

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

Beiträge zur Kenntnis des Einflusses negativer Atome und Atomgruppen bei Derivaten des Acetonitrils und Acetamids

Steinkopf, Wilhelm

1910

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf halogenierte Säureamide

[urn:nbn:de:bsz:31-270696](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-270696)

0,0805 g Substanz gaben 21,2 ccm N bei 18,5° und 758 mm.

Berechnet für $C_6H_7O_3N_3$:	Gefunden:
N	30,28 %.
30,04	

Das Hydrazon ist in verdünntem Alkali leicht löslich mit roter Farbe; beim Verdünnen mit Wasser wird es ausgefällt, Wolle wird gelb angefärbt.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf halogenierte Säureamide.

(Mitbearbeitet von C. Benedek, G. Kirchhoff und H. Grünupp.)

I. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Monochloracetamid.

Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Chloracetamid ist schon von Wallach¹⁾ untersucht worden. Er erhielt dabei eine Flüssigkeit, die er nicht destillieren konnte, und die, wie er sagt, bei Gegenwart von Luftfeuchtigkeit Neigung zum Kristallisieren zeigte. Dieser kristallisierte Körper konnte seinem Chlorgehalt nach nicht analog den von Wallach aus Di- und Trichloracetamid erhaltenen Verbindungen sein. In der Tat liegt nach meinen Untersuchungen in der Flüssigkeit das Monochloracetimidchloridphosphorigsäuredichlorid, und in dem kristallisierten Körper das Monochloracetamidphosphorigsäuredichlorid vor.

Monochloracetimidchlorid phosphorigsäuredichlorid,
 $CH_2Cl.CCl:N.POCl_2$.

In einem mit Chlorcalciumrohr versehenen Kölbchen werden äquimolekulare Mengen trockenen Chloracetamids und Phosphorpentachlorids innig gemengt. Schon bei gewöhnlicher Temperatur tritt langsam Reaktion ein, die durch Erwärmen auf 60° beschleunigt wird. Nach $\frac{1}{2}$ Stunde entweicht kein Chlorwasserstoff mehr und es ist eine klare Flüssigkeit entstanden, die in einer Eiskochsalzkältemischung nicht erstarrt und sich beim Destillieren selbst im Vakuum zersetzt. Zur Analyse wurde daher das Rohprodukt verwendet.

¹⁾ Wallach, Ann. Chem. 184, 30 (1877).

0,3396 g Substanz gaben 0,1356 g CO₂ und 0,0402 g H₂O.
 0,3194 g Substanz gaben 0,8040 g AgCl und 0,1494 g Mg₂P₂O₇.

Berechnet für C ₂ H ₂ ONCl ₄ P:		Gefunden:
C	10,48	10,88 %
H	0,87	1,32 „
Cl	62,01	62,27 „
P	13,54	13,00 „

Monochloracetamidphosphorigsäuredichlorid,
 CH₂Cl.CO.NH.POCl₂.

Wird das Monochloracetimidchloridphosphorigsäuredichlorid in einem mit Glaswolle verschlossenen Kolben der Luft- einwirkung ausgesetzt, so bilden sich allmählich unter Entweichen von Chlorwasserstoff neben sehr viel Schmierem wenig Kristalle, die mit dem Spatel aus den Schmierem entfernt, auf Ton abgepreßt und aus Benzol umkristallisiert werden. Die Ausbeute ist sehr gering, offenbar weil das entstandene Produkt durch Luftfeuchtigkeit leicht weiter zersetzt wird.

0,0854 g Substanz gaben 0,1736 g AgCl.

Berechnet für C ₂ H ₃ O ₂ NCl ₃ P:		Gefunden:
Cl	50,60	50,27 %

II. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf
 Dichloracetamid.

Dichloracetimidchloridphosphorigsäuredichlorid,
 CHCl₂.CCl:N.POCl₂,

ist schon von Wallach¹⁾ hergestellt, beschrieben und analysiert worden. Durch Einwirkung von Luftfeuchtigkeit habe ich daraus das

Dichloracetamidphosphorigsäuredichlorid,
 CHCl₂.CO.NH.POCl₂,

auf folgende Weise dargestellt: 1 Molekül Dichloracetamid und 1 Molekül Phosphorpentachlorid werden in einem mit Chlorcalciumrohr versehenen Kölbchen innig gemischt und im Schwefelsäurebade auf 50°—60° erwärmt bis zur Beendigung der Chlorwasserstoffentwicklung. Die resultierende Flüssigkeit wird warm in Ligroin gegossen (auf 2,5 g Amid etwa 50 ccm

¹⁾ Wallach, Ann. Chem. 184, 128 (1877).

Ligroin), von wenig Ungelöstem filtriert und das Filtrat an der Luft eingedunstet. Es resultieren weiße Kristalle, die durch Umkristallisieren aus heißem Benzol gereinigt werden; sie kristallisieren daraus in sehr schönen, farblosen Täfelchen vom Schmelzpunkt 112° — 113° . Sie sind in Äther leicht, in Benzol, Chloroform in der Kälte wenig, in der Hitze sehr leicht und in Ligroin auch in der Hitze wenig löslich.

0,2490 g Substanz gaben 0,5800 g AgCl.

Berechnet für $C_2H_2O_2NCl_4P$:		Gefunden:
Cl	57,95	57,62 %.

Dichloracetamidphosphorigsäurediäthylester,
 $CHCl_2 \cdot CO \cdot NH \cdot PO(OC_2H_5)_2$.

9 g Dichloracetamidphosphorigsäuredichlorid, in absolutem Alkohol gelöst, werden unter Eiskühlung mit einer absolut-alkoholischen Lösung von 1,69 g Natrium zusammengegeben und stehen gelassen, bis die Auscheidung von Kochsalz aufgehört hat. Von diesem wird abfiltriert, das Filtrat im Schwimmsikkator eingedunstet und die entstehende, gelblich-weiße Masse aus Wasser umkristallisiert, aus dem der Körper in prachtvollen, langen, weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 72° — 73° anschließt. Der Körper ist wenig löslich in kaltem Wasser und Petroläther, ziemlich löslich in Benzol und leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, in Äther und in heißem Wasser. Er löst sich leicht in verdünntem Natron und Ammoniak und wird durch Säuren daraus unverändert wieder gefällt. Die ammoniakalische Lösung gibt mit Platinchloridlösung einen gelben Niederschlag; mit Sodalösung entwickelt der Ester kein Kohlendioxyd.

0,1153 g Substanz gaben 0,1230 g AgCl.

Berechnet für $C_6H_{12}O_4NCl_2P$:		Gefunden:
Cl	26,89	26,39 %.

Die Salzbildung des Esters kann dazu benutzt werden, ihn zu titrieren. Eine wäßrige Lösung von 0,1555 g verbrauchte 5,70 ccm 10/n-KOH; berechnet waren 5,89 ccm.

Dichloracetamidphosphorigsäuredianilid,
 $CHCl_2 \cdot CO \cdot NH \cdot PO(NH \cdot C_6H_5)_2$.

Zu 1 Molekül Dichloracetamidphosphorigsäuredichlorid, in Äther gelöst, werden 4 Moleküle Anilin, ebenfalls in Äther

gelöst, gegeben. Es fällt ein weißer Niederschlag aus, der abfiltriert und in Wasser aufgenommen wird. Darin löst er sich zum größten Teile auf (Anilinchlorhydrat), zum Teil bleibt er als oben schwimmendes Öl ungelöst. Dies wird in Äther aufgenommen, mit Natriumsulfat getrocknet, mit dem ersten ätherischen Filtrat vereinigt und eingedunstet. Es hinterbleibt eine gelblich-weiße Masse, die aus Alkohol in weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 219°—220° anschießt. — Der Körper ist leicht löslich in Aceton und heißem Methyl- und Äthylalkohol, wenig löslich in kaltem Alkohol und unlöslich in Wasser, Benzol und Ligroin.

Derselbe Körper entsteht, wenn man zu einer Ligroinlösung von 1 Molekül Dichloracetimidchloridphosphorigsäuredichlorid eine ätherische Lösung von 6 Molekülen Anilin fügt, den entstehenden Niederschlag abfiltriert, mit Wasser behandelt und das darin Unlösliche nach dem Trocknen auf Ton aus Alkohol umkristallisiert.

0,1070 g Substanz gaben 0,1814 g CO₂ und 0,0423 g H₂O.

0,1175 g Substanz gaben 0,0959 g AgCl.

0,1873 g Substanz gaben 0,1495 g AgCl.

	Berechnet für C ₁₄ H ₁₄ O ₂ N ₃ Cl ₂ P:	Gefunden:	
C	46,92	46,28	— %
H	3,91	4,39	— „
Cl	19,90	20,18	19,75 „

Dichloracetamidphosphorigsäure-bis-phenylhydrazid,
CHCl2.CO.NH.PO(NH.NH.C6H5)2.

Zu einer ätherischen Lösung von 1 Molekül Dichloracetamidphosphorigsäuredichlorid werden nach und nach 4 Moleküle Phenylhydrazin, ebenfalls in Äther gelöst, gegeben. Nach 1/2 stündigem Stehen wird der entstandene Niederschlag abfiltriert, mit Wasser digeriert (auf 1,2 g des Dichlorids etwa 100 ccm Wasser), das Ungelöste abfiltriert, mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet. Beim Umkristallisieren aus Alkohol resultieren weiße Kriställchen, die bei 190° unter Zersetzung schmelzen. Die Verbindung löst sich leicht in heißem Methyl- und Äthylalkohol, wenig in kaltem Alkohol sowie in Äther und ist unlöslich in Wasser, Benzol und Ligroin.

0,1432 g Substanz gaben (CO₂-Apparat zerbrach) 0,0547 g H₂O.
0,1169 g Substanz gaben 0,0860 g AgCl und 0,0321 g Mg₂P₂O₇.

	Berechnet für C ₁₄ H ₁₆ O ₄ N ₃ Cl ₂ P:	Gefunden:
H	4,13	4,24 %
Cl	18,30	18,20 „
P	7,99	7,63 „

III. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Trichloracetamid.

Trichloracetimidchloridphosphorigsäuredichlorid,
CCl₃.CCl:N.POCl₂,

hat ebenfalls Wallach¹⁾ beschrieben und analysiert. Durch Einwirkung von Luftfeuchtigkeit entsteht daraus

Trichloracetamidphosphorigsäuredichlorid,
CCl₃.CO.NH.POCl₂,

anf folgende Weise:

Äquimolekulare Mengen von Trichloracetamid und Phosphorpentachlorid werden nach innigem Mischen in einem mit Chlorcalciumrohr versehenen Kölbchen im Schwefelsäurebade zunächst auf 70°—80°, später auf 90°—95° erhitzt bis zum Aufhören der Chlorwasserstoffentwicklung. Es entsteht eine fast klare Lösung, die heiß in Ligroin (auf 3,2 g Amid etwa 50 ccm) gegossen wird. Von wenig Ungelöstem wird filtriert und das Filtrat an der Luft eingedunstet. Es resultieren weiße Kriställchen, die aus heißem Ligroin in schönen, glänzenden, weißen Nadeln herauskommen. Schmelzpunkt 146°—148°. — Der Körper löst sich leicht in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol, Äther, Chloroform und Benzol, in Schwefelkohlenstoff und Ligroin in der Kälte schwer, sehr leicht in der Hitze.

0,2365 g Substanz gaben 0,6064 g AgCl.

	Berechnet für C ₃ HO ₂ NCl ₃ P:	Gefunden:
Cl	63,51	63,24 %

Alle Versuche, aus Trichloracetamidphosphorigsäuredichlorid mit Wasser die zugehörige Säure zu erhalten, mißlingen. Ob man Luftfeuchtigkeit darauf einwirken ließ, oder ob man es in viel Wasser eintrug, stets resultierten neben Phosphorsäure weiße Kristalle, die nach Löslichkeit, Schmelzpunkt (Gef. 140°—141°) und Analyse Trichloracetamid waren.

¹⁾ Wallach, Ann. Chem. 184, 23 (1877).

Berechnet für $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$:		Gefunden:	
Cl	65,55	65,48	65,34 %.

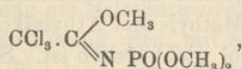
Trichloracetamidphosphorigsäuredimethylester,
 $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{PO}(\text{OCH}_3)_2$.

Trichloracetamidphosphorigsäuredichlorid wird in überschüssigem Methylalkohol unter Wasserkühlung gelöst. Nach $\frac{1}{2}$ stündigem Stehen wird der Alkohol im Schwimmexsikkator abgedunstet und der Rückstand aus Wasser umkristallisiert. Weiße Blättchen vom Schmelzpunkt 105° — 107° .

0,0621 g Substanz gaben 0,0995 g AgCl.

Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_4\text{NCl}_3\text{P}$:		Gefunden:	
Cl	39,38	39,64	%.

Derselbe Körper wurde auch gewonnen bei dem Versuche, aus Trichloracetimidchloridphosphorigsäuredichlorid und Methylalkohol den Trichloracetimidomethylätherphosphorigsäuredimethylester,



zu erhalten. Von den verschiedenen, in dieser Absicht angestellten Versuchen möge nur einer folgen:

1,6 g Trichloracetamid wurden mit 2,08 g Phosphorpentachlorid wie oben angegeben zu Trichloracetimidchloridphosphorigsäuredichlorid verarbeitet und dazu wurden unter guter Kühlung mit Kältemischung ganz langsam, so daß jede stürmische Salzsäureentwicklung hintangehalten wurde, 7 ccm absoluter Methylalkohol gegeben. Die entstandene Lösung wurde, durch ein Chlorcalciumrohr von der Luftfeuchtigkeit abgeschlossen, bis zum nächsten Morgen sich selbst überlassen. Sie roch nach Trichloracetimidomethyläther. Der Alkohol wurde dann im Schwimmexsikkator abgedunstet und der fast weiße Rückstand von etwas schmieriger Feuchtigkeit durch Abpressen auf Ton im Exsikkator befreit. Man erhielt so 1,3 g eines weißen Körpers, der beim Umkristallisieren aus Wasser oder, um eine hydrolytische Zersetzung durch Wasser zu vermeiden, aus Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff in Kristallen vom Schmelzpunkt 106° — 107° herauskam. (Mischschmelzpunkt mit dem aus Trichloracetamidphosphorigsäuredichlorid erhaltenen Körper = 105° — 107° .)

0,1359 g Substanz gaben 0,0879 g CO₂ und 0,0360 g H₂O.
 0,1954 g Substanz gaben 8,9 ccm N bei 22° und 757,5 mm.
 0,1543 g Substanz gaben 0,2448 g AgCl und 0,0630 g Mg₂P₂O₇.

Berechnet für C ₄ H ₇ O ₄ NCl ₃ P:		Gefunden:
C	17,74	17,64 %
H	2,58	2,94 „
N	5,17	5,11 „
Cl	39,38	39,25 „
P	11,47	11,35 „

Der Körper ist leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Aceton und Chloroform, ziemlich löslich in Äther, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol, wenig löslich in Wasser und unlöslich in Petroläther. In verdünnten Alkalien, Ammoniak und Barytwasser löst er sich leicht auf und wird durch Säuren unverändert wieder ausgefällt. Durch Auflösen von 1 g Ester in einer Lösung von 0,2 g Kalihydrat in 5 g Wasser, Filtrieren und Eindunsten der Lösung im Schwimmexsikkator hinterbleibt das Kaliumsalz des Esters als kristalliner Rückstand, der in Wasser, Essigester, Methyl- und Äthylalkohol leicht, in Äther, Chloroform und Benzol nicht löslich ist. Seine wäßrige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine weiße, mit Platinchlorid eine gelbe Fällung.

Da sich das Kaliumsalz nicht umkristallisieren ließ, wurde es zur Entfernung etwa anhaftenden unveränderten Esters mehrfach mit Äther gewaschen und dann analysiert.

0,1405 g Substanz gaben 0,1983 g AgCl.

Berechnet für C ₄ H ₆ O ₄ NCl ₃ PK:		Gefunden:
Cl	34,52	34,93 %

Das Salz ist hygroskopisch und schmilzt nach vorherigem Sintern bei etwa 135°.

Trichloracetamidphosphorigsäurediäthylester,
 $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$.

Zu einer absolut-alkoholischen Lösung von 1,3 g Trichloracetamidphosphorigsäuredichlorid wird langsam unter Wasserkühlung eine alkoholische Lösung von 0,23 g Natrium gegeben. Wenn kein Kochsalz mehr ausfällt, wird filtriert und das Filtrat im Schwimmexsikkator eingedunstet. Die zurückbleibende, sirupöse Masse wird, nachdem sie in einer Kältemischung fest geworden ist, rasch auf Ton abgepreßt und aus Ligroin um-

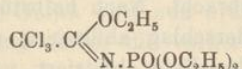
kristallisiert. Es bilden sich dabei zentrische, drusenförmige Kristallaggregate vom Schmelzpunkt 47°—48°.

0,1375 g Substanz gaben 0,1176 g CO₂ und 0,0491 g H₂O.

0,1262 g Substanz gaben 0,1834 g AgCl und 0,0457 g Mg₃P₂O₇.

Berechnet für C ₈ H ₁₁ O ₄ NCl ₃ P:		Gefunden:
C	24,10	23,33 %
H	3,68	3,97 „
Cl	35,69	35,95 „
P	10,39	10,07 „

Derselbe Körper entsteht auch bei dem Versuch zur Darstellung des Trichloracetimidoäthylätherphosphorigsäurediäthylesters,



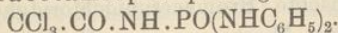
Zu Trichloracetimidchloridphosphorigsäuredichlorid, hergestellt aus 1,6 g Trichloracetamid und 2,1 g Phosphorpentachlorid, werden 6 ccm absoluten Alkohols gegeben, indem so weit gekühlt wird, daß die Salzsäureentwicklung eine gemäßigte ist. Die entstehende Lösung wird, mit einem Chlorcalciumrohr verschlossen, einen Tag lang sich selbst überlassen, von etwas ausgeschiedener, fester Substanz filtriert und im Schwimmsikkator eingedunstet. Der Rückstand wird nach dem Abkühlen mit einer Kältemischung auf Ton gepreßt und durch Kristallisieren aus Ligroin gereinigt. Schmelzpunkt = 49°.

0,1429 g Substanz gaben 0,2082 g AgCl.

Berechnet für C ₈ H ₁₁ O ₄ NCl ₃ P:		Gefunden:
Cl	35,69	36,04 %

Der Körper ist in fast allen organischen Solvenzien, wie Alkohol Äther, Chloroform, Benzol leicht löslich. In kaltem Ligroin ist er etwas schwieriger, in heißem dagegen sehr leicht löslich.

Trichloracetamidphosphorigsäuredianilid,



1 Molekül in Ligroin gelöstes Trichloracetimidchloridphosphorigsäuredichlorid wird mit 6 Molekülen Anilin, gelöst in etwa der dreifachen Menge Äther, versetzt. Nach 4 Stunden wird der entstandene weiße Niederschlag abfiltriert, mit Wasser digeriert, das Ungelöste abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen, auf Ton getrocknet und aus Alkohol umkristallisiert. Sehr

schöne, weiße Nadelchen vom Schmelzpunkt 194°—195°. Der Körper ist löslich in Äther und Chloroform, wenig in kaltem, leicht in heißem Benzol und kaum löslich in Ligroin.

0,0607 g Substanz gaben 0,0659 g AgCl und 0,0162 g $Mg_2P_2O_7$.

Berechnet für $C_{14}H_{13}O_2N_3Cl_3P$:		Gefunden:
Cl	27,14	26,86 %
P	7,89	7,42 „

Trichloracetamid phosphorigsäure bisphenylhydrazid,
 $CCl_3 \cdot CO \cdot NH \cdot PO(NH \cdot NH \cdot C_6H_5)_2$.

2,54 g Trichloracetamidphosphorigsäuredichlorid, in Äther gelöst, werden mit einer ätherischen Lösung von 3,9 g Phenylhydrazin zusammengebracht. Nach halbstündigem Stehen wird der entstandene Niederschlag abfiltriert, mit 50 ccm Wasser kalt verrieben, das Ungelöste abfiltriert, mehrfach mit Wasser ausgewaschen und auf Ton getrocknet. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol schmilzt der Körper nach vorherigem Sintern bei 237°—238° unter Zersetzung.

0,1978 g Substanz gaben 0,1993 g AgCl und 0,0519 g $Mg_2P_2O_7$.

Berechnet für $C_{14}H_{13}O_2N_3Cl_3P$:		Gefunden:
Cl	25,22	24,93 %
P	7,34	7,30 „

IV. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf
 Monobromacetamid.

Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Bromacetamid verläuft analog der auf gechlorte Amide. Das entstehende Produkt war aber so zersetzlich, daß es auch unter den verschiedensten Bedingungen nicht gelang, daraus mit Luftfeuchtigkeit das Amidderivat, oder mit Alkohol den Ester, oder mit Anilin das Anilid zu erhalten. Es entstanden stets Schmierer oder unter völliger Zersetzung anorganische, phosphorhaltige Produkte. Da auch das erste Einwirkungsprodukt, eine Flüssigkeit, nicht gereinigt werden konnte, so beruht der Schluß, es liege das gewünschte Bromacetimidchloridphosphorigsäuredichlorid, und keine Mischung von z. B. Bromacetonitril und Phosphoroxychlorid vor, lediglich auf Analogiegründen.

Monobromacetimidchlorid phosphorigsäure dichlorid,
 $CH_2Br \cdot CCl : NPOCl_2$.

Zur Darstellung wurde folgender Apparat benutzt: Ein mit einem Chlorcalciumrohr verschlossenes Reagenzglaschen besaß

an seinem oberen Teile einen Tubus, durch den ein mit einem Stückchen Schlauch befestigter Glasstab ging, der im Stande war, innerhalb des Reagenzglases mehrere Kügelchen, wie sie zur Analyse von Flüssigkeiten verwendet werden, festzuhalten. In diesen Apparat wurden äquimolekulare Mengen von Bromacetamid und Phosphorpentachlorid nach innigem Mischen durch Erwärmen zur Reaktion gebracht. Bei etwa 30° beginnt die Reaktion, die bei 40°—50° zu Ende geführt wird. Zuerst färbt sich die Masse intensiv gelb, dann entsteht eine gelbbraune Flüssigkeit, die sich auch im Vakuum nicht ohne Zersetzung destillieren läßt und in einer Kältemischung nicht erstarrt. Das ganze Gefäß wird nun evakuiert; durch Herausziehen des Glasstabes fallen die vorher tarierten Kügelchen herunter und füllen sich beim Wiedereintreten der Luft mit Substanz, worauf sie schnell zugeschmolzen werden.

0,3057 g Substanz gaben 0,1077 g CO₂ und 0,0280 g H₂O.

0,3160 g Substanz gaben 0,2238 g AgBr.

Berechnet für C ₂ H ₂ ONCl ₃ BrP:		Gefunden:
C	8,77	9,59 %
H	0,73	1,02 „
Br	29,25	30,13 „

Die Analysenresultate der rohen Substanz bedeuten natürlich nur Näherungswerte.

V. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Tribromacetamid.

Tribromacetimidchloridphosphorigsäuredichlorid, CBr₃.CCl₂N.POCl₂.

Äquimolekulare Mengen Tribromacetamid und Phosphorpentachlorid werden in dem oben beschriebenen Apparate bei 90°—110° zur Reaktion gebracht bis zum Verschwinden der Salzsäureentwicklung. Die Kügelchen werden durch Evakuieren mit der entstandenen Flüssigkeit gefüllt, die nach längerer Zeit kristallinisch erstarrt.

0,2935 g Substanz gaben 0,2996 g AgCl und 0,3798 g AgBr.

0,4074 g Substanz gaben 0,1074 g Mg₂P₂O₇.

Berechnet für C ₂ ONCl ₃ Br ₃ P:		Gefunden:
Cl	24,68	25,25 %
Br	55,62	55,05 „
P	7,18	7,33 „

Tribromacetamidphosphorigsäuredichlorid,
 $\text{CBr}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{POCl}_2$.

Wird Tribromacetimidchloridphosphorigsäuredichlorid in einer Schale der Luft ausgesetzt, so geht es unter Chlorwasserstoffentwicklung in Tribromacetamidphosphorigsäuredichlorid über, das durch Abpressen auf Ton und Umkristallisieren aus Benzol gereinigt wird. Schmelzpunkt 105° — 106° . Die Substanz zersetzt sich an der Luft sehr leicht weiter.

0,1018 g Substanz gaben 0,0232 g CO_2 und 0,0040 g H_2O .

0,1070 g Substanz gaben 3,6 ccm N bei 26° und 761 mm.

0,1490 g Substanz gaben 0,1048 g AgCl und 0,2068 g AgBr.

	Berechnet für $\text{C}_2\text{HO}_2\text{NCl}_2\text{Br}_3\text{P}$:	Gefunden:
C	5,81	6,22 %
H	0,24	0,44 „
N	3,39	3,74 „
Cl	17,19	17,38 „
Br	58,11	59,06 „

Dibromäthoxyacetamidphosphorigsäurediäthylester,
 $\text{CBr}_2(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$.

7,15 g Tribromacetamidphosphorigsäuredichlorid werden unter Wasserkühlung in absolutem Alkohol gelöst, und dazu wird eine absolut-alkoholische Lösung von 0,8 g Natrium gefügt. Wenn sich kein Niederschlag mehr ausscheidet, wird abfiltriert, im Schwimmexsikkator das Filtrat verdunstet, der Rückstand auf Ton gepreßt und viermal aus Wasser umkristallisiert, woraus es in prachtvollen, langen Nadeln vom Schmelzpunkt 91° anschießt. In der Kälte ist der Körper in fast allen Lösungsmitteln, außer Methyl- und Äthylalkohol, schwer löslich; in der Wärme löst er sich leicht in Wasser und Benzol.

0,0782 g Substanz gaben 0,0674 g CO_2 und 0,0282 g H_2O .

0,1274 g Substanz gaben 4,2 ccm N bei 22° und 757 mm.

0,0804 g Substanz gaben 0,0772 g AgBr und 0,0244 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_5\text{NBr}_2\text{P}$:	Gefunden:
C	24,18	23,51 %
H	4,03	4,01 „
N	3,53	3,72 „
Br	40,30	40,85 „
P	7,81	8,43 „

Dibrommethoxyacetamidphosphorigsäuredimethylester, $\text{CBr}_2(\text{OCH}_3)\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{PO}(\text{OCH}_3)_2$.

8,26 g Tribromacetamidphosphorigsäuredichlorid werden unter Eiskühlung in sehr wenig absolutem Methylalkohol gelöst. Dazu wird unter Kühlung mit einer Kältemischung tropfenweise eine absolut-methylalkoholische Lösung von 0,92 g Natrium gegeben. Wenn sich der entstehende Niederschlag ($\text{NaBr} + \text{NaCl}$) nicht mehr vermehrt, wird filtriert und das Filtrat im Schwimmsikkator eingedunstet. Man erhält in einer braunen, schmierigen Masse, welche die Augen stark zu Tränen reizt und nach Tribromacetnitril riecht, 4,5 g weißer Kristalle, die auf Ton getrocknet werden. Ihr Schmelzpunkt wird erst nach viermaligem Umkristallisieren aus heißem Wasser konstant zu $92^\circ\text{—}93^\circ$ gefunden.

Der Körper ist schwer löslich in kaltem Wasser und Toluol, leicht in heißem und unlöslich in Ligroin und Benzol.

0,0812 g Substanz gaben 0,0504 g CO_2 und 0,0220 g H_2O .

0,1224 g Substanz gaben 4,4 ccm N bei 21° und 755 mm.

0,0742 g Substanz gaben 0,0794 g AgBr.

0,1020 g Substanz gaben 0,0324 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

	Berechnet für $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5\text{NBr}_2\text{P}$:	Gefunden:
C	16,90	16,92 %
H	2,82	3,91 „
N	3,94	4,06 „
Br	45,07	45,53 „
P	8,37	8,83 „

VI. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Chlorbromacetamid.

Bei einem Versuch, Phosphorpentachlorid auf Jodacetamid einwirken zu lassen, trat völlige Zersetzung unter Jodabscheidung und starker Erwärmung ein.

Chlorbromacetimidchlorid phosphorigsäuredichlorid, $\text{CHClBr}\cdot\text{CCl}\cdot\text{N}\cdot\text{POCl}_2$,

entsteht bei der Einwirkung äquimolekularer Mengen Chlorbromacetamid und Phosphorpentachlorid im Schwefelsäurebade bei etwa 90° . Es stellt eine gelbe Flüssigkeit vor, die durch Abkühlung in einer Kältemischung nicht zum Erstarren zu bringen ist. Bei der Unzulänglichkeit von Rohproduktsanalysen

beschränkte ich mich darauf, die bei der Reaktion abgegebene Menge Chlorwasserstoff zu wägen, die annähernd 2 Moleküle betrug, und bestimmte die Zusammensetzung des Körpers durch die Analyse eines seiner Derivate.

Die Überführung in Chlorbromacetamidphosphorigsäuredichlorid durch Luftfeuchtigkeit begegnete insofern Schwierigkeiten, als sich das entstandene Produkt, das übrigens auch sehr empfindlich gegen Luftfeuchtigkeit war, nach dem Abpressen auf Ton durch Umkristallisieren nicht reinigen ließ. Es wurde daher auf eine Reinigung verzichtet und das Rohprodukt direkt in den

Chlorbromacetamidphosphorigsäurediäthylester,
 $\text{CHClBr.CO.NH.PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$,

übergeführt. Dazu wurde das durch Stehenlassen des Imidchloridderivates an der Luft erhaltene rohe Amidderivat in absolutem Alkohol gelöst, mit einer alkoholischen Lösung von 2 Atomgewichten Natrium versetzt, nach 5-stündigem Stehen vom Chlornatrium filtriert, das Filtrat im Schwimmexsikkator eingedunstet, der ölige Rückstand nach dem Abkühlen mit einer Kältemischung, wobei er fest wurde, auf Ton gestrichen und aus Wasser umkristallisiert. Er schoß daraus in farblosen Kristallen vom Schmelzpunkt 67° — 68° an. Der Körper ist leicht löslich in Äther, Methyl- und Äthylalkohol, ziemlich löslich in kaltem, leicht löslich in heißem Wasser und fast unlöslich in Ligroin.

0,1516 g Substanz gaben 0,1314 g CO_2 und 0,0512 g H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_4\text{NClBrP}$:	Gefunden:
C	23,33	23,63 %
H	3,89	3,75 „

VII. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf
 Dichlorbromacetamid.

Dichlorbromacetimidchloridphosphorigsäure-
 dichlorid, $\text{CCl}_2\text{Br.CCl:N.POCl}_2$.

Äquimolekulare Mengen Dichlorbromacetamid und Phosphorpentachlorid werden in dem beim Bromacetamid beschriebenen Apparate bei 80° — 100° Badtemperatur zur Reaktion gebracht. Wie dort werden die Kügelchen mit der noch

warmen Reaktionsflüssigkeit gefüllt, die beim Abkühlen kristallinisch erstarrt. Schmelzpunkt etwa 68°.

0,4746 g Substanz gaben 0,9509 g AgCl und 0,2583 g AgBr.

	Berechnet für C_2ONCl_4BrP :	Gefunden:
Cl	51,83	49,57 %
Br	23,36	23,16 „

Dichlorbromacetamidphosphorigsäuredichlorid,
 $CCl_2Br.CO.NH.POCl_2$,

entsteht bei der Einwirkung von Luftfeuchtigkeit auf Dichlorbromacetimidchloridphosphorigsäuredichlorid. Man preßt es auf Ton und kristallisiert es aus Ligroin um, woraus es in farblosen Kristallen vom Schmelzpunkt 147° anschießt. Es ist sehr leicht löslich in Äther, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff und Benzol, schwer löslich in kaltem und ziemlich löslich in heißem Ligroin.

0,1505 g Substanz gaben 0,0402 g CO_2 und 0,0066 g H_2O .

0,4166 g Substanz gaben 0,7463 g AgCl und 0,2321 g AgBr.

0,3218 g Substanz gaben 0,1128 g $Mg_2P_2O_7$.

	Berechnet für $C_2HO_2NCl_4BrP$:	Gefunden:
C	7,51	7,28 %
H	0,31	0,31 „
Cl	43,83	44,32 „
Br	24,69	23,65 „
P	9,57	9,74 „

Dichlorbromacetamidphosphorigsäure dimethylester,
 $CCl_2Br.CO.NH.PO(OCH_3)_2$,

erhält man durch Lösen von Dichlorbromacetamidphosphorigsäuredichlorid in absolutem, überschüssigem Methylalkohol. Nach etwa 12-stündigem Stehen im Dunkeln (im Licht tritt Zersetzung unter Gelbfärbung ein) wird im Schwimmexsikkator eingedunstet, der Rückstand mit einer Kältemischung gekühlt, auf Ton gestrichen und aus Wasser umkristallisiert. Kristalle vom Schmelzpunkt 107°.

Der Körper ist sehr leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, ziemlich löslich in kaltem, sehr leicht in heißem Wasser, schwer löslich in Chloroform, Äther, Schwefelkohlenstoff und Ligroin.

0,1725 g Substanz gaben 0,0954 g CO_2 und 0,0372 g H_2O .

0,2240 g Substanz gaben 0,0778 g $Mg_2P_2O_7$.

	Berechnet für $C_4H_7O_4NCl_2BrP$:	Gefunden:
C	15,24	15,10 %
H	2,22	2,40 „
P	9,84	9,66 „

Dichlorbromacetamidphosphorigsäurediäthylester,
 $CCl_2Br.CO.NH.PO(OC_2H_5)_2$,

erhält man in gleicher Weise mit Äthylalkohol. Kristalle aus Wasser vom Schmelzpunkt 76° — 77° . Der Körper ist in Äther, Benzol, Chloroform, Methyl- und Äthylalkohol sehr leicht löslich, weniger in Ligroin und noch weniger in kaltem, sehr leicht dagegen in heißem Wasser. In verdünnten Alkalien löst er sich sehr leicht; Säuren fällen ihn unverändert wieder aus.

0,1120 g Substanz gaben 0,0854 g CO_2 und 0,0346 g H_2O .
 0,1321 g Substanz gaben 0,0455 g $Mg_2P_2O_7$.

	Berechnet für $C_6H_{11}O_4NCl_2BrP$:	Gefunden:
C	20,99	20,80 %
H	3,21	3,43 „
P	9,04	9,58 „

VIII. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf
 Dichlornitroacetamid.¹⁾

Dichlornitroacetimidchloridphosphorigsäure-
 dichlorid, $CCl_2(NO_2).CCl:N.POCl_2$.

Äquimolekulare Mengen Dichlornitroacetamid und Phosphorpentachlorid werden, vor Luftfeuchtigkeit völlig geschützt, bei etwa 60° Badtemperatur zur Reaktion gebracht. Nach Beendigung der Salzsäureentwicklung wird rasch in Ligroin vom Siedep. 60° — 80° aufgenommen (auf 1,8 g Amid etwa 50 ccm), von wenig Ungelöstem rasch in eine Schale filtriert und die Lösung im Schwimmexsikkator eingedunstet. Es hinterbleiben weiße Kristalle, die leicht in Äther, Ligroin und Alkohol, schwer in kaltem und leicht in heißem Benzol löslich sind. Bei 55° — 60° beginnen sie zu schmelzen.

0,2325 g Substanz gaben 0,0672 g CO_2 und 0,0020 g H_2O .
 0,1868 g Substanz gaben 0,4282 g $AgCl$.

¹⁾ Steinkopf, Ber. 41, 3590 (1908).

	Berechnet für $C_2O_3N_2Cl_5P$:	Gefunden:
C	7,78	7,88 %
H	—	0,09 „
Cl	57,53	57,70 „

Dichlornitroacetamidphosphorigsäuredichlorid,
 $CCl_2(NO_2).CO.NH.POCl_2$,

entsteht, wenn man die Ligroinlösung von Dichlornitroacetimidchloridphosphorigsäuredichlorid an der Luft verdunsten läßt. Durch Umkristallisieren aus Benzol wird es in Kristallen vom Schmelzpunkt 165° (unter Zersetzung) erhalten.

- 0,1955 g Substanz gaben 0,0601 g CO_2 und 0,0082 g H_2O .
- 0,1355 g Substanz gaben 11,2 ccm N bei $18,5^\circ$ und 769 mm.
- 0,1358 g Substanz gaben 0,2668 g AgCl und 0,0510 g $Mg_2P_2O_7$.

	Berechnet für $C_2HO_4N_2Cl_4P$:	Gefunden:
C	8,28	8,39 %
H	0,35	0,47 „
N	9,66	9,59 „
Cl	48,97	48,97 „
P	10,69	10,45 „

Der Körper löst sich sehr leicht in Äther, Methyl- und Äthylalkohol, wenig in Chloroform, kaum in Schwefelkohlenstoff und Benzol und ist unlöslich in Ligroin.

Dichlornitroacetamidphosphorigsäurediäthylester,
 $CCl_2(NO_2).CO.NH.PO(OC_2H_5)_2$,

wird analog den anderen Estern aus z. B. 1,45 g Dichlornitroacetamidphosphorigsäuredichlorid und 0,23 g Natrium in absolut-alkoholischer Lösung hergestellt. Das beim Verdunsten im Schwimmexsikkator entstehende zähe Öl wird durch eine Eiskochsalzkältemischung zum Erstarren gebracht, auf Ton gepreßt und aus Ligroin umkristallisiert. Man erhält es in sehr schönen, dünnen, langen Nadeln vom Schmelzpunkt = 56° .

- 0,1358 g Substanz gaben 0,1137 g CO_2 und 0,0455 g H_2O .
- 0,0965 g Substanz gaben 0,0895 g AgCl und 0,0340 g $Mg_2P_2O_7$.

	Berechnet für $C_6H_{11}O_6N_2Cl_2P$:	Gefunden:
C	23,30	23,83 %
H	3,56	3,72 „
Cl	22,98	22,95 „
P	10,03	9,80 „

IX. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Dibromnitroacetamid.

Dibromnitroacetimidchloridphosphorigsäuredichlorid, $\text{CBr}_2(\text{NO}_2) \cdot \text{CCl} : \text{N} \cdot \text{POCl}_2$,

wird ganz analog dem Chlorkörper aus äquimolekularen Mengen Dibromnitroacetamid und Phosphorpentachlorid bei 65° — 70° Badtemperatur gewonnen. Weiße Kristalle, die bei etwa 65° zu schmelzen beginnen.

0,1418 g Substanz gaben 0,1389 g AgBr und 0,1501 g AgCl.

Berechnet für $\text{C}_2\text{O}_3\text{N}_2\text{Cl}_3\text{Br}_2\text{P}$:		Gefunden:
Br	40,25	41,70 %
Cl	26,80	26,19 „

Dibromnitroacetamidphosphorigsäuredichlorid, $\text{CBr}_2(\text{NO}_2) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{POCl}_2$,

wird durch Verdunsten der Ligroinlösung des Dibromnitroacetimidchloridphosphorigsäuredichlorids an der Luft gewonnen. Weiße Kristalle, die bei etwa 150° zu sintern beginnen und bei 187° — 188° unter Zersetzung schmelzen.

0,2512 g Substanz gaben 0,0571 g CO_2 und 0,0062 g H_2O .

0,2468 g Substanz gaben 15,1 ccm N bei $16,5^\circ$ und 749 mm.

0,3683 g Substanz gaben 25,0 ccm N bei $21,5^\circ$ und 756 mm.

0,2073 g Substanz gaben 0,2064 g AgBr.

0,2041 g Substanz gaben 0,0578 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Berechnet für $\text{C}_2\text{HO}_4\text{N}_2\text{Cl}_3\text{Br}_2\text{P}$:		Gefunden:
C	6,33	6,20 — %
H	0,27	0,27 — „
N	7,39	7,02 7,66 „
Br	42,21	42,37 — „
P	8,18	7,88 — „

X. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Phenylbromacetamid.

Phenylbromacetimidchloridphosphorigsäuredichlorid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CCl} : \text{N} \cdot \text{POCl}_2$.

Die Konstitution dieses Körpers konnte wie beim Bromacetimidchloridphosphorigsäuredichlorid außer aus der Analyse des Rohproduktes nur aus der Analogie mit den übrigen Körpern erschlossen werden, da es auch hier wegen der Zersetzlichkeit der Derivate nicht möglich war, diese zu fassen.

Bei dem Versuch, durch Luftfeuchtigkeit daraus das entsprechende Amidderivat zu gewinnen, trat lediglich Bildung von Schmierem ein; bei Einwirkung von Methylalkohol zwecks Gewinnung des Esters resultierten anorganische Zersetzungsprodukte.

Äquimolekulare Mengen von Phenylbromacetamid und Phosphorpentachlorid treten schon in der Kälte langsam in Reaktion; durch Erwärmen des Bades auf etwa 70° wird diese beschleunigt. Die Reaktion ist beendet, wenn kein Chlorwasserstoff mehr entweicht. Es hinterbleibt eine klare Flüssigkeit, die in einer Kältemischung nicht erstarrt, in Ligroin unlöslich ist und sich bei der Destillation, auch im luftverdünnten Raume, zersetzt.

0,1184 g Substanz gaben 0,1196 g CO₂ und 0,0222 g H₂O.

0,1258 g Substanz gaben 0,1499 g AgCl, 0,0663 g AgBr und 0,0384 g Mg₃P₂O₇.

	Berechnet für C ₈ H ₆ ONCl ₅ BrP:	Gefunden:
C	27,48	27,55 %
H	1,72	2,08 „
Cl	30,48	29,48 „
Br	22,90	22,43 „
P	8,87	8,49 „

XI. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Diphenylchloracetamid.

Über Diphenylchloracetamid.

Über das Diphenylchloracetamid findet sich in der Literatur nur eine kurze Angabe Bickels¹⁾, daß es aus dem in Äther gelösten Chlorid und gasförmigem Ammoniak entsteht, bei 115° schmilzt und beim Kochen mit Wasser in Benzilsäureamid übergeht. Eine Analyse ist nicht angegeben. Das durch Einleiten von Ammoniak aus dem Chlorid erhaltene Amid habe ich von dem mitgebildeten Chlorammonium durch Behandeln mit kaltem Wasser, in dem es kaum löslich ist, getrennt. Durch Kristallisieren aus Toluol wurde es gereinigt. Es löst sich leicht in Chloroform, weniger in Alkohol, Äther und Benzol und ist unlöslich in Ligroin. Den Schmelzpunkt fand ich zu 111°—113°.

¹⁾ Bickel, Ber. 22, 1539 (1889).

0,1509 g Substanz gaben 0,3811 g CO₂ und 0,0684 g H₂O.

Berechnet für C ₁₄ H ₁₂ ONCl:		Gefunden:
C	68,42	68,89 %
H	4,89	5,04 „.

Diphenylchloracetamidphosphorigsäuredichlorid,
(C₆H₅)₂CCl.CO.NH.POCl₂.

Äquimolekulare Mengen von Diphenylchloracetamid und Phosphorpentachlorid wurden zuerst bei 60°—70°, zum Schluß bei 70°—80° wie bei den früheren Versuchen zur Reaktion gebracht. Es entstand eine klare, gelbe Lösung, die in einer Kältemischung zähflüssig wurde, ohne zu erstarren (Diphenylchloracetimidchloridphosphorigsäuredichlorid, C₆H₅)₂CCl.CCl:N.POCl₂). Diese wurde in Ligroin gelöst, (auf 2,45 g Amid etwa 200 ccm), und durch die in einem Erlenmeyer-Kolben befindliche Lösung ein kräftiger Strom feuchter Luft (sie passierte eine mit Wasser gefüllte Waschflasche) geleitet. Dieser Kunstgriff mußte angewandt werden, da beim Verdunsten der Ligroinlösung an der Luft dem gewünschten Produkte stets eine ziemliche Menge einer nicht entfernbaren Verunreinigung beigemischt war, wahrscheinlich Diphenylglykolsäureamidphosphorigsäuredichlorid. Beim Durchleiten der Luft wurde diese Verunreinigung zwar nicht ganz beseitigt, aber ihre Menge doch wesentlich herabgesetzt. Nach etwa 1½ stündigem Durchleiten vermehrte sich der gebildete, weiße Niederschlag, der bei ruhigem Stehen der Lösung in wunderschönen, salmiakähnlichen Kristallen ausfällt, nicht mehr. Er wurde zweimal aus einer Mischung von Schwefelkohlenstoff und Ligroin umkristallisiert. Schmelzp. 122°—123°.

0,1661 g Substanz gaben 0,2829 g CO₂ und 0,0489 g H₂O.

0,1492 g Substanz gaben 0,1719 g AgCl.

Berechnet für C ₁₄ H ₁₁ O ₂ NCl ₃ P:		Gefunden:
C	46,34	46,44 %
H	3,04	3,27 „
Cl	29,39	28,49 „.

Diphenylchloracetamidphosphorigsäuredimethylester, (C₆H₅)₂CCl.CO.NH.PO(OCH₃)₂.

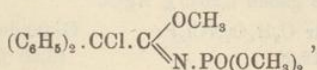
Zu Diphenylchloracetimidchloridphosphorigsäuredichlorid, hergestellt aus 2,45 g Diphenylchloracetamid und 2,1 g Phos-

phorpentachlorid, werden langsam unter Kühlung mit Eiswasser 5 ccm absoluter Methylalkohol gegeben. Nach $\frac{1}{2}$ -stündigem Stehen wird der Alkohol im Schwimmexsikkator abgedunstet, der Rückstand mit absolutem Äther verrieben, der entstehende, feste Körper auf Ton gepreßt und durch Lösen in kaltem Chloroform, Filtrieren und Ausfällen mit Ligroin gereinigt. Weiße Kriställchen vom Schmelzp. 104° — 106° .

0,1298 g Substanz gaben 0,2571 g CO_2 und 0,0598 g H_2O .
 0,1443 g Substanz gaben 0,0586 g AgCl und 0,0446 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{NCIP}$:		Gefunden:
C	54,31	54,00 %
H	4,81	5,09 „
Cl	10,04	10,05 „
P	8,77	8,59 „

Danach ist der Körper nicht der erwartete Diphenylchloracetimidomethylätherphosphorigsäuredimethylester,



sondern Diphenylchloracetamid-phosphorigsäuredimethylester. Der Körper ist sehr leicht löslich in Chloroform, wenig löslich in Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Wasser, Äther und Ligroin. In den übrigen organischen Solvenzien ist er leicht löslich. In verdünnten Alkalien löst er sich leicht; Säuren fällen ihn wieder aus.

XII. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf α -Dichlorpropionamid.

α -Dichlorpropionsäureimidchloridphosphorigsäuredichlorid, $\text{CH}_3 \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CCl} : \text{N} \cdot \text{POCl}_2$.

Äquimolekulare Mengen α -Dichlorpropionamid und Phosphorpentachlorid werden bei Feuchtigkeitsabschluß bei 85° — 95° zur Reaktion gebracht. Nach dem Aufhören der Salzsäureentwicklung ist eine gelbe Flüssigkeit entstanden, die beim Erkalten zu schönen, weißen Kristallen erstarrt. Sie wurden in Petroläther gelöst, vom Ungelösten filtriert und das Filtrat im Schwimmexsikkator eingedunstet. Dabei resultieren weiße Nadeln, die bei etwa 80° schmelzen. Sie sind leicht löslich

in Äther, Benzol und Chloroform; an der Luft sind sie relativ beständig.

0,1065 g Substanz gaben 0,2736 g AgCl.

Berechnet für $C_3H_3ONCl_5P$:		Gefunden:
Cl	63,96	63,54 %.

α -Dichlorpropionamidphosphorigsäuredichlorid,
 $CH_3.CCl_2.CO.NH.POCl_2$,

wird gewonnen durch Lösen von α -Dichlorpropionsäureimidchloridphosphorigsäuredichlorid in Ligroin und Verdunsten der filtrierten Lösung an der Luft. Der entstehende Körper wird auf Ton gepreßt und aus Benzol umkristallisiert. Schneeweiße Nadelchen, die nach vorangehendem Sintern bei 127° — 128° schmelzen.

0,1219 g Substanz gaben 0,0608 g CO_2 und 0,0196 g H_2O .

0,1197 g Substanz gaben 0,2645 g AgCl.

Berechnet für $C_3H_4O_2NCl_5P$:		Gefunden:
C	13,90	13,60 %
H	1,55	1,79 „
N	54,83	54,67 „.

Der Körper ist sehr leicht löslich in Chloroform, Essigester und Aceton, leicht löslich in Äther und Tetrachlorkohlenstoff, weniger löslich in Schwefelkohlenstoff, Ligroin und kaltem Benzol, kaum löslich in Wasser. —

Außer diesen halogenierten Säureamiden wurden auch einige nitrierte Amide, wie Nitroacetamid und Nitromalonamid, der Einwirkung von Phosphorpentachlorid unterworfen. Reaktion trat auch hier ein, aber die entstehenden, phosphorhaltigen Produkte waren so labil, daß eine Reinigung bisher nicht möglich war. Aus den Analysen der Rohprodukte aber können bestimmte Schlüsse in keiner Weise gezogen werden.