

255. Ad. Claus und H. Schaare: Einwirkung von Phosphor-pentachlorid auf Benzoyldiphenylamin.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 22. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit (diese Berichte XIV, 2368) theilte ich mit, dass bei dieser Reaktion ein Dichlorid erhalten wird, das wir seiner Entstehung nach und in Uebereinstimmung mit einer vorläufigen Analyse am einfachsten als Dichlorbenzenyldiphenylamin ansprechen zu dürfen glaubten. Wenn wir schon damals dem gegenüber betonten, dass die Bildung dieses Dichlorids verhältnissmässig schwer und nur in höherer Temperatur erfolgt, dass dabei stets Entwicklung von salzsaurem Gas eintritt, und wenn wir die ungemein grosse Beständigkeit dieser Verbindung, insofern selbst beim Kochen mit Natronlauge das Chlor nicht zur Umsetzung gebracht werden kann, als auffallend bezeichneten, so haben unsere fortgesetzten Untersuchungen jetzt ergeben, dass diesem gechlorten Produkt in der That nicht die ihm damals von uns vindicirte Constitution zukommt, dass es nicht durch Ersetzung des Benzoylsauerstoffatoms durch Chlor, sondern dass es durch Substitution von zwei Wasserstoffatomen im Diphenylaminrest durch zwei Chloratome entstanden ist; und damit finden auch die oben angeführten, sonst auffallenden Beobachtungen ihre natürliche Erklärung.

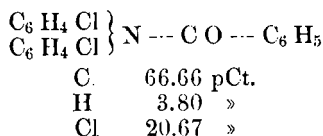
In Betreff der Gewinnung des Dichlorids aus Benzoyldiphenylamin und Phosphorpentachlorid haben wir unseren früheren Angaben nur wenig beizufügen. Wenn man unter Anwendung von einem Ueberschuss des letzteren das Gemisch am aufrechtstehenden Kühler mehrere Tage auf 150° C. erhitzt hat, dann hört die Entwicklung von salzsaurem Gas auf, und es ist als Reaktionsmasse eine rothbraune Flüssigkeit entstanden, aus der man nach wiederholtem Durchschütteln mit Wasser (bis dasselbe keine saure Reaktion mehr annimmt) durch mehrmaliges Umkrystallisiren des in Wasser unlöslichen Rückstandes aus Alkohol die gechlorte Verbindung in farblosen Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 153° C. erhält. Dieselbe Verbindung erhält man mit Leichtigkeit auch, wenn man eine Auflösung von Benzoyldiphenylamin in Chloroform bei mässiger Temperatur auf dem Wasserbade mit Chlorgas behandelt. Und damit ist wohl ein direkter Beweis für die Richtigkeit unserer oben gegebenen Auffassung von der Constitution unseres Dichlorids geliefert. Die anfangs farblose Lösung des Benzoyldiphenylamins färbt sich auch hier während des Einleitens von Chlorgas bald roth. Nach etwa zweistündiger Einwirkung eines lebhaften Chlorstromes ist die Reaktion beendet, und aus dem nach dem Abdestilliren des Chloroforms hinterbleibenden, schmierigen, rothen

Rückstand werden durch Krystallisation aus Alkohol die farblosen Krystalle mit dem Schmelzpunkt 153—154° C. (uncorr.) leicht rein in guter Ausbeute gewonnen.

Die Substanz, deren Analyse in unserer früheren Notiz angeführt war — C = 69.18 pCt., H = 5.00 pCt., Cl = 21.6 pCt. — war offenbar nicht vollkommen rein, sondern durch geringe Mengen von Benzoyldiphenylamin verunreinigt; daher der zu hoch gefundene Kohlenstoffgehalt und Schmelzpunkt 149° C. Die mit den reinen Krystallen ausgeführten Analysen haben ergeben:

	I.	II.
C	66.39	66.13 pCt.
H	3.88	3.97 »
Cl	20.63	20.95 »

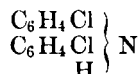
während die Formel:



verlangt.

Wie schon früher erwähnt, verträgt die Verbindung Kochen mit Wasser, ohne verändert zu werden, und auch beim anhaltenden Kochen mit Alkalien, ja selbst beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge auf 160° C., oder mit alkoholischer Ammoniaklösung auf 230° C., im zugeschmolzenen Rohr wird ihr kein Chlor entzogen! Bei den letzteren Reaktionen, ebenso wie beim anhaltenden Kochen mit alkoholischer Kalilauge, wird dagegen eine Zersetzung in der Weise bewirkt, dass benzoösaures Salz gebildet wird, während eine neue Verbindung entsteht, die als zweifach gechlortes Diphenylamin festgestellt wurde. Und mit dem Nachweis dieses Spaltungsprocesses dürfte wohl die oben gegebene Constitutionsformel als mit voller Sicherheit bewiesen zu betrachten sein. —

Das Dichlordiphenylamin, für das wohl die symmetrische Formel:



die wahrscheinlichste sein dürfte, krystallisirt aus Alkohol oder aus Aether in schönen farblosen Nadeln, welche den constanten Schmelzpunkt 80° C. (uncorr.) zeigen; die Analysen liessen finden:

	I.	II.	Ber. f. C ₁₂ H ₉ Cl ₂ N
C	60.98	60.82	60.50 pCt.
H	4.42	—	3.78 »
N	6.19	—	5.88 »
Cl	29.69	—	29.69 »

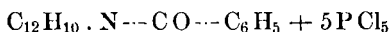
Wenn sich demnach unsere Erwartung, durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Benzoyldiphenylamin ein primäres Dichlorid zu erhalten, welches sich durch Substitution des Benzoylsauerstoffatoms durch zwei Chloratome ableitet, nicht realisirt hat, so ist das Resultat unserer Untersuchungen ein nicht weniger interessantes und wichtiges; denn es lehrt, dass in dem Benzoyldiphenylamin, in welchem kein zum Austritt mit Chlor (als Salzsäure) geneigtes Wasserstoffatom vorhanden ist, überhaupt keine Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf den Sauerstoff des Säurerestes erfolgt, und diese Thatsache dürfte für die ganze Auffassung der Phosphorpentachloridreaktion mit Säureamiden einen nicht unwesentlichen neuen Gesichtspunkt eröffnen.

Im Anschluss an dieses Ergebniss wird es sich nun zunächst darum handeln, festzustellen, wie die Reaktion bei solchen Säurederivaten secundärer Aminbasen verläuft, welche Wasserstoffatome, die zum Austritt mit Chlor unter Salzsäureabspaltung geeignet sind, enthalten, aber dieselben in entfernterer Bindung, etwa in fetten, an die aromatischen Kerne angelagerten Seitenketten enthalten, und in diesem Sinne habe ich Versuche mit Benzoyltolylphenylaminen, mit Toluyldiphenylamin u. s. w. in Angriff nehmen lassen. —

Aber auch noch nach einer anderen Richtung hin scheint mir die Verfolgung unserer Reaktion unter Umständen von besonderem Interesse werden zu können; nämlich für die Entscheidung der schon öfter ventilirten Frage nach der Constitution des Naphtalins. Wenn die Vermuthung, dass die Struktur dieses Kohlenwasserstoffs keine symmetrische ist, ihre Berechtigung hat, und wenn, wofür doch in gewissem Sinn manche Thatsachen entschieden sprechen, die Wasserstoffatome des Naphtalinmoleküls wenigstens theilweise andere Funktionen haben, als die Benzolwasserstoffatome, dann ist zu hoffen, dass sich das vielleicht gerade durch die Phosphorsuperchloridreaktion nachweisen lässt. Ich hoffe in Bälde über die darauf bezüglichen Versuche, die ich in Gemeinschaft mit Herrn Richter mit Benzoyldinaphtylamin und Benzoylnaphtylphenylamin unternommen habe, näheres berichten zu können.

Endlich ist noch zu erwähnen, dass wir auch die, schon in unserer vorläufigen Notiz (diese Berichte XIV, 2369) erwähnte Reaktion von Phosphorpentachlorid und Benzoyldiphenylamin in Chloroformlösung weiter verfolgt haben. — Unzweifelhaft sind die dabei sich ausscheidenden gelben Krystallmassen, wie wir von Anfang an vermutheten, nichts anderes, als sehr lockere, ungemein leicht zersetzbare Additionsprodukte von Phosphorpentachlorid und Benzoyldiphenylamin, und zwar bis zu 5 Molekülen des ersteren mit 1 Molekül des letzteren. Trotz der grössten Sorgfalt, mit der wir unsere Versuche unter den verschiedensten Versuchsbedingungen ausführten, konnten wir

keine, auf eine einfache Verbindung stimmenden, analytischen Daten erhalten. Die durch eine grosse Menge von Analysen erhaltenen Zahlen schwanken für den Chlorgehalt von 40—70 pCt., für den Phosphorgehalt, annähernd dem entsprechend, von 6—12 pCt., während sich der Kohlenstoffgehalt in den extremsten Fällen zu 41 pCt., resp. 12 pCt. ergab. Nur bei Anwendung eines sehr bedeutenden Ueberschusses von Phosphorpentachlorid — mehr als 6 Moleküle — wurden auf die Formel:



annähernd stimmende Resultate erhalten:

	Gefunden	Berechnet
P	12.77	12.75 pCt.
Cl	70.45	72.19 »

Alle die anderen untersuchten Präparate repräsentirten entschieden Gemische verschiedener Additionsprodukte. Beim Zusammenkommen mit Wasser zerfallen sie sämmtlich unter lebhafter Reaktion zu Salzsäure, Phosphorsäure und Benzoyldiphenylamin.

Freiburg, 17. Mai 1882.

256. Hans Jahn: Zur Kenntniss der Aminbasen secundärer Alkohole.

[Der kaiserl. Academie der Wissenschaften vorgelegt am 30. März 1882.]

(Eingegangen am 22. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die in den folgenden Zeilen beschriebenen, theils eigenen, theils fremden Beobachtungen sind vielleicht geeignet, zu den zahlreichen Untersuchungen, die man sowohl in den physikalischen wie in den chemischen Eigenschaften der primären und secundären Alkohole seit langer Zeit kennt, einen neuen hinzuzufügen. Ich enthalte mich geflissentlich jeder Spekulation zur Erklärung der zu besprechenden Eigenschaft, und begnüge mich damit, die einfachen Thatsachen vorzulegen, weil die Beobachtungen nicht so weit abgeschlossen sind, um endgiltige, allgemeine Resultate aus ihnen ziehen zu können, und andere Aufgaben mich vor der Hand verhindern, dieser Frage nachzugehen.

Es ist eine bekannte Thatsache, auf die schon Hofmann bei seiner ersten classischen Untersuchung über die Aminbasen hingewiesen hat, dass bei der Einwirkung von Ammoniak auf ein Alkyljodür die vier möglichen Verbindungen bis zum Tetraalkylammoniumjodür entstehen können. Man machte nun aber bei den Versuchen, die von Hofmann entdeckte allgemeine Methode für die Synthese von Senf-