

leicht, auch in warmem Wasser und verdünnten Kali ziemlich lösliche Blättchen dar, welche nicht ohne Zersetzung sublimirt werden können; beim Erkalten der geschmolzenen Base erhält man eine strahlig krystallinische Masse.

Diese neue Base, $C_6 H_5 - - CH_2 - - C \begin{matrix} \nearrow NH \\ \searrow NH_2 \end{matrix}$ scheint zum

Strecker'schen Acediamin ¹⁾ in derselben Beziehung zu stehen wie die Alphetoluylsäure (Phenyllessigsäure) zur Essigsäure; sie dürfte daher vorläufig als Phenylacediamin bezeichnet werden. Ihr salzsaures Salz besteht aus den Elementen von Benzylcyanid und Chorammonium und wird sich aus diesen beiden vielleicht in ähnlicher Weise darstellen lassen wie das Guanidin aus Cyanamid und Salmiak. Es wird ein diesbezüglicher Versuch angestellt werden.

Wendet man Anilin statt Ammoniak an, so scheint die Reaction in ähnlicher Weise zu verlaufen; es scheiden sich beim Stehen der vermischten Lösungen allmählig Krystalle ab, welche der Analogie nach ein Salz des einfach phenylirten Phenylacediamins darstellen würden. Versuche mit anderen Cyaniden und NH_3 , resp. substituirten Ammoniaken sind bereits in Angriff genommen worden.

390. A. Pinner: Ueber einige bei der Darstellung von Crotonchloral erhaltene Nebenprodukte.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 25. Octob. vom Verfasser.)

Vor längerer Zeit stellte mir Hr. Krämer in grösserer Quantität ein Oel zur Disposition, welches einen äusserst stechenden, die Augen aufs heftigste reizenden Geruch besass, einen Geruch, der auffallend an den so charakteristischen des Crotonaldehyds erinnerte. Das Oel war beim Umkrystallisiren des rohen Crotonchloralhydrats und Absaugen der Krystalle als schwere, unter dem wässerigen Filtrate befindliche Flüssigkeit erhalten worden. Denselben stechenden Geruch habe ich bei eigenen Darstellungen von Crotonchloral öfters beobachtet, wenn ich das Rohprodukt im Wasserdampfstrom destillirte. Alsdann zeigten die ersten Portionen des übergegangenenen Crotonchloralhydrats diesen Geruch aufs deutlichste.

Das von Hrn. Krämer mir zur Untersuchung übergebene Oel war als Nebenprodukt erhalten worden beim Einleiten von Chlor in stark alkoholhaltigen Aldehyd (sog. Aldehyd von 50 pCt.), und ich habe daher unter anderen auch die Produkte daraus isoliren können,

¹⁾ Strecker, Annal. d. Chem. 103, 321.

welche bei der Einwirkung von Chlor auf Alkohol entstehen, wie Chloral, Aethylidenchlorid, Dichloracetal, nebst grossen Mengen von Essigäther. Crotonaldehyd selbst konnte ich darin nicht auffinden. Alle Produkte, welche nach sehr anhaltendem Fractioniren unter 130° siedeten, besaßen in keiner Weise den stechenden Geruch desselben. Dagegen erhielt ich, wenn auch nicht in allzu beträchtlicher Quantität, so doch genügend viel, um verschiedene Derivate daraus darzustellen, ein zwischen 140 — 150° siedendes Oel, welches den stechenden Geruch des Crotonaldehyds in auffallendem Maasse zeigte, und welches sich als der einfach gechlorte Crotonaldehyd erwies. Freilich habe ich es durch Fractioniren nicht völlig reinigen können, die Siedepunkte der beiden höher gechlorten Aldehyde liegen zu nahe, um nicht mit demselben zugleich zum kleinen Theil überzugehen. Daher habe ich auch den Kohlenstoff zu niedrig, das Chlor zu hoch gefunden.

Gefunden:

C = 42.37 pCt., H = 4.67 pCt., Cl = 38.04 pCt., 38.31 pCt.

Berechnet:

C = 45.93 pCt., H = 4.79 pCt., Cl = 33.97 pCt.

So wenig die gefundenen Zahlen mit den für die Formel $C_4 H_5 Cl O$ berechneten übereinstimmen, ist durch die aus ihm dargestellten Derivate dieser Körper doch als Monochlorcrotonaldehyd unzweifelhaft festgestellt.

Der einfach gechlorte Crotonaldehyd ist eine farblose, ölige, höchst stechend riechende Flüssigkeit, die nach kurzer Zeit ihre Farbe ändert, erst gelb, dann gelbbraun, zuletzt braunschwarz wird. Sie bildet kein Hydrat. Ihr Siedepunkt liegt bei ca. 147° . Der Monochlorcrotonaldehyd absorbirt mit grosser Begierde noch zwei Atome Brom.

Fügt man zu Chlorcrotonaldehyd, der durch Einstellen des Gefässes in kaltes Wasser kalt gehalten wird, nach und nach Brom mit der Vorsicht hinzu, dass durch die Reactionswärme die Flüssigkeit nicht erwärmt wird, so addirt sich ein Mol. Br hinzu, ohne dass Bromwasserstoffentwicklung eintritt. Man erhält hierbei ein schweres farbloses Oel, welches unter Wasser nach längerer Zeit erstarrt. In Alkohol oder Aether gelöst bleibt das Produkt nach Verdunstung des Lösungsmittels ölförmig zurück, und ist dann erst wieder nach Wochen bei öfterem Befeuchten mit Wasser zum Erstarren zu bringen. Die erstarrte Masse ist das Hydrat des Monochlorbibrombutylaldehyds $C_4 H_5 Cl Br_2 O + H_2 O$:

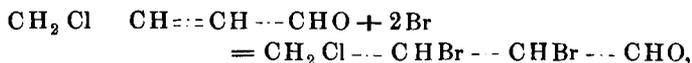
Gefunden:

16.62 pCt. C, 2.99 pCt. H, 68.09 pCt. Cl + Br

Berechnet:

16. 9 pCt. C, 2. 5 pCt. H, 68. 8 pCt. Cl + Br.

Dieser Körper unterscheidet sich, wie man sofort sieht, von den Chloralen und dem Bromal durch seine Trägheit in der Hydratbildung. In ihm befinden sich die drei Halogene an verschiedenen Kohlenstoffatomen:



und man könnte wohl die Lässigkeit, mit welcher er sein Hydrat erzeugt, diesem Vertheiltsein der Halogene beimessen.

Wie oben erwähnt, entsteht der Chlorbibrombutylaldehyd nur, wenn bei der Einwirkung von Brom auf Chlorcrotonaldehyd jede Erwärmung vermieden wird. Fügt man hingegen das Brom ziemlich schnell zum nicht durch äussere Abkühlung kalt gehaltenen Chlorcrotonaldehyd, so dass eine starke Erwärmung eintritt, so entweichen Ströme von Bromwasserstoff, es wird weit mehr als ein Mol. Br aufgenommen, und man erhält schliesslich, nachdem man noch zu Ende der Reaction einige Zeit von Aussen her erwärmt hat, eine dicke, ölige Flüssigkeit, welche mit Wasser theilweise erstarrt. Die erstarrte Masse ist in Wasser sehr wenig, in Alkohol leicht löslich, aus welchem sie durch Hinzufügen von Wasser als Oel niederfällt (Crotonchloralhydrat zeigt dasselbe Verhalten). Das Oel erstarrt dann erst, wenn der Alkohol verdunstet ist. Nur das krystallinische Produkt, kleine weisse Nadelchen, ist analysirt worden und zeigte sich als das Hydrat des Monochlortribromcrotonaldehyds oder des einfach gebromten Crotonchlorobrom als $\text{C}_4\text{H}_2\text{ClBr}_3\text{O} + \text{H}_2\text{O}$

Gefunden:

C = 13.59 pCt., H = 1.82 pCt., Cl = 7.98 pCt., Br = 66.95 pCt.

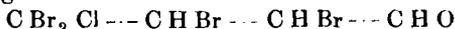
Berechnet:

C = 13.35 pCt., H = 1.11 pCt., Cl = 9.88 pCt., Br = 66.76 pCt.

Die Entstehung dieses Körpers, wenn anders ihm die zugeschriebene Formel und nicht etwa die um 2 H reichere zukommt, ist leicht zu erklären. Zuerst entsteht durch Addition der Chlorbibromaldehyd:



alsdann werden die beiden H von $\text{CH}_2 \text{Cl}$ durch Br ersetzt, so dass die Verbindung



entsteht, welche noch ein H Br abspaltet und entweder

$\text{CBr}_2 \text{Cl}::\text{CH}::\text{CBr}::\text{CHO}$ oder $\text{CBr}_2 \text{Cl}::\text{CBr}::\text{CH}::\text{CHO}$ schliesslich erzeugt wird.

Es mag hier gleich hervorgehoben werden, dass dieses gebromte Chlorobromal der Crotonreihe nicht das einzige Produkt der Einwirkung von Brom auf Chlorcrotonaldehyd ist. Es ist nämlich die Krystallmasse von einem dicken Oel durchtränkt, von welchem sie nur durch scharfes Pressen befreit wird. Das Oel scheint ein minder hoch

gebromtes Produkt zu sein, wie ich aus der Analyse eines Derivats, das weiter unten besprochen werden soll, schliessen zu können glaube. Es selbst habe ich in analysirbarem Zustande noch nicht erhalten.

Das gebromte Crotonchlorobromalhydrat besitzt den charakteristischen Geruch der Choralhydrate in hohem Maasse, es krystallisirt in feinen Nadelchen, die leicht sich verfilzen, schmilzt bei 78° zu einer trüben Flüssigkeit (Dissociation in Chlorobromal und Wasser) und beginnt bei 110° unter Zersetzung zu sieden. Es scheint in kaltem Wasser nicht weniger löslich zu sein, als in heissem, weshalb ich es aus Wasser nicht habe umkrystallisiren können.

Der Monochlortribromaldehyd wird durch Natronlauge in analoger Weise wie das Crotonchloral zersetzt. Es wird CO und HBr abgespalten, und es entsteht ein höher als 150° siedendes, im ersten Augenblick süsslich und stechend riechendes Oel, dessen Dampf die Augen in hohem Maasse angreift. Nach sehr kurzer Zeit schon nimmt es einen phosgenartigen Geruch an. Seine Zusammensetzung ist jedenfalls C_3HClBr_2 , ich habe es jedoch in so geringer Menge erhalten, dass eine Analyse nur sehr annähernde Zahlen ergab.

In gleicher Weise wie beim Crotonchloral gelingt die Oxydation des gebromten Crotonchlorobromals leicht durch rauchende Salpetersäure, nur ist die Oxydation noch träger wie bei jenem. Uebergiesst man das Hydrat des Chlortribromcrotonaldehyds mit etwa der dreibis vierfachen Menge rauchender Salpetersäure, so verflüssigt sich das Hydrat, ohne sich vollständig zu lösen. Allmählig löst es sich namentlich beim Erwärmen vollständig auf und man erhält nach dem Abdestilliren der Salpetersäure ein Oel, welches nach einiger Zeit theilweise zu schönen, weissen Blättchen erstarrt, während ein anderer Theil des Oels dickflüssig bleibt. Die Krystalle werden vom Oel getrennt und durch starkes Pressen von etwa anhängendem Oel befreit. In der Analyse gaben sie folgende Zahlen:

Gefunden:

C = 13.67 pCt., H = 1.28 pCt., Cl = 8.95 pCt., Br = 63.53 pCt.

Berechnet:

C = 13.43 pCt., H = 0.56 pCt., Cl = 9.93 pCt., Br = 67.13 pCt.

Aus den gefundenen Zahlen lässt sich nur die Formel $C_4H_2ClBr_3O_2$ d. h. die der Monochlortribromcrotonsäure berechnen.

Diese Säure ist eine in kleinen Blättern krystallisirende, fast geruchlose, bei 140° schmelzende Substanz.

Auch mit Blausäure scheint der Monochlortribromcrotonaldehyd eine Verbindung einzugehen. Erwärmt man nämlich denselben mit alkoholischer Blausäure längere Zeit am Rückflusskühler und schüttet das Reductionsprodukt in vieles Wasser, so sinkt ein schweres Oel zu Boden, das nicht mehr den charakteristischen Chloralgeruch be-

sitzt, beim Erwärmen jedoch denselben wieder annimmt. Es scheint demnach diese Verbindung leicht zersetzbar zu sein. Da sie bis jetzt nicht krystallisirt erhalten werden konnte, habe ich sie nicht analysirt.

Hier sei endlich einer Beobachtung Erwähnung gethan, die ich bei der Zersetzung des Rohprodukts der Einwirkung von Brom auf Monochlorcrotonaldehyd durch Natronlauge gemacht habe. Ich erhielt nämlich ein Oel, welches von ca. 90—160° siedete, dessen Geruch anfangs süsslich, aber schon nach einer Stunde stark phosgenartig war. Als die zwischen 100—110° siedende Fraction der Analyse unterworfen wurde, ergab sie Zahlen, welche ziemlich deutlich auf eine Verbindung $C_3 H_2 Cl Br$ hinweisen:

Gefunden:

C = 23.13 pCt., H = 2.9 pCt., Cl + Br = 77,10 pCt.

Berechnet:

C = 23.45 pCt., H = 1.3 pCt., Cl + Br = 75.25 pCt.

Ob diese Substanz in der That eine einheitliche und alsdann das Zersetzungsprodukt eines Monochlorbromcrotonaldehyds ist, dem natürlich die Constitution:



zukommen würde, lässt sich vorläufig nicht entscheiden. Unwahrscheinlich ist diese Anschauung durchaus nicht, da wie oben mehrfach hervorgehoben, sowohl beim Chlorobromal wie bei der daraus dargestellten Säure neben der krystallisirenden Substanz eine ölförmige sich befindet, die zuviel von der festen aufgelöst enthält, um analysirbar zu sein.

Der Monochlorcrotonaldehyd ist, wie gesagt, aus dem stechend riechenden Oele isolirt worden, welches Hr. Krämer beim Umkrystallisiren des Crotonchloralhydrats erhalten hatte. Bei eigenen Darstellungen von Crotonchloral habe ich selbst gegen Ende der Destillation beobachtet, dass das übergehende Destillat nicht mehr die Fähigkeit besitzt mit Wasser zu erstarren, und ich habe aus mehreren grösseren Operationen, bei denen stets fast 2 Kg Crotonchloralhydrat gewonnen wurden, eine leider sehr geringe Menge ölförmiger Substanz erhalten, welche zwischen 215—220° siedete, in geringem Grade Chloralgeruch besass, nicht aber das Vermögen, ein Hydrat zu liefern.

Die Zusammensetzung des Körpers deutet sowohl auf eine Formel $C_6 H_9 Cl_3 O$ als auch $C_6 H_7 Cl_3 O$:

Theorie für $C_6 H_9 Cl_3 O$:	Versuch:	Theorie für $C_6 H_7 Cl_3 O$:
C = 35.38 pCt.	37.22 pCt.	35.73 pCt.
H = 4.42 pCt.	4.59 pCt.	3.47 pCt.
Cl = 52.33 pCt.	49.30 pCt.	52.86 pCt.

Bei der geringen Menge von Substanz, welche mir zur Verfügung stand, habe ich keine häufigen Fractionirungen zur grösseren

Reinigung der Substanz unternehmen können. Ob sie nach der ersten oder nach der zweiten Formel zusammengesetzt ist, muss vorläufig unentschieden bleiben. Aber in jedem Falle scheint mir diese Substanz, über deren Constitution ich mich bis nach genauerer Erforschung jeder Betrachtung entschlage, Interesse genügend zu bieten, um sie einer Erwähnung an dieser Stelle werth zu halten. Ein Oxydationsversuch mit einer sehr geringen Menge misslang. Bessere Resultate erhielt ich, als ich das durch Basen daraus entstehende Zersetzungsprodukt darstellte. Man erhält nämlich beim Zersetzen des Körpers mit Natronlauge eine süßlich riechende, zwischen 144—148° siedende Flüssigkeit, deren Analyse auf eine Verbindung $C_5 H_8 Cl_2$ (oder $C_5 H_6 Cl_2$) hindeutet:

Theorie für $C_5 H_8 Cl_2$:	Versuch:	Theorie für $C_5 H_6 Cl_2$:
C = 43.17 pCt.	44.97 pCt. 44.83 pCt.	43.80 pCt.
H = 5.76 pCt.	6.24 pCt. 6.20 pCt.	4.38 pCt.
Cl = 51.07 pCt.	46.95 pCt. 47.04 pCt.	51.82 pCt.

Wie man sieht, war das von mir erhaltene Oel noch verunreinigt mit einem Sauerstoff enthaltenden Körper, da die gefundenen Bestandtheile nur ca. 98 pCt. betragen. Ich vermute, dass die Verunreinigung in Dichloracetal bestand, welches bei 183—184° siedet.

Das bei 144—148° siedende Oel addirt leicht noch ein Mol. Br zu seinem Molekül, und es entsteht beim Hinzufügen von Brom zu demselben ein schweres, bei 232—236° unter starker H Br Entwicklung siedendes Oel, dessen Analyse zu der Formel $C_5 H_8 Cl_2 Br_2$ (oder $C_5 H_6 Cl_2 Br_2$) führte:

Theorie für $C_5 H_8 Cl_2 Br_2$:	Versuch:	Theorie für: $C_5 H_6 Cl_2 Br_2$
C = 20.07 pCt.	20. 7 pCt.	20.2 pCt.
H = 2.67 pCt.	2.66 pCt.	2.0 pCt.
Cl = 23.75 pCt.	23.48 pCt.	23.9 pCt.
Br = 53.51 pCt.	52.76 pCt.	53.8 pCt.

Ich hoffe bei späteren Darstellungen von Crotonchloral dieses sechs Kohlenstoffatome enthaltende Derivat des Aldehyds in etwas beträchtlicherer, zu eingehenderem Studium hinreichender Quantität zu gewinnen. Jedenfalls behalte ich mir weitere Mittheilungen darüber vor.

Berlin, Laboratorium d. Kgl. Thierarzneischule.