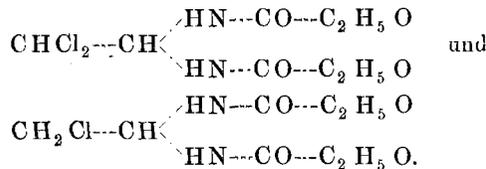


mole erhalten worden sind, ist wohl geeignet, den Verdacht hervorzu-
rufen, dass selbst die mildeste wasserstoffziehende Reaction, die Ein-
wirkung des Jods auf Terpene, die molekulare Anordnung derselben
stört und eine Umlagerung veranlasst, die uns die ursprüngliche
Structur der Terpene zu erkennen verhindert.

**184. C. Bischoff: Ueber die dem Stenhouse'schen Körper ver-
wandten Verbindungen. Urethanabkömmlinge.**

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Bei der Untersuchung der Körper, die durch Einwirkung von
Chlor auf Blausäure in alkoholischer Lösung entstehen, deren einer,
von Stenhouse dargestellt, unter dem Namen des Stenhouse'schen
Körpers bekannt ist, war ich (Ber. V, S. 80) zu einer Gruppe von
Verbindungen gelangt, deren bisher nicht aufgeklärte Constitution ich
dahin zu formuliren versuchte, dass dieselben als Urethanreste an ge-
chlorte oder gebromte Aethylidengruppen gebunden aufzufassen seien.
Spaltungsversuche nach verschiedenster Richtung hin unternommen,
hatten zu diesem Resultate geführt, und es fielen somit dem Sten-
house'schen Körper $C_8 H_{14} Cl_2 N_2 O_4$, wie dem Monochlorkörper
 $C_8 H_{15} Cl N_2 O_4$ die Constitutionsformeln zu:



Die näheren Bedingungen, welche ihre Bildung veranlassten,
waren dieselben, die zu gleichzeitiger Entstehung von gechlorten Ace-
talen und Urethan nöthig waren, nämlich das Zusammentreffen von
Cl, Alkohol und Wasser einerseits und von Chlorcyan, Alkohol und
Wasser andererseits.

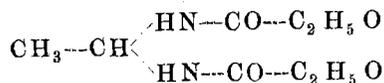
Angesichts der reichen Resultate, welche die Versuche von Baeyer
über die Verbindungen der Aldehyde mit den Phenolen und aromatischen
Kohlenwasserstoffen geliefert haben, lag der Gedanke nahe, auch bei
dem von Stenhouse erhaltenen Körper und den analogen Verbin-
dungen synthetische Versuche anzustellen, die auf Grund der Con-
stitutionserklärung unternommen, einmal deren Richtigkeit, andererseits
auch die damals vergeblich gesuchten analogen Verbindungen anderer
Reihen ergeben mussten. Ich wurde um so mehr in der Aufnahme
dieser Versuche bestärkt, als das Acetal des Formaldehyds¹⁾, das

¹⁾ Diese Ber. VI, S. 221.

Methylal, in den Untersuchungen von Baeyer seine Aldehydgruppe in Reaction treten lässt. In gleicher Weise konnte das gewöhnliche Acetal und somit auch die chlorirten Acetale mit Urethanen zur Bildung des Stenhouse'schen Körpers und seiner Verwandten Veranlassung geben. Schon die ersten Versuche belehrten mich, dass meine Muthmassungen nichts weniger als irrig gewesen. Ich habe durch diese Reaction eine ganze Reihe neuer Verbindungen erhalten. Die Arbeit hätte ich gern erst in abgeschlossenem Zustand der Gesellschaft übergeben; da sich jedoch das Material derselben zu sehr häuft und eine von mir ebenfalls erhaltene Verbindung, das Aethylidenurethan vor kurzem von Nencki ¹⁾ bereits beschrieben worden ist, der freilich von anderen Gesichtspunkten ausgehend zu dem Körper gelangte, so sehe ich mich schon heute, bei ziemlich beschränkter Arbeitszeit, genöthigt, das bisher gewonnene Material der Untersuchung vorzulegen und die Richtung anzudeuten, wie ich sie weiter zu verfolgen gedenke.

Acetal und Urethan.

Den Ausgangspunkt der Untersuchung bildete die Einwirkung des Acetals auf Urethan bei Gegenwart condensirender Agentien. In der Regel wurde starke Salzsäure verwendet, die auch bei der Entstehung des Stenhouse'schen Körpers wirksam gewesen sein musste. Acetal löst Urethan mit Leichtigkeit auf, ohne dabei eine Reaction erkennen zu lassen. Auch bei Zusatz von Salzsäure zeigt sich anfangs keine Einwirkung, ebensowenig bei Zusatz von concentrirter Schwefelsäure. Ueberlässt man jedoch die mit Salzsäure versetzte Lösung einige Zeit, zuweilen selbst einen Tag lang, sich selbst, so ist sie zu einem prachtvollen, weissen Krystallbrei erstarrt, aus feinen Nadeln gebildet, die sich sternförmig gruppiren und ihrer ausserordentlichen Feinheit wegen sich dicht mit einander zu einer seidenglänzenden Masse verfilzen. Der entstandene neue Körper wurde mit Wasser gewaschen, in dem er in der Kälte fast völlig unlöslich ist. Leicht löst er sich dagegen in Alkohol und Aether, aus welchen Lösungen er durch kaltes Wasser ausgefällt werden kann. Lässt man ihn längere Zeit mit Salzsäure bei Luftzutritt in Berührung, so spaltet er sich von selbst wieder unter Essigsäurebildung. Der Schmelzpunkt ist 125°. Eine Analyse desselben liess ihn als das Aethylidenurethan



erkennen, dieselbe Verbindung, welche Nencki durch Einwirkung von Aldehyd auf Urethan erhielt, die auch ich bei weiteren Versuchen,

¹⁾ Diese Ber. VII, S. 158.

durch die Ergebnisse der Untersuchungen über diese Körper bewogen, stets aus Aldehyd dargestellt habe. Die Eigenschaften dieser Verbindung, deren Gewinnung aus dem Stenhouse'schen Körper durch Wiedereinführung des Wasserstoffs an Stelle des Chlors mir früher nicht gelang, sind schon in so eingehender Weise von Nencki beschrieben, dass ich ihnen Nichts weiter hinzuzufügen vermöchte.

Monochloracetal und Urethan.

Bei der Einleitung von Cl in Acetal wurde von Piuner ¹⁾ vorzugsweise Dichloracetal erhalten. Möglich, dass es an einer Veränderung der Bedingungen gelegen habe, besonders daran, dass ich das Chlor einleitete, ohne auf sorgfältige Kühlung zu achten, um die Salzsäure zum Theil durch die Reactionswärme auszutreiben, genug ich erhielt ein stark rauchendes Produkt, das nach dem Waschen mit Wasser und wässriger Kalilösung und Trocknen über Chlorcalcium grösstentheils zwischen 140—170° überging und sich bei weiterer Reinigung als Monochloracetal erwies.

Urethan löst sich ziemlich gut in Monochloracetal auf, schwaches Erwärmen unterstützt die Löslichkeit. Nach Zusatz einer nicht bedeutenden Quantität von sehr concentrirter Salzsäure wurde die Mischung sich selbst überlassen. Nach einer halben Stunde ungefähr begann in der durch Umrühren und Vertheilen der Salzsäure trübe gewordenen Masse die Ausscheidung weisser, zu Sternen vereinigter, äusserst dünner Nadeln. Nach einiger Zeit war die ganze Masse erstarrt zu einem weissen Krystallbrei, der in wenig Alkohol gelöst und mit heissem Wasser versetzt wurde. Zunächst schieden sich Tropfen überschüssigen Chloracetals ab, von denen die milchig werdende Flüssigkeit getrennt wurde; allmählig krystallisirte die gesuchte Verbindung genau so heraus, wie die Erscheinung beim Umkrystallisiren des Stenhouse'schen und Monochlorkörpers von mir beschrieben wurden. Der Körper ward in allen seinen früher angeführten Eigenschaften, auf seine Sublimirbarkeit, sein Verhalten in der Hitze, seine Löslichkeit in concentrirter Schwefelsäure unter Bildung einer gelben Lösung, auf sein Verhalten gegen Alkalien geprüft. Er erwies sich als völlig mit jenem identisch. Der Schmelzpunkt 147° stimmte genau mit der früheren Angabe. Eine Chlorbestimmung bestätigte schliesslich die gewonnene Ueberzeugung über die Natur der Verbindung und die Richtigkeit der Constitution des Stenhouse'schen Körpers.

Auch das Dichloracetal und Bromacetal in gleicher Reaction zu prüfen, schien mir nicht von Werth zu sein. Sie hätten die schon bekannten Verbindungen geliefert, von deren Bildung ich mich aller-

¹⁾ Diese Ber. V, S. 147.

dings auch hier überzeugte. Sie waren um so mehr zu erwarten, als Dichloracetal und Bromacetal schon in den Untersuchungen von Baeyer ¹⁾ sich in ähnlichem Sinne verwertbar zeigten.

Chloral und Urethan.

Chloral löst das Urethan schon bei gewöhnlicher Temperatur auf. Ich wählte deshalb, da mir kein Trichloracetal zur Verfügung stand, dessen Anwendung die trichlorirte Verbindung erwarten liess, das Chloral, da ja doch nur die dreifach chlorirte Aethylidengruppe in Betracht kam. Zu der Auflösung wurde bei einem Versuche concentrirte Schwefelsäure, bei einem anderen concentrirte Salzsäure hinzugefügt und das sich erwärmende Gemisch längere Zeit sich selbst überlassen. Das mit Salzsäure versetzte Produkt war am nächsten Tage erstarrt, indem es sich allmählich verdickt hatte, unter Bildung von trichterartig vertieften Sternen, die niemals besondere Krystallisation zeigten. Die feste Masse war fast unlöslich in Wasser, also so gut wie frei von Chloralhydrat, mit wässriger Salzsäure wurde sie bald starr und bröckelig, zeigte keinen besonderen Hang zu krystallisiren. Sie wurde durch Waschen mit Wasser völlig gereinigt. Das mit Schwefelsäure behandelte Gemisch war schleimig geworden und blieb auf Wasserzusatz als öliges Produkt am Grunde des Glases, erstarrte jedoch darauf allmählich zu einer aus nicht besonders schönen Blättchen und Nadeln gebildeten Krystallmasse von schwach gelblich weisser Färbung. Das durch Salzsäure erhaltene Produkt lieferte aus Aetheralkohol ebenfalls eine blättrig krystallisirte Masse, jedoch nicht gut krystallisirt. Die Analyse ergab:

Gefunden.	Theorie.
N = 6.1	5.9
Cl = 45.7	45.01.

Es hatte sich hier nicht die erwartete Verbindung gebildet, jedoch eine nahe mit ihr verwandte, die analog den Verbindungen des Chlorals mit Säureamidn die Constitution besass:



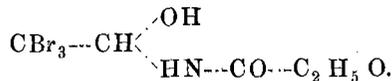
Das Chloralurethan ist in kaltem Wasser unlöslich, in kochendem unter Spaltung in Chloral und Urethan zersetzbar. Alkohol und Aether lösen leicht, und es wird aus concentrirten Lösungen durch Wasser abgeschieden. Der Körper entsteht auch, wenn in geschmolzenes Chloralhydrat Urethan eingetragen und dann Salzsäure oder concentrirte Schwefelsäure zugefügt wird. Auf Platinblech verbrennt er

¹⁾ Diese Ber. VI, S. 223.

mit leuchtender Flamme, mit Alkalien giebt er die Zersetzungsprodukte des Chlorals und Urethans. Bei vorsichtigem Erhitzen in einem Kolben zerlegt er sich schon bei 100° im Wasserdampfbade in seine Componenten. Bei stärkerer Erhitzung destillirt das Chloral als leichter flüchtiger Bestandtheil in den oberen Theil des Kolbens, den unteren Theil überzieht das Urethan mit seinen blättrigen Krystallen, und die mittlere Zone bedeckt eine schleimige Schicht, der regenerirte Körper, der allmählich wieder erstarrt. Die Verbindung besitzt einen schwachen Chloralgeruch. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 103°.

Bromal und Urethan.

Die Bildung des neuen Körpers gleicht völlig der der entsprechenden Chloralverbindung. Bromalhydrat wurde geschmolzen und in berechneter Menge Urethan eingetragen. Nach Zusatz von concentrirter Salzsäure lässt man die Masse erkalten. Sie erstarrt und ist in kaltem Wasser unlöslich geworden, ein Zeichen, dass die Verbindung entstanden sein musste, denn ihre Componenten sind beide leicht löslich. In warmen Alkohol aufgelöst und mit kaltem Wasser ausgefällt, bildet sie einen weissen, pulvrigen Niederschlag, der wie schon die dem Stenhouse'schen Körper entsprechende Bromverbindung sehr geringe Krystallisationsfähigkeit zeigt. Die Spaltung ist dieselbe wie die des Chloralkörpers. Eine Brombestimmung ergab 64.5 pCt. entsprechend der Formel



Die Theorie verlangt 64.8 pCt. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 132°.

Die Ergebnisse bei dem Chloral und Bromal liessen es wünschenswerth erscheinen, auch das Crotonchloral in seinem Verhalten gegen das Urethan zu untersuchen.

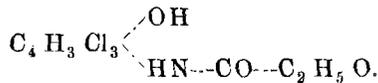
Crotonchloral und Urethan.

Crotonchloral und Urethan erstarren mit Salzsäure schnell zu einem festen weissen Krystallbrei, der in Wasser wenig, in Alkohol, besonders beim Erwärmen, leicht löslich ist. Will man das Produkt sofort in getrennten Krystallen erhalten, so löst man Crotonchloral in concentrirter Salzsäure, soweit es darin löslich ist, trägt Urethan ein und überlässt die Bildung der Verbindung sich selbst. Nach einiger Zeit beginnt die Ausscheidung von kleinen weissen Krystallen, die, wenn sich der Niederschlag nicht allzu schnell bildet, auch einige Länge erreichen können. Es sind äusserst zarte, zerbrechliche Prismen, von weisser Farbe, die sich bei schneller Ausscheidung verfilzen. Durch Kochen mit Wasser wird die Verbindung zersetzt, Crotonchloral-

hydrat verflüchtigt sich, und Urethan bleibt zurück. Kali spaltet in selbstverständlicher Weise. Beim Erhitzen zerlegt er sich leicht. Mit Kalk erhitzt, liefert er dem Geruch nach an Collidin erinnernde Dämpfe. Er besitzt keinen Geschmack und schwachen, an Crotonchloral erinnernden Geruch, der ihm vielleicht nur in feuchtem Zustande zukommt. Chlor- und Stickstoffbestimmung ergaben:

	Gefunden.	Theorie.
Cl	40.3	40.5
N	5.4	5.33

entsprechend der Formel



Er schmilzt bei 123—125°.

Angesichts der Ergebnisse dieser Versuche mit dem Chloral, Bromal und Crotonchloral bleibt es nun noch dahin gestellt, wie unter gleichen Umständen Trichloracetal wirken wird, und es soll dies in weiteren Untersuchungen seine Entscheidung finden.

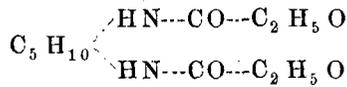
Hatten sich jedoch diese aldehydartigen Verbindungen als solche reactionsfähig erwiesen, so lag es nahe, auch andere Aldehyde in den Kreis der Betrachtung hineinzuziehen, da die Hydratbildung der Chlorale die Abweichung von den bei den Acetalen gemachten Beobachtungen erklärlich erscheinen liess. So wurde zunächst der Acetaldehyd untersucht; er lieferte das zuerst vom Acetal erhaltene Aethylenurethan; es trat also nicht eine blosser Anlagerung, sondern unter Wasseraustritt die Bildung der neuen Verbindung ein, die bereits beschrieben worden ist.

Valeraldehyd und Urethan.

Valeral löst das Urethan gut auf; setzt man nur in geringer Quantität concentrirte Salzsäure hinzu, so tritt sofort bedeutende Erhitzung ein, etwa noch nicht gelöstes Urethan wird rapide in Lösung übergeführt, und die ganze Masse erstarrt. Die Salzsäure wirkt hier ganz analog, wie bei der Vereinigung der Aldehyde mit den Phenolen, z. B. Furfurol und Resorcin¹⁾, wo nach Baeyer nur eine Spur Salzsäure die Vereinigung veranlasst. Die neu entstandene Verbindung, deren Schmelzpunkt bei 126° liegt, ist in völlig trockenem Zustand geruchlos, ein wenig feucht nimmt sie den Valeralgeruch an, von unbedeutender Zersetzung herrührend. In Alkohol, besonders beim Erwärmen, leicht löslich, wird sie durch warmes Wasser beim Erkalten in schönen, langen, seideglänzenden, rein weissen Nadeln erhalten.

¹⁾ Diese Ber. V, S. 26.

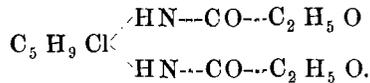
Sie sublimirt unter Zersetzung und liefert bei stärkerem Erhitzen ein öliges, aromatisch riechendes Destillat. Die Analyse ergab der Formel:



entsprechende Zahlen. Beim Erwärmen mit verdünnten Säuren spaltet sie sich leicht in Urethan und Valeral. Die Verbindung ist somit der chlorfreie Stenhouse'sche Körper in der Amylreihe. Um auch in dieser Reihe ein chlorhaltiges Produkt darzustellen, wurde das Urethan mit dem Monochlorvaleraldehyd zusammengebracht, um so mehr, um festzustellen, ob die Wirkung gechlorter Aldehyde niedrigeren Chlorgehalts sich wie Aldehyd oder wie Chloral verhalten würde.

Monochlorvaleral und Urethan.

Monochlorvaleral, nach den Angaben von Schröder¹⁾ durch Einwirkung von Chlor auf Valeral leicht zu erhalten, löst das Urethan auf. Nach Salzsäurezusatz verdickt sich die ölig werdende Masse mehr und mehr und erstarrt nach längerem Reiben vollständig. Monochlorvaleral im Ueberschuss haftet hartnäckig der neuen Verbindung an, man nimmt daher gut theoretische Mengen. Durch Lösen in Alkohol und Abscheiden mit warmem Wasser wird die neue Verbindung als weiche, schwammige, aus feinen weissen Nadeln gebildete Krystallmasse erhalten, die ihrer Zartheit und Weichheit wegen selten zu schöner Ausbildung gelangen. Der Körper schmilzt bei 130°, eine Chlorbestimmung lieferte 12.7 pCt. (Theorie 12.3) entsprechend der Formel:



Er ist beständiger, als das chlorfreie Produkt, mit verdünnten Säuren spaltet er sich allmählich unter Wasseraufnahme.

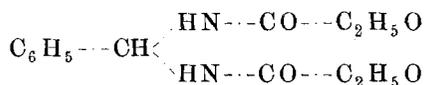
Bei den Ergebnissen in der Fettreihe lag es nahe, auch in der aromatischen Reihe die Reaction zu prüfen. Ich wählte das Bittermandelöl.

Bittermandelöl und Urethan.

Eine Auflösung von Urethan in Bittermandelöl, mit wenig concentrirter Salzsäure versetzt, erstarrt sofort unter bedeutender Temperaturerhöhung. Hat man theoretische Mengen oder lieber einen geringen Ueberschuss von Urethan genommen, so ist es charakteristisch, wie die Bildung der Verbindung den Geruch des Bittermandelöls zum

¹⁾ Diese Ber. IV, S. 402.

Verschwinden bringt. Das Reactionsprodukt ist schwer löslich in kaltem Alkohol, in heissem sehr leicht, und krystallisirt beim Erkalten heraus; schöner krystallisirt scheidet es sich aus der alkoholischen Lösung beim Erkalten nach Zusatz kochenden Wassers. Es bildet alsdann eine schöne, weisse, seidenglänzende Krystallmasse, die völlig geruchlos ist. Die Analyse ergab, dass die Verbindung den übrigen analog ist:



Verbrennung und Stickstoffbestimmung sprechen dafür. Bei vorsichtigem Erhitzen ist sie unzersetzt sublimirbar, sie schmilzt bei 171°. Ihr Dampf verbrennt mit leuchtender Flamme. Beim Erwärmen mit verdünnten Säuren tritt sofort der Bittermandelölgeruch auf, der ihre Zersetzung anzeigt.

Die Resultate dieser Versuche liessen es von Werth erscheinen, wie die Aldehyde, so auch die Urethane in der Reaction zu vertauschen. Es sind bereits Versuche nach verschiedener Richtung hin, namentlich auch mit dem Xanthogenamid, dessen Verbindungen mit Valeral und Crotonchloral z. B. schon in grösserer Menge erhalten wurden, vorgenommen. Urethylan und Amylurethan wurden gleichfalls in den Kreis der Untersuchung gezogen. Für aromatische Urethane, vielleicht auch für die Aether anderer Aminsäuren, lassen sich der Wahrscheinlichkeit nach ähnliche Producte erwarten. Interessant wird es auch sein, zu untersuchen, in welcher Weise sich Aldehyde, wie die salicylige Säure, Furfurol und andere, verhalten werden. Methylal liefert vermuthlich die einfachste Verbindung der Fettreihe. Kurz, es scheint auch hier eine allgemeine Reaction vorzuliegen, die eine weitgehende Ausarbeitung gestattet, deren weitere Ergebnisse ich in möglichst kurzer Frist der Gesellschaft vorzulegen gedenke.

Berlin, Friedrichs-Werdersche Gewerbeschule.

185. Eugen Demole: Ueber das Oxäthentoluidin.

(8. Mittheilung aus dem Universitäts-Laboratorium zu Kiel.)

(Eingegangen am 19. April.)

Vor einiger Zeit beschrieb ich in diesen Berichten¹⁾ das Oxäthenanilin, welches durch Vereinigung von Aethylenoxyd und Anilin entsteht.

Im Folgenden will ich nun über das Oxäthentoluidin und einige seiner Derivate berichten.

¹⁾ VI, 1024.