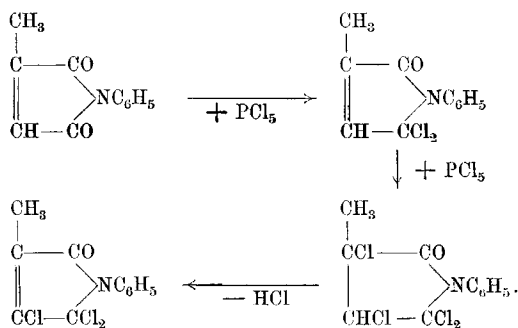


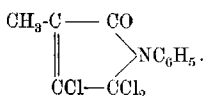
Ueber die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Citraconanil;

von *R. Anschütz* und *Julius Meyerfeld*¹⁾.

Statt des weniger leicht zugänglichen Monomethylbernsteinsäure- oder Brenzweinsäureanils wurde als Ersatz das Monomethylmalein- oder Citraconanil der Einwirkung von Phosphorpentachlorid unterworfen, das man leicht in beliebiger Menge nach der Gottlieb'schen Methode²⁾ durch Erhitzen von Citraconsäureanhydrid und Anilin bereiten kann. Nach den Erfahrungen bei dem Succinanil ersparte man dadurch die Wegnahme zweier Wasserstoffatome durch Chlor und gelangte durch Anwendung von zwei Molekülen Phosphorpentachlorid auf ein Molekül Citraconanil zum Ziele.



Monochlorcitraconanildichlorid,



Erhitzt man in den angegebenen Mengenverhältnissen ein Gemisch von Citraconanil und Phosphorpentachlorid, so beginnt bei einer Temperatur, bei welcher das Citraconanil schmilzt, eine ruhige Salzsäureentwicklung, nach deren Aufhören unter

¹⁾ Vergl. Inaug.-Dissert. von Julius Meyerfeld. Bonn 1893.

²⁾ Diese Annalen **77**, 277.

gewöhnlichem Druck die Hauptmenge PCl_3 und POCl_3 und unter vermindertem Druck der Rest der Phosphorchloride abdestillirt wurden. So lieferten z. B.

- I. 88 g Anil und 196 g PCl_5 : 16 g HCl und 130 g $[\text{PCl}_3 + \text{POCl}_3]$.
 II. 20 g Anil und 49,3 g PCl_5 : 3,8 g HCl und 30 g $[\text{PCl}_3 + \text{POCl}_3]$.

	Berechnet		Gefunden	
	I.	II.	I.	II.
HCl	16,9	4,3	16,0	3,8
$[\text{PCl}_3 + \text{POCl}_3]$	136,0	35,0	130,0	30,0

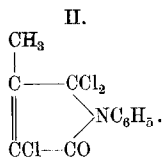
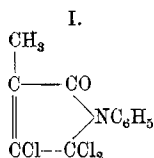
Der Verlust an Phosphorchloriden ist auf die unvollkommene Condensation dieser niedrig siedenden Körper bei der Destillation unter stark vermindertem Druck zu schieben.

Das rohe Monochloreitraconanildichlorid zersetzt sich bei dem Versuche es zu destilliren auch bei stark vermindertem Druck unter Verkohlung. Man reinigt es daher durch Krystallisation aus einer Mischung von zwei Theilen Petroleumäther (Siedep. $60-70^\circ$) und einem Theile Tetrachlorkohlenstoff, aus der es sich in warzigen Krystallaggregaten abscheidet, die aus feinen Nadelchen bestehen; manchmal wurden grössere Nadeln oder kurze Prismen erhalten. Auch aus Aether krystallisirt das Chlorid in weissen Prismen. Die reine Verbindung schmolz bei 103° und lieferte bei der Analyse folgende Werthe:

- I. 0,1565 g, mit Bleichromat verbrannt, gaben 0,2722 CO_2 und 0,0395 H_2O .
 0,2175 g gaben nach dem Glühen mit Kalk 0,3280 AgCl und 0,007 Ag.
 0,3904 g gaben 17 ccm Stickgas bei 10° und 750,5 mm Druck.
 II. 0,2960 g „ 0,5183 CO_2 und 0,0785 H_2O .
 0,1560 g „ 0,2328 AgCl und 0,0072 Ag.

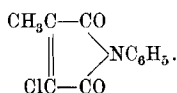
	Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{NO}$	Gefunden	
		I.	II.
C	47,75	47,44	47,75
H	2,90	2,80	2,95
Cl	38,48	38,35	38,42
N	5,08	5,15	—

Nimmt man für das Citraconanil die symmetrische Anilformel an, so sind noch zwei Formulierungsmöglichkeiten für das Chlorcitraconanildichlorid gegeben:

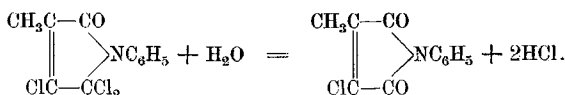


Ohne die Formel I sicher beweisen zu können, sei sie im Folgenden den Betrachtungen zu Grunde gelegt.

Monochlorcitraconanil,



Durch Kochen mit Wasser oder besser verdünntem Alkohol wird das Chlorcitraconanildichlorid unter Abspaltung von Chlorwasserstoff in Monochlorcitraconanil übergeführt:



Letzteres krystallisirt aus Alkohol in luftbeständigen Nadeln vom Schmelzp. 135^0 und siedet unter 19 mm Druck bei 190^0 .

I. 0,2180 g gaben 0,4768 CO_2 und 0,0795 H_2O .

0,2733 g „ 0,1635 AgCl.

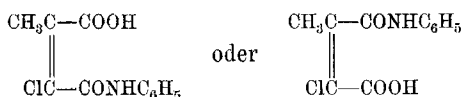
0,1346 g „ 7,8 ccm Stickgas bei 23^0 und 758 mm Druck.

II. 0,1733 g „ 0,3801 CO_2 und 0,0607 H_2O .

0,2466 g „ 0,1580 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden	
	$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{ClNO}_2$	I.	II.
C	59,59	59,65	59,82
H	3,62	4,05	4,05
Cl	16,01	15,88	16,14
N	6,32	6,51	—

Monochlorcitraconanilsäure,



Das Monochlorcitraconanil wird durch Erwärmen mit Barytwasser auf $50-60^0$ leicht zum Baryumsalz der Monochlorcitra-

conanilsäure aufgespalten. Die Lösung des letzteren giebt mit Silbernitrat eine weisse Fällung des Silbersalzes, welches analysirt wurde.

- I. 0,2200 g gaben 0,3043 CO_2 und 0,0545 H_2O .
 II. 0,4340 g „ 0,1674 AgCl .
 III. 0,2494 g „ 0,0780 Ag .

	Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{ClNO}_3\text{Ag}$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	38,10	37,73	—	—
H	2,60	2,75	—	—
Cl	10,23	—	10,14	—
Ag	31,15	—	—	31,27

Dieselbe Chlorcitraconanilsäure wird auch durch Einwirkung von Anilin auf die ätherische Lösung von Chlorcitraconsäureanhydrid erhalten. Die Anilsäure scheidet sich in kugeligen, weissen Aggregaten allmählich aus der ätherischen Lösung aus, geht jedoch zum Theil in der Lösung in Anil über, welches beim Verdunsten der Mutterlaugen zurückbleibt. Das Chlorcitraconsäureanhydrid wurde nach den Angaben von Swarts³⁾ aus Chlorcitramalsäure⁴⁾ gewonnen und bildet, aus Tetrachlorkohlenstoff umkrystallisirt, bei 99° schmelzende weisse Schüppchen. Die Verbrennung der auf diesem Wege gewonnenen Chlorcitraconanilsäure ergab:

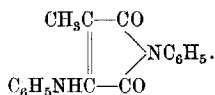
- 0,1800 g gaben 0,3656 CO_2 und 0,0713 H_2O .

	Berechnet	Gefunden
C	55,11	55,39
H	4,19	4,40

Bei den Versuchen, das Silbersalz der auf dem ersten oder zweiten Wege gewonnenen Chlorcitraconanilsäure mit Jodmethyl in ätherischer Lösung in den Methylester dieser Säure überzuführen, erhält man zwar Ausscheidung der berechneten Menge Jodsilber, beim Verdunsten der Lösung des vermeintlichen Esters hinterblieb jedoch nur Monochlorcitraconanil; vermuthlich geht der zunächst gebildete Ester mit grosser Leichtigkeit unter Abspaltung von Methylalkohol in Anil über.

³⁾ Jahresber. 1873, 581.

⁴⁾ Diese Annalen **160**, 101; **253**, 89.

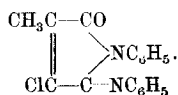
Anilidocitraconanil,

Mit Aminen reagirt das Chlorcitraconanil in nämlicher Art, wie das Anil und Toluil der Dichlormaleins ure (s. o.).

Mit Anilin setzt sich eine alkoholische Lösung des Chlorcitraconanils schon in der Kälte, besser beim Erwärmen im Rohre auf 100 , um; beim Erkalten scheiden sich gelbe Täfelchen ab, und nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol schmilzt das Anilidocitraconanil bei 157 .

- I. 0,2033 g gaben 0,5467 CO₂ und 0,1043 H₂O.
 II. 0,2100 g „ 0,5647 CO₂ „ 0,1002 H₂O.
 III. 0,1735 g „ 15,8 ccm Stickgas bei 25  und 757 mm Druck.

	Berechnet für C ₁₇ H ₁₄ N ₂ O ₂	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	73,35	73,35	73,33	—
H	5,65	5,70	5,30	—
N	10,10	—	—	10,10

Einwirkung von Basen auf Chlorcitraconanildichlorid.*Chlorcitracondianil,*

Wird aus Chlorcitraconanildichlorid (ein Molekül) mit Anilin (drei Moleküle) in Chloroform- oder Tetrachlorkohlenstofflösung erhalten. Die Reaction wird durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade eingeleitet, das Filtrat vom ausgeschiedenen Anilinchlorhydrat verdunstet und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. Das Dianil bildet dünne, hellgelbe Täfelchen vom Schmelzp. 125 .

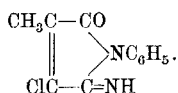
- I. 0,1909 g gaben 0,4820 CO₂ und 0,0810 H₂O.
 II. 0,2470 g „ 20 ccm Stickgas bei 7,5  und 755 mm Druck.
 III. 0,2375 g „ 0,1012 AgCl.

	Berechnet für $C_{17}H_{13}ClN_2O$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	68,78	68,86	—	—
H	4,40	4,71	—	—
N	9,47	—	9,73	—
Cl	11,95	—	—	12,27

Erhitzt man das Dianil in alkoholischer Lösung neuerdings mit Anilin längere Zeit im Rohre auf 120° , so entsteht statt des erwarteten Anilidocitracondianils nur das oben beschriebene Anilidocitraconanil; offenbar wird — es war 95 procentiger Alkohol verwendet worden — bei der hohen Temperatur die eine Anilgruppe verseift.

Es sind ferner einige Versuche zur Reduction des Chlorcitracondianils ausgeführt worden. Natriumamalgam und Eisessig lieferten mit der ätherischen Lösung des Dianils eine gelbe, ölige Flüssigkeit, aus der ein weisses, pulverförmiges, an der Luft schnell verharzendes Chlorhydrat erhalten wurde. Beide Substanzen stellten jedenfalls noch keine chemischen Individuen dar und besaßen unerquickliche Eigenschaften; die Versuche wurden daher abgebrochen.

Chlorcitraconimidoanil,



Ein dem Dianil entsprechendes Imidoanil lässt sich darstellen, wenn die ätherische Lösung des Chlorcitraconanildichlorids allmählich mit einer absolut-alkoholischen Lösung von Ammoniak versetzt wird. Es erfolgt Gelbfärbung und Trübung der Flüssigkeit, und nach 24 stündigem Stehen hat sich die theoretische Menge Salmiak abgeschieden; man filtrirt, verdunstet dann, krystallisirt den Rückstand mehrfach aus Aether um und erhält so goldgelbe Nadelchen des Chlorcitraconimidoanils, das bei 116° schmilzt, oberhalb dieser Temperatur sich vollkommen zersetzt.

- I. 0,1630 g gaben 0,3556 CO₂ und 0,063 H₂O.
 II. 0,2237 g „ 0,1359 AgCl.
 III. 0,2893 g „ 30 ccm Stickgas bei 7° und 769 mm Druck.

	Berechnet für C ₁₁ H ₉ N ₂ ClO	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	59,84	59,50	—	—
H	4,09	4,29	—	—
Cl	16,07	—	16,06	—
N	12,74	—	—	12,72

Durch Kochen mit Wasser oder besser mit verdünnter Salzsäure wird das Imidoanil in Chlorcitraconanil übergeführt.

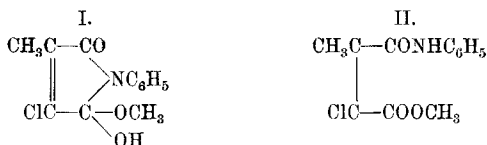
Einwirkung von Alkoholen und Phenolen auf Chlorcitraconanildichlorid.

Bei der Einwirkung von Methylalkohol auf Chlorcitraconanildichlorid erhält man unter verschiedenen Bedingungen bei Ausschluss von Wasser stets einen wohlcharakterisirten Körper, der nach dem Umkrystallisiren aus Methylalkohol oder Petroläther grosse, wasserhelle Krystalle des triklinen Systems vom Schmelzp. 114° bildet. Dieser Körper ist jedoch nicht, wie zu erwarten war, ein Anildimethyläther der Chlorcitraconsäure, die Analysen führen vielmehr zu der Formel C₁₂H₁₂NO₃Cl.

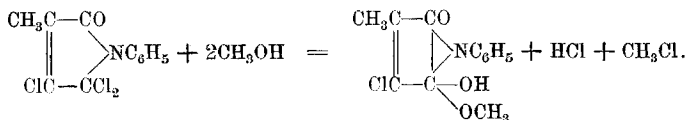
- I. 0,2562 g gaben 0,5530 CO₂ und 0,1160 H₂O.
 0,1534 g „ 0,0786 AgCl.
 II. 0,1710 g „ 0,3560 CO₂ und 0,0791 H₂O.
 0,2296 g „ 11,3 ccm Stickgas bei 15° und 763,5 mm Druck.
 III. 0,2692 g „ 0,5590 CO₂ und 0,1170 H₂O.
 0,1417 g „ 0,0691 AgCl.

	Berechnet für C ₁₂ H ₁₂ NO ₃ Cl ₂	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	56,80	56,81	56,79	56,63
H	4,74	5,04	5,14	4,83
Cl	13,99	13,85	—	13,86
N	5,54	—	5,79	—

Für diese empirische Formel sind zwei Structurfälle möglich:

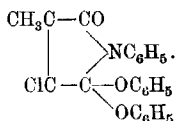


Wäre die Formel II die richtige, d. h. wäre der Körper Monochlorcitraconanilsäuremethylether, so müsste er auch aus dem Silbersalze der Monochlorcitraconanilsäure mit Jodmethyl zu erhalten sein. Es ist indessen bereits oben (Seite 59) mitgetheilt worden, dass bei den Versuchen zur Verwirklichung dieser letzteren Bildungsweise statt des Methylesters stets nur Monochlorcitraconanil zu erhalten war, dass also der Ester nicht beständig ist, sondern freiwillig Methylester abspaltet. Es bleibt daher noch die Formel I für den fraglichen Körper übrig, der demnach ein den oben beschriebenen Anildimethyläthern entsprechender saurer Aether wäre, entstanden nach der folgenden Gleichung, was durch weitere Untersuchungen über derartige Körper sicher zu stellen ist:



Ein anderes Resultat lieferten Aethyl- und Benzylalkohol; diese Alkohole wirken auf Chlorcitraconanildichlorid in der Weise, dass sich unter Abspaltung von Aethyl- bez. Benzylchlorid Chlorcitraconanil bildet.

Chlorcitraconanildiphenyläther,



Erfahrungen, die inzwischen an dem Dimethyldichlorsuccinanildichlorid (siehe die folgende Abhandlung) gemacht worden waren, wiesen darauf hin, dass die den Anildialkyläthern ent-

sprechenden Diphenoläther sich würden leichter darstellen lassen. In der That erhält man beim Kochen der Lösung des Chlorcitraconanildichlorids in Benzol mit Phenol einen Chlorcitraconanildiphenyläther, der aus Benzin in blättrigen Krystallaggregaten vom Schmelzp. 125° krystallisirt.

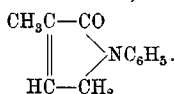
I. 0,2345 g gaben 0,6043 CO_2 und 0,1004 H_2O .

II. 0,1493 g „ 0,041 AgCl .

	Berechnet für $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{ClNO}_3$	Gefunden	
		I.	II.
C	70,49	70,28	—
H	4,60	4,76	—
Cl	9,05	—	9,04

Reduction des Chlorcitraconanildichlorids.

α -Methyl- γ -anilidocrotonsäurelactam (γ -Anilidotiglinsäurelactam?),



Ein einigermassen überraschendes Resultat lieferte die Reduction des Chlorcitraconanildichlorids, welche genau nach derselben Methode ausgeführt wurde, wie die Reduction des Dichlormaleinanil- und p-toluildichlorids. Statt des erwarteten α -Methylbuttersäure-n-phenyllactams erhielten wir nämlich nur ein um zwei Wasserstoffatome ärmeres Lactam.

Eine ätherische Lösung von 13 g Chlorcitraconanildichlorid wurde mit 1370 g dreiprocentigem Natriumamalgam (dem vierfachen der auf acht Wasserstoffatome berechneten Menge) und darauf allmählich unter starker Kühlung mit einer ätherischen Lösung von Eisessig versetzt. Nach häufigem acht Tage hindurch fortgesetztem Schütteln wurde die Reaktionsmasse aufgearbeitet. Beim Einengen der ätherischen Lösung schieden sich prachtvolle, lange Nadeln oder Prismen vom Schmelzpunkt $97-97,5^{\circ}$ aus.

I. 0,2629 g gaben 0,1530 H_2O .

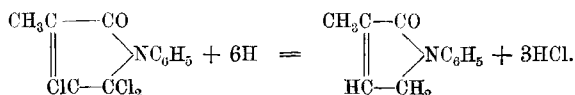
II. 0,2100 g „ 0,5884 CO_2 und 0,1243 H_2O .

III. 0,1400 g „ 0,3912 CO_2 „ 0,0820 H_2O .

IV. 0,2060 g „ 14,7 ccm Stickgas bei $10,5^{\circ}$ und 758 mm Druck.

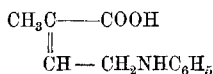
	Berechnet für C ₁₁ H ₁₁ NO	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	76,30	—	76,41	76,21	—
H	6,36	6,47	6,58	6,50	—
N	8,09	—	—	—	8,50

Das gesättigte Lactam würde 75,40 pC. Kohlenstoff und 7,44 pC. Wasserstoff verlangen; es liegt daher ein ungesättigter Körper vor, entstanden nach der Gleichung:



Das α -Methyl- γ -anilidocrotonsäurelactam (γ -Anilidotiglin-säurelactam) ist in Alkohol, Aether, Chloroform und heissem Wasser leicht löslich, aus letzterem krystallisirt es in feinen, weissen Nadeln.

Die Aufspaltung des Lactams mit Barytwasser verläuft nicht sehr glatt. Es findet sich selbst nach längerem Erhitzen im Einschmelzrohre auf 100° immer noch unverändertes Lactam, theilweise wird Anilin abgespalten. Die wässrige, von überschüssigem Baryt durch CO₂ befreite Lösung giebt mit Silbernitrat einen weissen, flockigen Niederschlag eines lichtempfindlichen Silbersalzes. Aus 2 g Lactam konnten nur etwa 0,5 g dieses Silbersalzes erhalten werden, das sich den Analysen nach von der α -Methyl- γ -anilidocrotonsäure



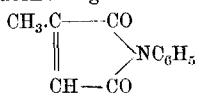
ableitet.

I. 0,1042 g gaben 0,1674 CO₂ und 0,0398 H₂O.

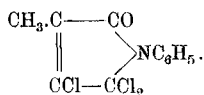
II. 0,1447 g „ 0,052 Ag.

	Berechnet für C ₁₁ H ₁₂ NO ₂ Ag	Gefunden	
		I.	II.
C	44,30	43,81	—
H	4,03	4,24	—
N	4,71	—	—
Ag	36,22	—	35,94

Die wesentlichsten Resultate dieser Arbeit sind im folgenden Schema zusammengestellt:

Citraconanil giebt mit PCl_5 :

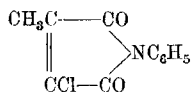
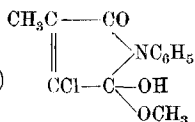
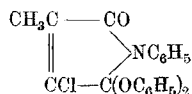
Chlorcitraconanildichlorid:



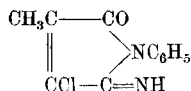
Citraconanildichlorid giebt:

mit Wasser oder
mit Alkohol:

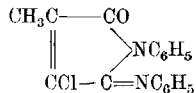
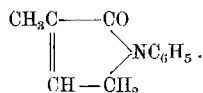
Chlorcitraconanil

mit CH_3OH :Chlorcitraconanil-
monomethyläther (?)mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$:Chlorcitraconanil-
diphenyläthermit NH_3 :

Chlorcitraconanilimid

mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$:

Chlorcitracondianil

mit Wasserstoff: γ -Anilido- α -methyl-
crotonsäurelactam

Chlorcitraconanil giebt:

mit Anilin:

Anilidocitraconanil

