

Trägt man reines Benzamid in absoluten Alkohol, der mit gut getrockneter salpetriger Säure nahezu gesättigt ist, ein, so reagiren dieselben äusserst träge unter gelinder Gasentwicklung. Erhitzt man aber die Mischung im zugeschmolzenen Rohr auf ca.  $120^{\circ}$  C., so ist die Reaction nach kurzer Zeit vollendet. Beim Oeffnen des Rohrs entweichen Ströme von Stickstoff und der Röhreninhalt bildet eine klare, etwas gebräunte Flüssigkeit. Giesst man dieselbe in Wasser, so scheidet sich in reichlicher Menge ein Oel von dem angenehmen Geruche des Benzoëthers ab, welches gewaschen, getrocknet und destillirt wird. Man erhält so ein wasserhelles, farbloses Liquidum von starkem Lichtbrechungsvermögen, welches bei  $209-210^{\circ}$  C. siedet und alle Eigenschaften des benzoësauren Aethyls besitzt. Kalt gehaltene Salpeterschwefelsäure führte dasselbe mit Leichtigkeit in Nitrobenzoëther über, den wir aus Alkohol in den bekannten, stark glänzenden durchsichtigen Blättern erhielten, die bei  $40,5^{\circ}$  C. schmolzen.

Es entsteht somit bei Einwirkung von Salpétrigäther auf Benzamid neben Stickstoff Benzoëther und die Reaction wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2 + \text{NO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5 = \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5.$$

Während also die  $\text{NH}_2$  Gruppe im Anilin und im Benzamid durch Salpétrigsäurehydrat in ganz gleicher Weise verändert, nämlich durch OH ersetzt wird, zeigt sie ein durchaus verschiedenes Verhalten gegen Salpétrigsäureäther, je nachdem sie an  $\text{C}_6\text{H}_5$  oder an  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO}$  gebunden ist.

Interessant erscheint die Anstellung des entsprechenden Versuches beim Pikramid, da dies einerseits ein trinitrirtes Anilin ist, während es andererseits die Eigenschaften eines Säureamids zeigt. Wir sind mit der Anstellung dieses Versuches beschäftigt.

Stuttgart, I. chem. Laboratorium des Polytechnicums, Dec. 1871.

### 281. Victor Meyer und L. Dulk: Ueber Chloral.

(Eingegangen am 11. Decbr.)

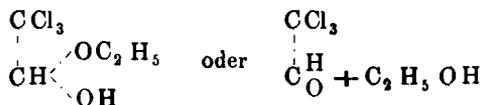
Der Eine von uns\*) hat vor längerer Zeit die Einwirkung des Chloracethyls auf Chloralhydrat untersucht, um Material zur Entscheidung der Frage zu gewinnen, ob das Chloralhydrat ein 2 atomiger Alkohol von der Formel  $\text{CCl}_3 - \text{CH} \begin{cases} \text{OH} \\ \text{OH} \end{cases}$  also Trichloräthylidenglycol, oder eine Krystallwasserbindung des Chlorals,  $\text{CCl}_3 - \text{COH} + \text{H}_2\text{O}$

\*) Diese Berichte III. S. 445.

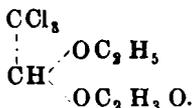
sei. Dieser Versuch führte nicht zu dem erwarteten Ziel; es entstand nicht, wie man annehmen konnte, ein Diacetylchloralhydrat,



sondern das Chloracetyl wirkte zunächst wasserentziehend, indem es das Chloralhydrat in Chloral umwandelte, und letzteres vereinigte sich mit einem zweiten Molekül Chloracetyl direkt zu Tetrachloressigäther:  $\text{CCl}_3 - \text{CHCl} - \text{O} - \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ . Der Gedanke lag nahe, den entsprechenden Versuch beim Chloralalkoholat auszuführen; da die Abspaltung von Alkohol jedenfalls weniger leicht stattfindet, wie die von Wasser, so konnte hier eine bestimmtere Antwort auf die Frage erwartet werden: Besitzt das Alkoholat die Formel:

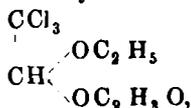


Im ersteren Falle war, da eine Ablösung eines Moleküls Alkohol aus einer derartigen Verbindung durch die Einwirkung des Chloracetyls nicht wahrscheinlich ist, die Bildung eines acetylierten Chloralalkoholats,

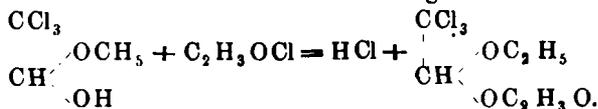


zu erwarten, während im zweiten Falle Chloral und Alkohol gesondert wirken mussten, so dass Essigäther und das oben erwähnte Chloracetyl-Chloral (Tetrachloressigäther) hätten entstehen müssen. Der Versuch hat im Sinne der ersten Formel entschieden.

Einwirkung von Chloracetyl auf Chloralalkoholat. Uebergießt man reines getrocknetes Chloralalkoholat mit Chloracetyl, so findet schon in der Kälte Einwirkung statt. Durch Erwärmen im Wasserbade am aufsteigenden Kühler vollendet man die Reaction, welche unter reichlicher Salzsäureentwicklung vor sich geht. Man giesst darauf die erkaltete Flüssigkeit in Wasser, wäscht sie mehrmals mit Wasser, trocknet über Chlorcalcium und rectificirt. Es gelingt so leicht, ein constant siedendes Product zu erhalten. Dasselbe erwies sich als das erwartete acetylierte Chloralalkoholat,

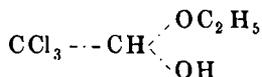


die Reaction verlief demnach nach der Gleichung:

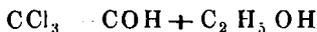


Das Acetylchloralalkoholat bildet ein farbloses, wasserhelles Oel von angenehmem Geruche, welcher dem des Chloracetyl-Chlorals ähnlich ist. Es siedet constant und unzersetzt bei  $198^{\circ}\text{C}$ . (uncorrigirt). Sein specifisches Gewicht ist 1,327 bei  $11^{\circ}\text{C}$ . (bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur). Chlorbestimmung und Verbrennung ergeben die für die Formel  $\text{C}_6\text{Cl}_3\text{H}_9\text{O}_3$  berechneten Zahlen. Der Körper ist sehr beständig und wird selbst beim Kochen mit concentrirter Kalilauge nicht merklich angegriffen.

Der beschriebene Versuch beweist in unzweideutiger Weise die obige Constitutionsformel des Chloralalkoholats und fordert zu erneuter Untersuchung des Chloralhydrats, das sich gegen Chloracetyl so durchaus anders verhält, auf, um zu entscheiden, ob bei der vollständigen Analogie, die dasselbe in Bildungsweise und Eigenschaften mit dem Alkoholat zeigt, auch die Constitution eine entsprechende oder verschiedene sei. Das Resultat des obigen Versuchs steht in vollkommener Uebereinstimmung mit der interessanten Beobachtung Henry's\*) über die Einwirkung des Fünffachchlorphosphors auf Chloralalkoholat. Henry erhielt hierbei die Verbindung  $\text{CCl}_3 \text{---} \text{CHCl} \text{---} \text{OC}_2\text{H}_5$ , deren Bildung sich unter der Annahme der Formel



für das Alkoholat direkt ergiebt, während sie sich bei Annahme der Formel



nur schwierig erklären liesse.

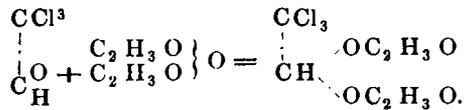
Das Robprodukt der Einwirkung von Chloracetyl auf Chloralalkoholat ist keineswegs reines Acetylchloralalkoholat; die Flüssigkeit beginnt vielmehr schon unter  $100^{\circ}$  zu sieden und das Thermometer steigt, ohne an irgend einer Stelle constant zu werden bis ca.  $130^{\circ}$ , sodann steigt es rapide und zeigt alsbald den Siedepunkt der reinen Substanz, welche schon nach 2- bis 3maligem Rectificiren constant bei  $198^{\circ}$  siedet. Wir haben uns vergeblich bemüht, aus dem unter  $130^{\circ}$  siedenden Antheile der Flüssigkeit eine reine Verbindung zu erhalten; trotz sehr oft wiederholtem Fractioniren zeigte sich nirgends ein constanter Siedepunkt; es schien uns endlich zwischen  $100$  und  $105^{\circ}$  das Thermometer am langsamsten zu steigen, wir fingen daher das bei dieser Temperatur übergehende für sich auf. Dasselbe löste sich zum Theil in Wasser und schien Chloral zu enthalten. Wir wuschen es daher anhaltend mit Wasser, trockneten über Chlorcalcium und analysirten es. Es wurden indessen keine für irgend eine wahrscheinliche Formel passenden Zahlen erhalten. (Gefunden: C: 30,48 %, H: 5,45 %, Cl: 40,94 %) Wir standen daher vor-

\*) Diese Berichte IV. S. 101 und S. 435.

lufig von der Untersuchung dieses augenscheinlich als Nebenprodukt, wenn auch in nicht unerheblicher Menge, auftretenden Gemisches von durch Fractioniren nicht trennbaren Substanzen ab und begnigten uns mit der Untersuchung des Hauptproduktes, deren Ergebnisse oben mitgetheilt sind.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Chloral. Nachdem uns die Darstellung des Acetyl-Aethylchloralhydrats gelungen war, war es in hohem Grade wahrscheinlich, dass auch das Diacetyl-

chloralhydrat,  $\text{CCl}_3 \text{---} \text{CH} \begin{matrix} \cdot \text{OC}_2 \text{H}_3 \text{O} \\ \cdot \text{OC}_2 \text{H}_3 \text{O} \end{matrix}$ , dessen Darstellung, wie früher angegeben\*), durch Behandlung von Chloralhydrat mit Chloracetyl nicht gelingt, existiren müsse. Wir haben daher nach einem andern Wege zur Darstellung einer derartigen Substanz gesucht und dies ist uns vollständig gelungen, indem wir die Einwirkung des Essigsureanhydrids auf wasserfreies Chloral untersuchten. Mischt man diese beiden Verbindungen im Verhaltmisse ihrer Molekulargewichte, so findet weder in der Kälte noch bei gelindem Erwärmen irgend welche Reaction statt. Erhitzt man die Mischung indessen einige Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf  $150^\circ \text{C}$ ., so findet Vereinigung statt, nach der Gleichung:



Die Reaction verläuft ohne Bildung von Nebenprodukten.

Der Röhreninhalt, welcher sich bei der Digestion hellgelb färbt (bei stärkerem Erhitzen, bis  $170^\circ$ , tritt Schwärzung ein), wird der fraktionirten Destillation unterworfen, wobei zuerst etwas unverbundenes Chloral und Essigsäureanhydrid übergehen, bald aber steigt der Siedepunkt über  $200^\circ$  und nach einigen Rectificationen siedet das Produkt constant. Die so erhaltene Substanz ist das erwartete Diacetylchloralhydrat,  $\text{CCl}_3 \text{---} \text{CH} \begin{matrix} \cdot \text{OC}_2 \text{H}_3 \text{O} \\ \cdot \text{OC}_2 \text{H}_3 \text{O} \end{matrix}$ . Seine Zusammensetzung stimmt genau mit der Formel  $\text{C}_6 \text{Cl}_3 \text{H}_7 \text{O}_4$  überein. Diese Verbindung bildet wie die vorige ein wasserhelles, mit Wasser nicht mischbares Oel, welches unzersetzt bei  $221 \text{---} 222^\circ \text{C}$ . (uncorrigirt) siedet. Das spezifische Gewicht desselben ist 1,422 bei  $11^\circ \text{C}$ . (bez. auf Wasser von gleicher Temperatur). Sein Geruch ist dem der früher beschriebenen Verbindungen ähnlich, doch weniger angenehm. Kalilauge ist in der Kälte ohne Einwirkung, beim Kochen jedoch tritt sogleich der Geruch des Chloroforms auf.

\*) V. Meyer, l. c.

Die Bildung dieses Diacetyl-Trichloräthylidenglycols erfolgt in ganz entsprechender Art, wie die der analogen chlorfreien Verbindung. Bekanntlich erhielt Geuther\*) das Diacetyläthylidenglycol,



durch Erhitzen von Essigsäureanhydrid und Aldehyd auf 180°.

Die vorstehend mitgetheilten Thatsachen sind die ersten Ergebnisse einer eingehenden Untersuchung über das Chloral und seine Derivate, über welche wir der Gesellschaft bald Weiteres mittheilen zu können hoffen. Wir wollen hier noch erwähnen, dass Eisessig und Chloral beim Mischen unter lebhafter Erwärmung aufeinander wirken und eine Flüssigkeit liefern, die bei langsamem Verdunsten schöne Krystalle absetzt. Sehr interessant ist das Verhalten des Chlorals gegen Trimethylamin. Bringt man Chloral (durch Destillation über Zinkoxyd vollständig von Salzsäure befreit) in einer Kältemischung zu wasserfreiem Trimethylamin, so vereinigen sie sich unter Zischen zu einer blendend weissen Krystallmasse, die in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich ist und daraus in prachtvollen, grossen, glänzenden Prismen erhalten wird, welche bei 46—48° schmelzen. (Wir beabsichtigen die Einwirkung des Trimethylamins auch auf andere Aldehyde zu untersuchen.) Die Dämpfe von Chloral und von Trimethylamin bilden mit einander dicke, weisse Nebel, wie Salzsäure und Ammoniak. — Mit der Untersuchung der so entstehenden Körper sind wir gegenwärtig beschäftigt.

Stuttgart, I. chem. Laboratorium des Polytechnicums, Dec. 1871.

## 282. Hugo Schiff: Ueber Gerbsäure und einige Derivate derselben.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Im Verfolg meiner frülher mitgetheilten Versuche über Umwandlung der Gallussäure in Gerbsäure (diese Berichte IV, S. 231) habe ich die bereits von Löwe beobachtete Einwirkung der Arsensäure auf Gallussäure einer genaueren Prüfung unterzogen. Selbst verdünnte wässrige oder weingeistige Lösungen von Gallussäure werden durch Kochen mit Arsensäure in Gerbsäure umgewandelt, ohne dass dabei die Arsensäure verändert wurde. Eine kleine Menge Arsensäure verwandelt eine verhältnissmässig grosse Menge von Gallussäure. Ellagsäure bildet sich hierbei selbst in concentrirteren Lösungen nicht; sie bildet sich erst beim Erhitzen der trocknen Substanzen auf 120—160° und die Arsensäure wird dabei zu arseniger Säure reducirt.

\*) Ann. Ch. Ph. 106, S. 249.