

### 68. O. Wallach: Ueber die Einwirkung einiger Amidverbindungen auf Chloral.

(Mittheilung aus dem Laborat. des Prof. Wichelhaus; vorgetrag. vom Verf.)

Schon vor längerer Zeit habe ich der Gesellschaft eine kurze Mittheilung über die Einwirkung einiger Amidverbindungen auf Chloral vorgelegt.<sup>\*)</sup> Obgleich diese Arbeit noch zu keinem vollständigen Abschluss gelangt ist, will ich doch einige meiner bisher gewonnenen Resultate schon heute mittheilen.

#### Einwirkung von Anilin auf Chloral.

Zu dem Produkt der Einwirkung von Chloral auf Anilin setzt man zweckmässig vor dem Erkalten der Masse eine geringe Menge Alkohol. Man erhält dann nach dem Erkalten sogleich schöne Krystalle; ohne diesen Zusatz bleibt die Masse oft lange in einem halb festem, halb kleberig-flüssigem Zustand, der die Reinigung erschwert. Der neu entstandene Körper krystallisirt aus Alkohol in Drusen von wetzsteinförmigen Krystallen, aus Aether-Alkohol in prachtvollen Prismen. Die Krystalle sind gelblich gefärbt und eine schwache Färbung haftet hartnäckig auch bei wiederholtem Umkrystallisiren an.

Die Constitution des Körpers entspricht dem von Hrn. Schiff dargestellten Aethylidendiphenylamin, die Analyse ergab:

Berechnet.	Gefunden.				
C 53.25	—	52.9	53.87	53.26	52.99
H 4.12	4.45	4.82	4.69	4.62	4.45
N 8.87	8.82				
Cl 33.76	33.82	34.24.			

Die Reaction verläuft mithin nach der Gleichung:



Das Trichloräthylidendiphenylamin schmilzt bei 100—101°, zersetzt sich aber schon durch längeres Erwärmen bei dieser Temperatur unter Bräunung; bis gegen 150° erhitzt, schwärzt es sich und wird vollständig zersetzt; bei schnellem Erhitzen findet die Zersetzung unter Abspaltung stark aufgeblähter Kohle statt; dasselbe tritt beim Destilliren ein. Es ist unlöslich in Wasser und zersetzt sich beim Kochen damit unter penetrantem, an Cyanphenyl erinnerndem Geruch; dasselbe findet beim Kochen mit Alkohol statt.

Höchst unbeständig ist der Körper gegen Säuren. Löst man ihn in Salzsäure und setzt Platinchlorid hinzu, so fällt ein Platinsalz aus, dessen Analyse die Zusammensetzung des Anilinplatinsalziats erweist.

<sup>\*)</sup> Diese Berichte, Jahrg. IV., S. 668.

Für  $2(\text{C}_6\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HCl})\text{PtCl}_4$

Berechnet.	Gefunden.	
32.99	32.81	32.61.

Ich habe dies Platinsalz bei der ersten Beobachtung (diese Berichte, Jahrg. IV., S. 668) nicht als Anilinsalz erkannt und darum der Verbindung einen basischen Character zugeschrieben, der ihr nicht zukommt, weil ich das Salz in grossen, breiten Krystallplatten erhalten hatte, während die Lehrbücher für den Platinsalmiak des Anilins „feine, nadelförmige“ Krystalle angeben.

Mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt, schwärzt sich das Amin,  $\text{SO}_2$  entweicht und Chloral destillirt über. Bemerkenswerth ist sein Zerfallen mit trocknen Säuren. Etwa 20 Gramma der Substanz wurden in Benzol gelöst, das über Natrium getrocknet war und in die Lösung gasförmige Salzsäure geleitet. Sofort scheiden sich grosse Mengen salzsauren Anilins aus. Destillirt man nun das Benzol ab, so bleibt im Rückstand ein helles, schweres, in Wasser und Säuren unlösliches Oel (etwa 2 CC.), das über Chlorcalcium zäh und fest wurde; da es sich beim Destilliren zersetzt, habe ich es leider noch in keine der Analyse zugängliche Form bringen können.

Mit wässrigen Alkalien zersetzt sich das Trichloräthylidendiphenylamin langsam und es findet dabei keine merkliche Chloroformabspaltung statt. Mit alkoholischem Kali tritt augenblickliche Zersetzung unter unerträglichem Isonitrilgeruch ein. Vielleicht findet dabei zunächst ein Zerfallen in Chloroform und Anilin statt, es entspräche jene Zersetzung dann ganz der, welche von A. W. Hofmann bei Einwirkung von Aminen auf Chloroform in Gegenwart von alkoholischen Alkalien beobachtet ist.\*)

#### Einwirkung von Toluidin auf Chloral.

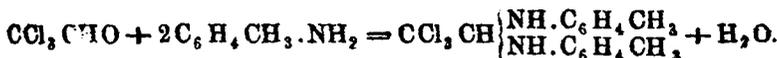
Das krystallisirte Toluidin verhält sich dem Anilin analog; es löst sich in Chloral unter Wärmeentwicklung auf. Die erstarrte Masse krystallisirt aus Aether in schönen, durchsichtigen, säulenförmigen Krystallen.

Der Körper hat weniger Neigung sich gelb zu färben, als der vorige, ist aber gegen Wärmezufuhr ziemlich empfindlich. Bei der Destillation zersetzt er sich, sein Schmelzpunkt liegt bei  $114 - 115^\circ$ , aber schon bei längerem Erwärmen auf  $100^\circ$  tritt Zersetzung und theilweise Schmelzung ein. Dies mag der Grund sein, weshalb der Kohlenstoffgehalt der, wenn auch nur kurze Zeit, bei  $100^\circ$  getrockneten Krystalle zu niedrig gefunden wurde. Die Analyse ergab:

\*) Diese Berichte, Jahrg. III., S. 769.

Berechnet.		Gefunden.	
C	55.9	54.77	55.14
H	4.95	5.31	5.21
N	8.15	8.12	
Cl	31.00	30.97	30.92
<hr/>			
100.00			

Danach ist der Körper homolog mit dem Trichloräthylidendiphenylamin und man kann ihn als Trichloräthylidenditoluylamin bezeichnen. Seine Entstehung erklärt sich nach der Gleichung:



Bei Darstellung der eben beschriebenen Verbindung wurde meine Aufmerksamkeit auf eine andere gleichzeitig entstehende gelenkt. Um das Trichloräthylidenditoluylamin von vornherein in Krystallen zu erhalten, verfuhr ich mehrere Mal so, dass ich zu dem Rohprodukt, noch vor dem Erkalten, ein wenig Alkohol hinzufügte; dann schieden sich, namentlich aus der Mutterlauge, grosse, durchsichtige Krystalltafeln von seltener Schönheit ab.

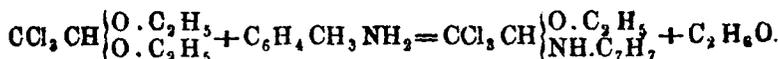
Bildungsweise und Analyse machen für diesen Körper die Formel



mehr als wahrscheinlich.

Berechnet.		Gefunden.		
C	46.72	46.85	46.23	46.78
H	4.96	—	5.25	5.13
N	4.96			
Cl	37.70	37.71	37.61	
O	5.66			
<hr/>				
100.00.				

Die Verbindung könnte also als Trichloräthylidenäthoxytoluylamin angesehen werden. Will man sie zu anderen, bekannten Körpern in Beziehung setzen, so kann man sie entweder als Trichloraldehydammoniak betrachten, in welchem 1 Wasserstoffatom des Hydroxyls durch einen Aethylrest, ein Wasserstoffatom des Ammoniaks durch einen Toluylrest ersetzt ist, oder als Trichloracetal, in welchem ein  $\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$  gegen  $\text{NH}\cdot\text{C}_7\text{H}_7$  ausgetauscht wurde. Ich will demnächst versuchen, ob man zu einem Körper von der angegebenen Constitution nicht auch vom Acetal oder Trichloracetal ausgehend, durch folgende Umsetzung gelangen kann:



Der in Rede stehende Körper ist äusserst löslich in Aether und Alkohol und kann durch seine grössere Löslichkeit von dem gleichzeitig entstehenden getrennt werden. Seine Krystallisationsfähigkeit ist selten gross. Am schönsten krystallisirt er aus Aether, dem eine geringe Menge Alkohol hinzugefügt ist, und aus diesem Lösungsmittel können unschwer dicke, zollgrosse Individuen erhalten werden.

Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 76—77°. Einmal geschmolzen, erstarrt sie freiwillig schwer und erst nach längerer Zeit, doch kann sie durch Eintragen eines andern Krystalls, oder durch starkes Reiben mit einem Glasstabe augenblicklich wieder zum Erstarren gebracht werden. Die Krystalle sowohl als die schon einmal geschmolzene Masse sind hart und glasartig spröde.

Der Körper ist beständiger und neigt weit weniger zu Gelbfärbung und Zersetzung als die bisher beschriebenen Verbindungen. Aber auch er lässt sich ohne Zersetzung nicht destilliren. In Wasser ist er unlöslich und zersetzt sich beim Kochen damit allmählig unter Entwicklung eines unangenehmen Geruchs; der nicht zersetzte Theil krystallisirt auch noch unter Wasser gut.

Gegen wässrige Alkalien ist die Verbindung in der Kälte ziemlich beständig. Wässrige Säuren spalten das entsprechende Toluidinsalz ab, (identificirt durch die Platinverbindung).

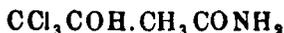
Ich hatte gehofft, durch Einwirkung von Toluidin auf schmelzendes Chloralalkoholat die Verbindung allein zu erhalten, doch bildet sich auch in diesem Falle das Trichloräthylidenditoluylamin. Letzteres scheint sich jedoch durch Kochen mit Alkohol in jenes überführen zu lassen. Ich suche die Bedingungen, unter denen sich die Aethoxylverbindung am sichersten bildet, festzustellen: man wird dann unzweifelhaft die grosse Menge der möglichen Homologen leicht darstellen können, die ein anderes Alkoholradical oder ein anderes Amidoderivat enthalten.

Nach den mit den Amidn der aromatischen Reihe gewonnenen Resultaten, schien es wünschenswerth, auch einige Amide der Fettreihe und der Säuren in Bezug auf ihr Verhalten gegen Chloral zu untersuchen. Es liegen über diesen Gegenstand schon kurze Angaben von O. Jacobsen vor (Ann. 157, 245), welche das Produkt dieser Einwirkung als blosse Anlagerungen hinstellen. Da dies immerhin als Abweichung von den mitgetheilten Resultaten erschien, habe ich einige der angestellten Versuche geglaubt wiederholen zu sollen.

Was aus meinen Beobachtungen etwa neben dem Bekannten hervorzuheben wäre, ist folgendes:

**Acetamid-Chloral.** Entsteht unter lebhafter Wärmeentwicklung sowohl bei Einwirkung von Acetamid auf Chloral als auch beim Eintragen von Acetamid in schmelzendes Chloralhydrat.

Die Analysen ergaben unzweifelhaft die Formel



als die richtige.

	Berechnet.	Gefunden.	
C	23.24	23.36	23.33
H	2.91	3.29	3.45
Cl	51.57	51.98	

Am schönsten krystallisirt die Verbindung aus Alkohol-Aether, in dem sie namentlich beim Erwärmen löslich ist.

Die Krystalle schmelzen bei 156—157° unter Aufschäumen; bei 100° lässt sich die Verbindung ohne jede Zersetzung trocknen. Bei der Destillation geht erst Chloral, dann Acetamid über, der Rest schwärzt sich und zerfällt vollständig.

Mit wässrigen Alkalien habe ich ebenfalls Chloroformabspaltung beobachtet, über die Einwirkung verdünnter Säuren weichen meine Beobachtungen ab. Wird die Verbindung mit verdünnten Säuren unter Zusatz von Alkohol nur schwach erwärmt, so tritt alsbald ein starker Geruch nach Essigäther auf, ein Beweis, dass der Körper in wässriger, saurer Lösung auch nicht besteht; hingegen bleibt er beim Einleiten von Salzsäuregas in seine ätherische Lösung unverändert.

Mit concentrirtem alkoholischem Kali tritt eine heftige Reaction ein und es bildet sich ein übelriechender Körper. In Betreff des Benzamid-Chloral sind meine Resultate entsprechend, nur dass ich bei ihm eine grössere Beständigkeit gegen Säuren fand. Den Schmelzpunkt beobachtete ich bei 150—151°.

Chlorbestimmung:

	Berechnet.	Gefunden.
Cl	39.7	39.7

Da die von mir gewonnenen Resultate im wesentlichen die schon gemachten Beobachtungen bestätigen, scheint mithin bewiesen zu sein, dass die Säureamide eben nicht fähig sind, unter gewöhnlichen Bedingungen Umsetzungen mit dem Chloral zu geben, die den oben besprochenen analog sind.

Dasselbe gilt von der Einwirkung des Chlorals auf Diamine. Hr. Prof. Hofmann hat die Einwirkung von Aethyldiamin auf Chloral in dieser Richtung untersucht (cf. S. 247) und die Beobachtungen von Hrn. Jacobsen über Harnstoff und Chloral gaben in dieser Beziehung auch ein negatives Resultat; diese letzteren Beobachtungen habe ich ebenfalls durch eigene Versuche bestätigt.

Augenblicklich bin ich noch mit der Untersuchung des Produkts der Einwirkung von Ammoniak auf Chloralalkoholat beschäftigt.

Da jedoch die Einwirkung von Ammoniak auf Chloral schon von

Personne (Zeitschr. f. Chem. 1870. 608) studirt ist, werde ich diese Untersuchung nur verfolgen, wenn sie wesentlich neue Resultate ergibt.

#### Entstehung von Trichloressigsäure aus Chloral.

Salpetrige Säure löst sich reichlich in Chloral auf. Hat die Flüssigkeit eine grüne Farbe angenommen, so schliesst man sie in eine starke Röhre ein und erwärmt sie etwa 1 Stunde lang im Wasserbade. Die salpetrige Säure wird dabei völlig reducirt und in der Röhre findet sich ein sehr starker Druck. War die Menge der eingeleiteten salpetrigen Säure genügend, so erstarrt die Masse meist schon beim Öffnen des Rohrs oder nachdem man durch Erwärmen noch gelöstes Gas ausgetrieben hat und die meist gelb gefärbte Flüssigkeit fast farblos geworden ist. Dabei macht sich ein die Schleimhäute stark reizender Körper in geringer Menge bemerklich (Chlorpikrin?).

Die noch anhaftende Feuchtigkeit lässt sich von der erstarrten Substanz durch Abtropfen oder schnelles Abpressen zwischen Fliesspapier leicht entfernen und man behält Trichloressigsäure in weissen, schönen, äusserst zerfliesslichen Krystallen rückständig.

Obleich die von Judson \*) und von de Clermont \*\*) neuerdings zur Darstellung von Trichloressigsäure angegebene Methode gute Resultate geben soll, empfiehlt sich die eben angegebene vielleicht doch mehr, wenn es sich darum handelt, schnell kleinere Mengen reiner Säure darzustellen. Bei der Darstellung selbst ist grosse Vorsicht anzuempfehlen, da der in den Röhren erzeugte Druck sehr bedeutend wird. Man darf die Röhren, wenn sie nicht der Gefahr des Explodirens ausgesetzt sein sollen, nicht zu stark beschicken.

Vielleicht lässt sich eine derartige glatte Oxydation mittelst salpetriger Säure auch in anderen Fällen anwenden, z. B. bei der Oxydation anderer Aldehyde, die bisher mit Silberoxyd oder durch den Einfluss des gasförmigen Sauerstoffs bewerkstelligt wird.

Schliesslich will ich noch kurz einer anderen Beobachtung Erwähnung thun, die ich gelegentlich zu verfolgen denke.

Schon vor längerer Zeit habe ich versucht, Cyankalium auf Chloral einwirken zu lassen, um eventuell Chloratome im Chloral durch Cyan zu ersetzen. Da die directe Einwirkung zu stürmisch verlief, habe ich Chloralhydrat in Alkohol gelöst und CNK eingetragen. Nach einiger Zeit vollzieht sich unter Aufkochen der Flüssigkeit eine leb-

\*) Diese Berichte, III. 782.

\*\*) Annal. d. Chem. u. Phar. 161, 127.

hafte Reaction. Man erhält beim Zusatz von Wasser zu der Masse dann zwei Produkte. Nadelförmige Krystalle, die sich aus der wässrigen Lösung nach Verjagung des Alkohols ausscheiden und ein schweres Oel, das zwischen  $150-170^{\circ}$  siedet. Die Fractionen über  $170^{\circ}$  sind nicht destillirbar und spalten beim Erwärmen HCl ab. Die entstandene Flüssigkeit brennt mit grüner Flamme und zersetzt sich mit Kalihydrat nach einiger Zeit, mit alkoholischem Kali augenblicklich, wobei ein deutlicher Geruch nach Essigäther auftritt.

Berlin, den 25. März 1872.

### 67. Al. Watt: Notiz über Dichlorhydrin.

(Aus dem chemischen Institut der Universität Bonn; mitgetheilt von Th. Zincke.)

Nach den Beobachtungen von Hübner und Müller (Annal. Chem. Pharm. 159. 168.) entstehen bei der Darstellung von Dichlorhydrin nach dem Berthelot'schen Verfahren zwei isomere Dichlorhydrine, welche sich annähernd durch fractionirte Destillation trennen lassen. Bei verschiedenen, im hiesigen Laboratorium ausgeführten Darstellungen ist eine derartige Beobachtung nicht gemacht worden, es schien vielmehr das Dichlorhydrin ein einheitliches Produkt zu sein. Um hierüber grössere Sicherheit zu erlangen, hat Herr Watt die Darstellung nochmals wiederholt und dabei eine besondere Sorgfalt den fractionirten Destillationen zugewendet. Die Darstellung geschah in folgender Weise: 1 Kil. Glycerin (1,25 sp. Gew.) und 1 Kil. Essigsäurehydrat wurden gemischt und trockne Salzsäure aus 1440 Grm. Kochsalz eingeleitet; nach 24 Stunden wurde die Mischung auf  $100^{\circ}$  erwärmt, wieder Salzsäure (aus 720 Grm. Kochsalz) eingeleitet, stehen gelassen und schliesslich unter Abkühlen nochmals mit der gleichen Menge Salzsäure behandelt. Die stark rauchende Flüssigkeit wurde in grosse Ballons eingeschlossen und 48 Stunden auf  $100^{\circ}$  erhitzt; beim Oeffnen war kein Druck bemerkbar, die Flüssigkeit rauchte noch schwach. Das Ganze wurde jetzt der fractionirten Destillation unterworfen und nach 6maligem Fractioniren die zwischen  $170$  und  $200^{\circ}$  übergelenden Antheile mit einer Lösung von kohlensaurem Natron geschüttelt, dann mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Diese letztere Operation ist umständlich und zeitraubend und kann wahrscheinlich ohne den geringsten Nachtheil unterbleiben, wenigstens liess sich in den Siedepunkten nach dem Waschen und Trocknen keine Veränderung bemerken. Das trockne Produkt wurde jetzt weiter fractionirt und dabei von 2 und 2 Graden aufgefangen. Bei wiederholtem Destilliren wurden die zwischen  $180$  und  $190^{\circ}$  übergelenden Mengen immer geringer, die zwischen  $173$  und  $175^{\circ}$  destillirende Flüssigkeit