Der Nachweis von Essigsäure unter den Oxydationsproducten spricht ferner für das Vorhandensein einer weiteren Gruppe $C-CH_3$. Etwas Näheres läßt sich noch nicht angeben. Die Aufklärung der Constitution einerseits der aus dem *Fenchon* durch Oxydation erhaltenen, andererseits der aus dem *Fenchonitril* dargestellten Säure wird hoffentlich über die Vertheilung der Bindungen im *Fenchon* weiteres Licht verbreiten und damit auch die Lösung des Problems gestatten, wie die Beziehungen des *Fenchons* zum *Campher* zu denken sind und ob die *Bredt'sche Campherformel* denselben Rechnung zu tragen geeignet ist oder nicht.

Ueber die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Imide zweibasischer Säuren.

I. A b h a n d l u n g.

Ueber Dichlormaleinanilchlorid;

von *Richard Anschütz* und *Charles Beavis*.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

Ueber das Verhalten von Imiden zweibasischer Säuren gegen Phosphorpentachlorid liegen bereits von verschiedenen Seiten Angaben vor. Ich erinnere nur an die Versuche, die *Bernthsen* und *Buch* *), sowie *Ciamician* und *Silber* **) mit dem *Succinimid*, *Kauder* ***) mit dem *Succinil* anstellten. Bei meinen Untersuchungen über Säureanile sah ich mich veranlaßt, diese Reaction wieder aufzugreifen.

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **13**, 1047.

) Daselbst **17, 554.

***) Journ. f. prakt. Chemie N. F. **31**, 17.

Gemeinschaftlich mit Herrn Charles Beavis habe ich das Verhalten mehrerer Säureanile gegen Phosphorpentachlorid geprüft. Am eingehendsten haben wir uns mit dem Succinanil beschäftigt, das nach Kauder's Beschreibung durch Phosphorpentachlorid direct in Dichlormaleinanil verwandelt werden soll. Kauder erhitzte Succinanil und Phosphorpentachlorid „in Mengenverhältnissen, welche der Gleichung

entsprechen, unter Zusatz von etwas Phosphoroxychlorid als Lösungsmittel am Rückflusskühler.“ Dieselbe Gleichung wird bei der Zusammenstellung der Resultate als Bildungsgleichung des Dichlormaleinanils aufgeführt. Allein Kauder hat das Dichlormaleinanil aus dem ursprünglichen Reactionsproduct durch auf einander folgendes Behandeln mit Wasser und Alkohol erhalten und durchaus nicht nachgewiesen, dafs es *vor* dieser Behandlung schon fertig gebildet in dem Reactionsproduct vorlag.

Einerlei, ob man in dem Succinanil ein Lactam, ein inneres Amid, oder ein Lacton, einen inneren Aether vor sich hat, in keinem Falle trägt Kauder's Auffassung der Reaction dem Rechnung „was über die Wirkungsweise des Phosphorpentachlorids“ auf Säureamide *) und Säureäther **) bekannt geworden ist.

Schreibt man dem Succinanil die symmetrische Formel zu, so könnte man sich den erwarteten Reactionsverlauf unter Berücksichtigung, dafs nach Kauder's Versuchen das Succinanil in einen Abkömmling der Dichlormaleinsäure übergeht, etwa in folgender Weise schematisch veranschaulichen :

*) O. Wallach, diese Annalen **184**, 1.

) Daselbst **254, 1.

Um das Endproduct der Reaction, die Verbindung :

zu erhalten, müßte man auf ein Molekül Succinyl vier Moleküle Phosphorpentachlorid in Reaction bringen. Die Richtigkeit dieser Ueberlegung bewies der folgende Versuch, der in der That zu dem gesuchten Anilchlorid führte.

Dichlormaleinanilchlorid, $\text{C}_4\text{Cl}_4\text{O}.\text{NC}_6\text{H}_5$. — Vermischt man Succinyl mit möglichst reinem Phosphorpentachlorid im Verhältniß von einem Molekül Anil auf vier Moleküle Chlorid, so beginnt bei gelindem Erwärmen eine Reaction, die man bei 130° Badtemperatur zu Ende führt. Es entwickeln sich

Ströme von Salzsäure und schon während der Reaction destilliren Phosphortrichlorid und Phosphoroxychlorid über. Durch Destillation des Rückstandes in einem Fractionskolben mit angeschmolzener Vorlage unter stark vermindertem Druck gewinnt man die gesuchte Verbindung ohne Schwierigkeit analysenrein. Das destillierte Dichlormaleinanilchlorid bildet eine strahlig krystallinisch erstarrte Masse. Es siedet unter etwa 11 mm Druck bei 179° völlig constant (Badtemperatur. 193 bis 198°). In Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Aceton ist das Dichlormaleinanilchlorid sehr leicht löslich. Aus Petroläther oder Eisessig umkrystallisirt, erhält man es in prismatischen, farblosen, durchsichtigen Krystallen, die bei 123 bis 124° schmelzen.

1. 0,2860 g Substanz lieferten 0,4288 CO₂ und 0,0498 H₂O.
2. 0,3079 g " " 0,4606 CO₂ " 0,0504 H₂O.
3. 0,3548 g " " 14,2 chem Stickgas bei 5° unter 764 mm.
4. 0,3918 g Substanz lieferten 15,5 chem Stickgas bei 5° unter 761 mm.
5. 0,2313 g Substanz lieferten 0,4450 AgCl.
6. 0,2526 g " " 0,4868 AgCl.

	Berechnet für C ₁₀ H ₅ Cl ₂ NO	Gefunden					
		1.	2.	3.	4.	5.	6.
C	40,40	40,89	40,79	—	—	—	—
H	1,68	1,93	1,81	—	—	—	—
N	4,71	—	—	4,92	4,84	—	—
Cl	47,81	—	—	—	—	47,76	47,84
O	5,38	—	—	—	—	—	—
	99,98.						

Behandelt man das Dichlormaleinanilchlorid mit kochendem Wasser, so geht es allmählich in das Dichlormaleinanil über. Uebereinstimmend mit Kauder fanden wir, daß das Dichlormaleinanil in farblosen Blättchen krystallisirt, die bei 203° schmelzen, nach Kauder bei 201°. Das aus Methylalkohol

umkrystallisirte Dichlormaleinanil gab bei der Analyse folgende Werthe :

1. 0,2413 g Substanz lieferten 0,4368 CO₂ und 0,0526 H₂O.
2. 0,2334 g " " 0,4235 CO₂ " 0,0495 H₂O.
3. 0,2285 g " " 0,2696 AgCl.
4. 0,3172 g " " 0,3763 AgCl.
5. 0,2753 g " " 13 cbcm Stickgas bei 3° unter 761 mm.
6. 0,3983 g Substanz lieferten 19 cbcm Stickgas bei 3° unter 760 mm.

	Berechnet für C ₁₀ H ₆ Cl ₂ NO ₂	Gefunden					
		1.	2.	3.	4.	5.	6.
C	49,58	49,36	49,48	—	—	—	—
H	2,06	2,42	2,35	—	—	—	—
Cl	29,33	—	—	29,27	29,45	—	—
N	5,78	—	—	—	—	5,83	5,88
O	13,22	—	—	—	—	—	—
	99,97.						

Besonderes Interesse verdient das Verhalten des Dichlormaleinanilchlorids gegen Alkohole. Wenn die oben für diesen Körper angenommene Formel richtig ist, so würde er nahe verwandt mit den Amid- und Imidchloriden sein. Bei der Gewinnung der den Imidchloriden entsprechenden Imidoäther aus diesen Chloriden und Alkoholen stießen Wallach und Liebmann *) auf unerwartete Schwierigkeiten. Bei dem Dichlormaleinanilchlorid verläuft die Umsetzung glatt, also mit Methylalkohol gemäß der Gleichung :

Von den so entstehenden gut krystallisirenden Verbindungen ist bis jetzt der Methyl- und Aethyläther analysirt, wir bezeichnen dieselben vorläufig als *Dichlormaleinanildialkyläther*.

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **13**, 506.

Dichlormaleinanil-dimethyläther, $C_4Cl_2(OCH_3)_2O.NC_6H_5$.

— Das Dichlormaleinanilchlorid löst sich leicht in warmem Methylalkohol auf, und beim Erkalten krystallisirt das Umsetzungsproduct in farblosen, prismatischen Nadeln, die constant bei 110° schmelzen. Die Analysen ergaben gut auf die Formel $C_{12}H_{11}Cl_2NO_3$ stimmende Werthe.

1. 0,2619 g Substanz lieferten 0,4797 CO_2 und 0,0958 H_2O .
2. 0,2350 g " " 0,4307 CO_2 " 0,0853 H_2O .
3. 0,3173 g " " 0,3180 AgCl.
4. 0,5166 g " " 0,5262 AgCl.
5. 0,3761 g " " 16 cbcm Stickgas bei $0,5^\circ$ unter 753 mm.
6. 0,2960 g Substanz lieferten 12,3 cbcm Stickgas bei 3° unter 759 mm.

	Berechnet für $C_{12}H_{11}Cl_2NO_3$	Gefunden					
		1.	2.	3.	4.	5.	6.
C	50,00	49,95	49,98	—	—	—	—
H	3,81	4,06	4,03	—	—	—	—
Cl	24,65	—	—	24,37	25,28	—	—
N	4,86	—	—	—	—	5,26	5,11
O	16,66	—	—	—	—	—	—
	99,98.						

Bei andauerndem Kochen dieser Verbindung mit salzsäurehaltigem Methylalkohol geht sie in das Dichlormaleinanil über.

Dichlormaleinanil-diäthyläther, $C_4Cl_2(OC_2H_5)_2O.NC_6H_5$, krystallisirt aus Aethylalkohol in weissen, glänzenden Prismen, die bei 96 bis 97° schmelzen. Er geht beim Erwärmen mit salzsäurehaltigem Aethylalkohol viel leichter in das Dichlormaleinanil über als der entsprechende Methyläther.

1. 0,3472 g Substanz lieferten 0,6776 CO_2 und 0,1528 H_2O .
2. 0,3203 g " " 0,2975 AgCl.
3. 0,2941 g " " 11 cbcm Stickgas bei 6° unter 763 mm.

	Berechnet für $C_{14}H_{16}Cl_2NO_3$	Gefunden		
		1.	2.	3.
C	53,16	53,22	—	—
H	4,74	4,88	—	—
Cl	22,46	—	23,05	—
N	4,43	—	—	4,57
O	15,19	—	—	—
	99,98.			

Das Dichlormaleinilchlorid und die ihm entsprechenden Abkömmlinge anderer Anile sind ungemein reactionsfähige Körper, deren Umsetzungen uns noch längere Zeit beschäftigen werden. Vielleicht gelingt es von diesen Chloriden aus die Constitution der Säureanile endgültig festzustellen.

Was die Bildung des Dichlormaleinilchlorides selbst anlangt, so wird es sich darum handeln, dieselbe schrittweise zu verfolgen, also zu versuchen, ob es nicht gelingt, die Reaction in ihren einzelnen Phasen festzuhalten, sei es auch nur in Form von Umsetzungsproducten der primär entstandenen Chloride mit geeignet gewählten Reagentien. So haben wir aus dem Product, welches entsteht, wenn man ein Molekül Succinil mit drei Molekülen Phosphorpentachlorid in Reaction bringt, durch Umsetzung mit Methylalkohol eine gut krystallisirende bei 91° schmelzende Verbindung gewonnen, deren Analyse auf die Formel $C_{11}H_9Cl_2NO$ scharf stimmende Werthe ergab.

1. 0,2742 g Substanz lieferten 0,5102 CO_2 und 0,0886 H_2O .
2. 0,2794 g " " 0,5188 CO_2 " 0,0888 H_2O .
3. 0,3316 g " " 0,3608 AgCl.
4. 0,3995 g " " 0,4503 AgCl.
5. 0,5312 g " " 23,5 cbcm Stickgas bei 0° unter 743 mm.
6. 0,3618 g Substanz lieferten 16 cbcm Stickgas bei 3° unter 763 mm.
7. 0,4107 g Substanz lieferten 18,7 cbcm Stickgas bei $3,5^{\circ}$ unter 752 mm.

Berechnet für		Gefunden						
$C_{11}H_9Cl_2NO_2$		1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
C	51,16	50,74	50,64	—	—	—	—	—
H	3,48	3,59	3,53	—	—	—	—	—
Cl	27,51	—	—	27,01	27,98	—	—	—
N	5,42	—	—	—	—	5,39	5,47	5,55
O	12,40	—	—	—	—	—	—	—
—		99,97.						

Möglicher Weise kommt dieser Verbindung die Constitutionsformel

zu. Die Substanz wäre alsdann aus dem Körper III der oben gegebenen schematischen Zusammenstellung entstanden. Dafs derartige Substanzen existenzfähig sind, die Chlor und Methoxyl an demselben Kohlenstoffatom gebunden enthalten, beweisen die Dichlorglycolsäureäther. Freilich sollte man erwarten, dafs bei einem Körper von der Formel :

beide Chloratome der CCl_2 -Gruppe ersetzt würden, da auch das Dichlormaleinanilchlorid zu einem Dialkyläther führt. Von diesem Gesichtspunkte aus könnte man für die bei 91° schmelzende Verbindung auch die Formel :

in Betracht ziehen ; eine Entscheidung bleibt späteren Versuchen vorbehalten.