 ccm heißem Methanol fielen über Nacht bei 0° klare grünlichgelbe Polyeder oder Tafeln.

Bei 100° und 15 mm 3.35 % und 3.6 % Verlust.

$C_{21}H_{21}O_5N_3$ (395). Ber. C 63.73, H 5.32, N 10.63. Gef. C 63.63, H 5.87, N 10.30.

Dieser Stoff II war in Bicarbonat nicht, in wäßrigem Ammoniak und *n*-Lauge leicht löslich, Säuren fällen amorph, später krystallin.

Den Stoff I behandelte man in 360 R.-Tln. heißem Methanol mit Tierkohle, dampfte auf $\frac{1}{10}$ ein und löste die glänzenden, kleinen, gelblichen Prismen nochmals so um.

Bei 100° und 15 mm kein Verlust.

$C_{21}H_{21}O_5N_3$ (395). Ber. C 63.73, H 5.32, N 10.63.
Gef. .. 63.42, 63.95, .. 5.79, 5.56, .. 10.48, 10.42.

Das Oxim verändert sich von 280° an und schmilzt um 295—300° dunkel unt. Zers. Es löst sich sehr schwer in warmem Aceton, heißem Wasser, schwer in warmem Chloroform, ziemlich schwer in Eisessig; *n*-Bicarbonat nimmt nicht auf, wohl aber Ammoniak oder *n*-Lauge. Salzsäure fällt zuerst amorph, bald aber Prismen und Lanzette mit 3.1% Wasser.

Man behandelte 1 Stde. bei 100° mit Acetanhydrid und Acetat. Zersetzen mit Eiswasser gab $\frac{3}{4}$ bräunliche Krystalle, die aus 70 R.-Tln. Alkohol mit Tierkohle farblose, sechsseitige, flache Prismen bildeten.

Verlust bei 100° und 15 mm 3.6 %. Ber. 1 H_2O 3.96 %.

$C_{23}H_{23}O_5N_3$ (437). Ber. C 63.16, H 5.27, N 9.61. Gef. C 63.29, H 5.55, N 10.2, 9.53.

Das Derivat bräunt sich von 225°, sintert und schäumt gegen 240° auf. Es löst sich in *n*-Lauge nach und nach unter Verseifung. Säure fällte den Ausgangskörper.

Aus der ersten alkalischen Lösung der Spaltung ließen sich gegen 50 % Oximsäure zurückgewinnen.

Bei anderen Versuchen mit 3 Mol. und 4 Mol. Lauge war die Ausbeute kleiner und sehr klein, bei solchen mit 2 2 und 2 Mol. eher noch etwas besser, aber es wurde zu wenig Oximsäure gespalten.

56. Julius v. Braun und Albrecht Heymons: Imid- und Amidchloride nicht-aromatischer Säuren (III. Mitteilung).

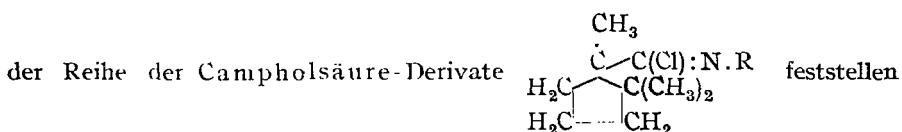
Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 5. Januar 1929.)

In den zwei ersten Mitteilungen¹⁾ konnten wir zeigen, daß die Zersetzung von Imidchloriden $R.C(Cl):N.R'$, die sich von nicht-aromatischen Säuren ableiten, im wesentlichen dadurch bedingt ist, daß der im Säurerest R benachbart zu $-C(Cl) <$ enthaltene Wasserstoff sich nach dem Stickstoff hin verschiebt, wobei Moleküle mit der Gruppierung $\sim C(Cl).NH.R'$ ge-

1) B. 60, 92 [1927]; A. 458, 113 [1927].

bildet werden. Fehlt ein solcher Wasserstoff, so erhält man Imidchloride, die ähnlich den sich von aromatischen Säuren ableitenden Vertretern dieser Körperklasse durchaus beständig sind, ja, sich sogar durch eine noch größere Beständigkeit auszuzeichnen scheinen: denn während diese letzteren (z. B. $C_6H_5 \cdot C(Cl) : N \cdot CH_3$) bei höherer Temperatur eine Spaltung in Nitril und Chloralkyl (z. B. $C_6H_5 \cdot CN$ und $Cl \cdot CH_3$) erleiden, erwiesen sich Versuchen zufolge, die Hr. stud. chem. O. Stein ausführte, z. B. die von der Fencholsäure sich ableitenden Imidchloride bei höherer Temperatur durchaus beständig. Indessen handelt es sich hier nur um eine graduelle Verschiedenheit, und die Imidchloride, die sich von nicht-aromatischen Säuren mit tertiär gebundenem Carboxyl ableiten, können, wenn die strukturellen Einzelheiten des Säurerestes den Molekülbau genügend lockern, sich tatsächlich den aromatischen Verbindungen ganz anschließen, so daß sich für diese zwei Körperklassen eine völlige Analogie ergibt. Wir haben das in



können, von denen früher das *N*-Methyl-imidchlorid ($\text{R} = \text{CH}_3$) als im Vakuum unzersetzt siedende Flüssigkeit beschrieben worden war. Erhitzt man es einige Zeit bei gewöhnlichem Druck am Rückflußkühler und destilliert dann ohne Vakuum, so geht bei $213-215^\circ$ ein sehr bald erstarrendes, fast chlor-freies Öl über, das nach dem Abpressen auf Ton bei 70° schmilzt, charakteristischen Campher-Geruch zeigt und sich als Nitril der Campholsäure erweist.

0.2046 g Sbst.: 16.4 ccm N (26° , 759 mm). — $C_{10}H_{17}N$. Ber. N 9.27. Gef. N 9.19.

Genau so verhalten sich das Äthyl- und das Isoamyl-imidchlorid der Campholsäure. Das erstere hinterbleibt, wenn man Campholsäure-äthylamid — eine feste Krystallmasse vom Schmp. 88° und Sdp.₂₀ 160° (ber. N 7.11, gef. N 7.42) — mit PCl_5 umsetzt und das $POCl_3$ bis 120° abdestilliert, als ein Öl, das schon durch einige Minuten langes Erhitzen zum Sieden zum großen Teil Chloräthyl abspaltet und Campholsäurenitril liefert, und genau so fanden wir die Verhältnisse beim Campholsäure-isooamylamid, das auch fest ist, bei $42-43^\circ$ schmilzt und unter 1 mm bei etwa 150° siedet (ber. N 5.76, gef. N 5.86): bei beiden Imidchloriden ist zweifellos die im Vergleich zur Methylverbindung leichter erfolgende Spaltung durch ihre höhere Siedetemperatur bedingt.

Die Feststellung dieser bei Imidchloriden zwischen der aromatischen und nicht-aromatischen Reihe zutage tretenden Analogie legte nun nahe, zu untersuchen, ob sie auch bei den von dialkylierten Amiden sich ableitenden Amidchloriden vorhanden ist. In der aromatischen Reihe sind bekanntlich²⁾ Verbindungen wie $C_6H_5 \cdot CCl_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ bei nicht zu hoher Temperatur beständig, bei höherer spalten sie erst 1 Mol. $Cl \cdot C_2H_5$, dann ein zweites Mol. ab. In der nicht-aromatischen Reihe ist der Ersatz des Sauerstoffs in einem dialkylierten Amid durch 2 Atome Chlor bisher nur bei Ameisensäure- und Essigsäure-Derivaten geprüft worden³⁾, und zwar mit dem Ergebnis, daß

²⁾ vergl. J. v. Braun, B. 37, 2812 [1904].

³⁾ Wallach, A. 214, 234 [1882].

die Amidchloride, die zweifellos primär entstehen, sehr leicht weiteren komplizierteren Zersetzung anheimfallen, bei denen der zu $-C(Cl_2)-$ benachbarte Wasserstoff wohl beteiligt sein dürfte. Wie sich Amide von Säuren $R.CH_2.CO_2H$, $R_2CH.CO_2H$ und vor allem $R_3C.CO_2H$ verhalten, ist augenscheinlich noch nie geprüft worden. Um diese Lücke auszufüllen und damit das ganze Gebiet der Amid- und Imidchlorid-Verbindungen zur Abrundung zu bringen, stellten wir die folgenden Versuche an.

1. Amide von Säuren $R_3C.CO_2H$.

Zur Untersuchung kamen das Trichlor-essigsäure-diäthylamid, $Cl_3C.CO.N(C_2H_5)_2$, und das Campholsäure-diäthylamid, $C_9H_{17}.CO.N(C_2H_5)_2$. Das erstere siedet unter 12 mm bei $108-112^0$, ist farblos und krystallisiert auch bei längerem Abkühlen nicht.

0.2275 g Sbst.: 12.9 ccm N (22^0 , 760 mm). — $C_6H_{10}ONCl_3$. Ber. N 6.41. Gef. N 6.71.

Das zweite siedet auch unzersetzt ($140-145^0$ unter 12 mm), ist aber sehr krystallisationsfreudig und erstarrt bald nach dem Überdestillieren zu einer farblosen Krystallmasse vom Schmp. $29-30^0$.

0.1964 g Sbst.: 11.0 ccm N (24^0 , 756 mm). — $C_{14}H_{27}ON$. Ber. N 6.22. Gef. N 6.49.

Ihr Verhalten gegen PCl_5 war überraschend: es trat — auch bei längerem Erwärmen auf dem Wasserbade — keine Einwirkung des Phosphorpentachlorids ein; wohl löste sich dieses in der mit etwas Benzol oder Chloroform versetzten Amidmasse auf, schied sich aber beim Erkalten zum großen Teil wieder aus, sublimierte beim Destillieren ab, und die Ausgangsmaterialien konnten mit ihren scharfen Siedepunkten unverändert wiedergewonnen werden. Die zweifache Alkylierung des Stickstoffs in Verbindung mit der Struktur des Säurerestes schützt offenbar aus räumlichen Gründen den Sauerstoff vor dem Angriff des Chlorphosphors.

2. Amide von Säuren $R.CH_2.CO_2H$.

Zur Untersuchung kamen das Diäthylamid der Chlor-essigsäure, $Cl.CH_2.CO.N(C_2H_5)_2$, das flüssig ist und unter 10 mm bei $112-113^0$ siedet:

0.1787 g Sbst.: 14.2 ccm N (23^0 , 767 mm). — $C_6H_{12}ONCl$. Ber. N 9.38. Gef. N 9.25.

und einige Amide von Homologen der Essigsäure, von denen wir das *n*-Buttersäure-diäthylamid, $C_3H_7.CO.N(C_2H_5)_2$, eine farblose Flüssigkeit vom Sdp.₁₂ 92^0 :

0.2460 g Sbst.: 0.6025 g CO_2 , 0.2626 g H_2O .

$C_8H_{17}ON$. Ber. C 67.08, H 12.25. Gef. C 66.80, H 11.98,

am gehauertest untersucht haben.

Das erstere setzte sich mit PCl_5 in Chloroform unter schwacher HCl-Entwicklung zu einer Flüssigkeit um, die nach Verjagen des Chloroforms beim Versuch, sie zu destillieren, eine tiefgreifende, mit Nebenbildung und Schwarzfärbung verbundene Zersetzung erlitt. Beim Buttersäure-amid waren die Zersetzung-Erscheinungen viel geringer: nach dem Verjagen des $CHCl_3$ destillierten gegen 80% unter 10 mm — einen nicht allzu bedeutenden dunklen Rückstand hinterlassend — bei $60-85^0$ als gelbe, etwas trübe Flüssigkeit über, die sich in der Vorlage in einen spezifisch schweren (A)

und spezifisch leichten (B) Teil trennte. A stellte ein dickes Öl von stechendem Geruch dar, das sauerstoff-frei war, mit Wasser das Amid regenerierte und dem Chlor-Gehalt nach (ber. 35.80, gef. 37.54) im wesentlichen aus dem Amidchlorid bestand. Beim Stehen färbte es sich dunkel, beim Destillieren (Sdp._{10} 60–90°) spaltete es wieder HCl ab und lieferte ein trübes Destillat, das aus A und B bestand, so daß dieses allmählich angereichert werden konnte. Für sich mehrmals destilliert, konnte es schließlich als wasserhelle Flüssigkeit vom Sdp._{13} 100–107° erhalten werden, die allmählich bei Aufbewahren weiter Chlorwasserstoff abgab, und deren Analyse auf einmaligen Austritt von HCl aus dem Amidchlorid hinwies ($\text{C}_8\text{H}_{16}\text{NCl}$. Ber. Cl 21.99, N 8.67. Gef. Cl 22.70, N 8.46). Es wird also bei einem aliphatischen Amidchlorid $\text{R}.\text{CH}_2.\text{C}(\text{Cl}_2).\text{NR}'_2$ nicht wie bei einem aromatischen beim Erwärmen Cl. R', sondern HCl, vermutlich unter Bildung von $\text{R}.\text{CH}:\text{C}(\text{Cl}).\text{NR}'_2$, herausgespalten. Eine Bestätigung dafür lieferte die Untersuchung der

3. Amide der Säuren $\text{R}_2\text{CH}.\text{CO}_2\text{H}$,

von denen wir das Methyl-äthyl-essigsäure-diäthylamid, (C_2H_5) $(\text{CH}_3)\text{HC.CO.N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, am genauesten geprüft haben. Es ist ein farbloses Öl, siedet unter 11 mm bei 84–86°:

0.1693 g Sbst.: 12.95 ccm N (25°, 758 mm). — $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{ON}$. Ber. N 8.91. Gef. N 8.76, und liefert mit PCl_5 unter schwacher HCl-Entwicklung mit über 70% ein trübes Destillat 71–102° (12 mm), das sich auch in die Teile A und B trennt.

B, das im Gegensatz zu A in Petroläther leicht löslich ist und so ziemlich frei von A erhalten werden kann, stellt eine wasserhelle Flüssigkeit von an Menthol erinnerndem Geruch und dem Sdp._{13} 76–85° dar. Die Zusammensetzung weist auch hier auf den Austritt von 1 Mol. HCl aus dem Amidchlorid hin:

0.1501 g Sbst.: 8.62 ccm $n/10\text{-AgNO}_3$ (Baubigny). — 2.611 mg Sbst.: 0.167 ccm N (21°, 770 mm).

$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{NCl}$. Ber. Cl 20.19, N 7.97. Gef. Cl 20.36, N 7.93.

Die Verbindung ist gegen Wasser verhältnismäßig beständig — bei 5 Min. langem Schütteln mit Eiswasser war z. B. nur die Hälfte des Chlors verseift⁴⁾ —, was bei einem Stoff (C_2H_5) $(\text{CH}_3)\text{C}:\text{C}(\text{Cl}).\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, der weder ein Amid- noch ein Imidchlorid ist, durchaus plausibel erscheint. Ganz anders verhält sich A, das der Analyse nach fast reines Amidchlorid darstellt:

0.1306 g Sbst.: 12.61 ccm $n/10\text{-AgNO}_3$ (Baubigny).

$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{NCl}_2$. Ber. Cl 33.34. Gef. Cl 32.74.

Es wird von Wasser momentan zu reinem Ausgangsamid hydrolysiert und setzt sich mit Anilin in Chloroform sehr energisch um. Nach dem Ansäuern wurde das Chloroform entfernt, alkalisch gemacht und das abgeschiedene Öl fraktioniert, wobei als Vorlauf Anilin und bei 152–156° in nahezu der berechneten Menge das Anidin (C_2H_5) $(\text{CH}_3)\text{CH.C}(:\text{N}.\text{C}_6\text{H}_5).\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ als schwach gelbe, stark lichtbrechende Flüssigkeit, der ein isonitril-ähnlicher Geruch anhaftete, überging.

0.1151 g Sbst.: 12.10 ccm N (20°, 758 mm). — $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{N}_2$. Ber. N 12.06. Gef. N 12.22.

Das Pikrat und das Chlorhydrat der Amidinbase sind ölig. Das Pt-Salz fällt im ersten Augenblick in zähölliger Form aus und verwandelt sich schnell in ein hellgelbes krystallines Pulver vom Zers.-Pkt. 124–127°.

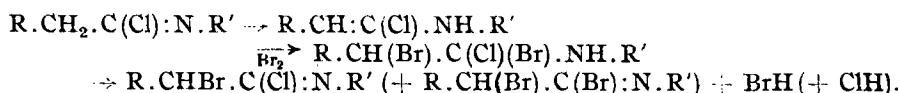
⁴⁾ Der Siedepunkt lag dann unter 15 mm bei 94–98°.

2.955 mg Sbst.: 4.510 mg CO₂, 1.630 mg H₂O, 0.656 mg Pt.
 $C_{30}H_{50}N_4Cl_6Pt.$ Ber. C 41.17, H 5.76, Pt 22.30. Gef. C 41.64, H 6.17, Pt 22.20.

Man kann auf Grund dieser Versüche sagen, daß die Beständigkeit der Amidchloride nicht-aromatischer Säuren beim Übergang von der Essigsäure zu ihren Homologen wächst, jedoch nicht die Beständigkeit der aromatischen Vertreter erreicht, wenn im Säurerest benachbart zur —C(Cl)₂-Gruppe Wasserstoff, der mit dem Chlor in Reaktion treten kann, dargeboten wird. Wohl aus diesem Grunde kommt der Chloralkyl-Austritt aus dem Molekül nicht zustande.

Wir möchten diese das Gebiet der Amid- und Imidhalogenide organischer Säuren betreffenden Versüche, die den einen von uns vor 25 Jahren⁵⁾ angefangen haben, zu beschäftigen und nunmehr im wesentlichen zur Ab rundung gekommen sind, nicht schließen, ohne noch auf zwei Tatsachen hinzuweisen:

1. Aliphatische und fettaromatische Imidchloride (und -bromide) addieren in ihrer durch H-Verschiebung sich einstellenden Form Chlor und Brom, z. B.:



Jod dagegen ist, wie wir an einer Reihe von Beispielen festgestellt haben, dazu nicht imstande; α -jodierte Säuren kann man daher auf diesem Wege analog zu den α -chlorierten und α -bromierten nicht gewinnen.

2. Enthält der Säurerest eine Doppelbindung, so kann auch diese gleichzeitig mit Halogen abgesättigt werden, ja es zeigte sich am Beispiel der 9.10-Undecylensäure, daß diese Absättigung schon mit PCl₅ durchführbar ist, so daß man durch Anwendung einer genügenden Menge Chlorphosphor erstens die Bildung des Imidchlorids, zweitens die erschöpfende Chlorierung des α -C-Atoms und drittens die Zufuhr von Chlor zur Doppelbindung in einer Operation erreichen kann.

Das Undecylensäure-äthylamid, CH₂:CH.[CH₂]₈.CO.NH.C₂H₅, das wir für unsere Versüche benutzt haben, stellt eine weiße Krystallmasse vom Schmp. 35° dar.

3.190 mg Sbst.: 0.192 ccm N (20°, 749 mm). — C₁₃H₂₅ON. Ber. N 6.63. Gef. N 6.91.

Es wurde auf dem Wasserbade mit PCl₅, das wir in geringem Überschuß anwandten (5.2 Mol. statt 4 Mol.), 2½ Stdn. erwärmt, die klare gelbe Flüssigkeit, aus der sich beim Erkalten ganz wenig unverbrauchter Chlorphosphor abschied, mit Eiswasser behandelt, dann 1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt, daß schwere gelbbraune Öl ausgeäthert und destilliert: unter 0.2 mm ging es, während ein Teil als dunkler Rückstand zurückblieb, bei 175—195° farblos über und verflüchtigte sich beim nochmaligen Destillieren im wesentlichen um 180°. Die Ausbeute betrug über 60% der Theorie.

2.890 mg Sbst.: 4.760 mg CO₂, 1.660 mg H₂O. — 0.1440 g Sbst.: 0.2376 g AgCl.
 $C_{13}H_{21}ONCl_4.$ Ber. C 44.70, H 6.07, Cl 40.64. Gef. C 44.93, H 6.43, Cl 40.82.

Wie dieses Äthylamid der 1.1.9.10-Tetrachlor-undecansäure, Cl₄CH₂.CH(Cl).[CH₂]₇.CCl₂.CO.NH.C₂H₅, so werden sich vermutlich auf diesem Wege auch andere stark halogen-haltige Säurederivate und die Säuren selber gewinnen lassen.