

charakteristisch von dem entsprechenden Magnesiastreifen. Dass viel Ammoniak mit alkoholischem Purpurin ein besonderes Paar von Absorptionsbändern giebt, wurde schon früher erwähnt (vgl. auch diese Berichte IX, S. 1644, Anmerk. und S. 1847, Curve 3). Die Gegenwart von Thonerdesalzen ändert das Purpurinspectrum im Aether nicht.

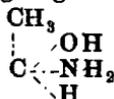
Man müsste danach, wie es scheint, im Stande sein, etwaige Spuren von Magnesiasalzen in Fetten an dem Auftreten des Streifens γ zu erkennen. Es gelang jedoch nicht, sie nachzuweisen. Dagegen war der von der Gegenwart des Ammoniaks herrührende Streifen deutlich in den ätherischen Lösungen von thierischen Fetten, die bereits einige Tage gestanden hatten, wahrzunehmen. Die ätherischen Auszüge einiger Pflanzensamen zeigten nur die Streifen auf *E* β und *F*. Nach 24 Stunden dagegen stellte sich auch hier der dritte Streifen ein. Auffallend dürfte diese Erscheinung wohl nicht sein bei der Eigenschaft der Fette, aus der Luft Gase aufzunehmen. —

Poppelsdorf, im Januar 1877.

43. Robert Schiff: Zur Constitution des Chloralammoniaks und des Aldehydammoniaks.

(Eingegangen am 30. Januar.)

Schon seit längerer Zeit beschäftigte ich mich damit Thatsachen aufzusuchen, welche der häufig angenommenen Formel



für das Aldehydammoniak zur Stütze dienen könnten; aber wegen der geringen Beständigkeit jenes Körpers war ich bisher zu keinem entschiedenen Resultate gelangt. Eine Hauptsache wäre es natürlich gewesen, in jenem Additionsprodukt eine Hydroxylgruppe nachweisen zu können, wodurch das Vorhandensein einer Amidogruppe selbstverständlich geworden wäre, da wir wohl die Formel:



als, die Constitution des Aldehydammoniaks möglicherweise ausdrückend, betrachten können.

Die gewöhnlichen Mittel zur Prüfung auf die Existenz einer Hydroxylgruppe, versagen jedoch im vorliegenden Falle völlig den Dienst. Sowohl Chloracetyl als Acetanhydrid als auch Phosphorchlorid spalten das Aldehydammoniak augenblicklich in seine Componenten, welche dann, unabhängig von einander, weiteren Zersetzungen unterliegen.

Es war daher ein anderer Weg zur Erreichung meines Zweckes zu suchen.

Aus den Arbeiten von Zorn¹⁾ über Cinchonin geht hervor, dass leicht veränderliche, von dem Ammoniak sich ableitende Verbindungen, für das Arbeiten mit denselben viel vortheilhaftere Eigenschaften gewinnen, wenn in ihnen eines oder mehrere an Kohlenstoff gebundene Wasserstoffatome durch Chloratome ersetzt sind. Diese Thatsache brachte mich auf den Gedanken, anstatt des Aldehydammoniaks, das Chloralammoniak in Betreff seiner Constitution zu untersuchen, in der Hoffnung in ihm einen gegen Säuren beständigeren Körper vorzufinden.

Meine Erwartungen haben sich aufs Vollkommenste bestätigt. — Es unterliegt keinen Zweifel, dass das von Städeler²⁾ zum ersten Mal dargestellte Chloralammoniak dem Aldehydammoniak durchaus vergleichbar sei und zwar aus folgenden Gründen.

Chloral ist dreifach gechlorter Aldehyd; denn einerseits gelang es Personne³⁾ durch nascirenden Wasserstoff, Chloral in Aldehyd zu verwandeln und andererseits zeigte Pinner⁴⁾ dass bei Einwirkung von Chlor auf Aldehyd Chloral entstehe.

Das Chloralammoniak ist in seinem Verhalten dem Aldehydammoniak völlig analog.

Es entsteht durch directe Addition aus seinen Componenten, liefert mit Schwefelwasserstoff einen, dem Thialdin entsprechenden Körper und wie ich mich überzeugt habe, entsteht daraus mittelst Schwefelkohlenstoff eine Verbindung, welche dem Carbothialdin vergleichbar ist. Sollte es daher gelingen, die Art der Anlagerung des Ammoniaks an das Chloral klar zu legen, so wird dieselbe Art der Addition auch in Aldehydammoniak anzunehmen sein.

Darstellung des Chloralammoniaks.

Wie erwähnt, wurde diese Verbindung zum ersten Mal von Städeler⁵⁾ erhalten. Derselbe berichtet jedoch nur von ihrer Existenz, ohne sich über Darstellung und Eigenschaften weiter auszusprechen. Später zeigte Personne⁶⁾ (ohne Städeler zu erwähnen) an, er habe diesen Körper bei Einwirkung von Ammoniak auf Chloral in kleinen Mengen erhalten. Er befolgte folgende Vorschrift: „Diese Verbindung wird in der Art erhalten, dass man ganz langsam trocknes Ammoniakgas in ein Gefäß treten lässt, welches

¹⁾ Dessen Inauguraldissertation, Leipzig 1873. Journal f. pr. Ch. VIII.

²⁾ Annalen CVI, 253.

³⁾ Annalen CLVII, 113.

⁴⁾ Diese Berichte IV, 256.

⁵⁾ Städeler Annalen CVI, 253.

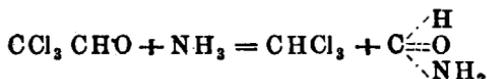
⁶⁾ Personne l. c.

eine sehr kleine Menge gut abgekühlten, wasserfreien Chlorals enthält. — Wenn man mit Mengen von Chloral operirt, welche mehr als 2—3 Grm. betragen, und das Ammoniakgas nicht ganz langsam zugeleitet wird, so erhitzt sich die Masse, wenn man auch sehr gut abkühlt und dann erhält man immer ausser dem Hauptprodukt (dreifach gechlortem Aldehydammoniak) eine ziemlich grosse Menge einer syrupartigen Flüssigkeit.“ (Formamid und Chloroform.)

Nach diesen Erfahrungen schien es schwierig, grössere Mengen jener Verbindung zu erzielen.

Es ist mir gelungen, Personne's Verfahren so weit abzuändern, dass es mir gestattete mit beliebigen Mengen Chlorals, ohne irgend wie erhebliche Verluste zu arbeiten¹⁾.

Bei Personne's Darstellungsweise wirkt das Ammoniak auf das Chloral auf zweierlei Weise ein. Theils addirt es sich einfach zu Chloralammoniak, theils reagirt es mit demselben nach Art der übrigen Alkalien, indem es Chloroform und Formamid bildet.



Um diesem Uebelstande abzuhelfen musste ein Mittel gefunden werden, das Chloral der Einwirkung desjenigen Ammoniaks, welches nicht sogleich addirt wird, zu entziehen. Es ist dies jedoch nur möglich, wenn man den Trichloraldehyd in einem Lösungsmittel zur Reaction gelangen lässt, in welchem das Ammoniak gar nicht oder doch nur wenig löslich ist.

Als ein solches Lösungsmittel bot sich mir das Chloroform dar. Mein Verfahren zur Darstellung des Chloralammoniaks ist somit folgendes. Eine beliebige Menge wasserfreien Chlorals wird in dem etwa 1½fachen Volum trocknen Chloroforms gelöst, das Gefäss worin die Lösung enthalten, mit Eis und Kochsalz abgekühlt und ein rascher Strom Ammoniakgas unter Umschütteln eingeleitet, bis der ganze Kolbeninhalt plötzlich zu einer compacten, weissen Masse erstarrt. In diesem Augenblick muss die Ammoniakzufuhr unterbrochen werden, denn da das Chloral völlig aufgebraucht ist, so würde nun das Ammoniak zersetzend auf das schon gebildete Chloralammoniak einwirken. Man wirft nunmehr die Masse auf ein Saugfilter, saugt das Chloroform ab, wäscht mit wenig Aether nach und breitet das Produkt zum Trocknen auf Papier aus. Die abgesaugte Flüssigkeit enthält eine nicht unbedeutende Menge Chloralammoniak in Lösung, welches sich bei freiwilliger Verdunstung des Chloroforms in schönen, oft ½ Cm. langen Nadeln abscheidet.

¹⁾ In ohngefähr 1½ Stunden konnte ich mir etwa 150 Grm. Chloralammoniak bereiten.

Bei völliger Verdunstung des Lösungsmittels bleiben bisweilen wenige Tropfen jenes Syrups zurück, welcher nach Personne aus Formamid besteht.

Das nach dieser Vorschrift dargestellte Chloralammoniak ist fast völlig rein. Es finden sich nur Spuren von Salmiak beigemischt, von der stets im Chloral vorhandenen Salzsäure herrührend.

Das Chloralammoniak ist ein blendend weisser, in kleinen Nadeln krystallisirender Körper, der fast unlöslich in kaltem Wasser, von heissem Wasser aber unter Zersetzung gelöst wird. Aether und Chloroform nehmen ihn in nicht unbedeutender Menge auf. Er schmilzt bei 62—64° und erstarrt beim Erkalten sofort wieder.

Einwirkung von Chloracetyl oder Acetanhydrid.

Uebergiesst man Chloralammoniak mit Chloracetyl oder Essigsäureanhydrid, so erwärmt sich die Mischung heftig. Es resultirt eine klare Lösung, welche beim Erkalten, besser noch auf Zusatz von Wasser, zu einer weissen, blättrigen Krystallmasse erstarrt. Aus Wasser umkrystallisirt, worin sie in der Hitze reichlich, in der Kälte schwer löslich ist, liefert sie schöne, rombische Tafeln, die bei 156° schmelzen und ziemlich leicht in Alkohol, nicht in Aether löslich sind.

Die Zusammensetzung der Verbindung entspricht der eines Chloralammoniaks, in welchem ein Wasserstoffatom durch Acetyl ersetzt ist.

Für $C_2H_3Cl_3NO$, C_2H_3O

berechnet	gefunden
51,57 pCt. Cl	51,43 pCt. Cl.

Es wäre nun zu entscheiden, ob die Existenz dieses Körpers auf eine Hydroxylgruppe schliessen lasse oder ob vielmehr das Acetyl sich an das Stickstoffatom angelagert habe. Für letztere Auffassung spricht schon der Umstand, dass die Verbindung sich aus heissem Wasser und aus wässrigen Säuren unverändert ausscheidet, während die in ein Hydroxyl eingetretenen Acetylgruppen von kochendem Wasser oder heissen wässrigen Säuren aufs leichteste abgespalten werden. Ein weiterer Umstand lässt die Anlagerung an den Stickstoff als die allein wahrscheinliche erscheinen.

Vor längerer Zeit zeigte Jacobsen,¹⁾ dass es eine allgemeine Eigenschaft der Amide²⁾ sei, mit Chloral Additionsprodukte zu liefern.

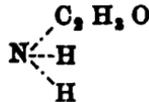
¹⁾ Annalen CLVII p. 245.

²⁾ In kürzester Zeit soll gezeigt werden, dass nicht nur sauerstoffhaltige Amide diese Eigenschaft besitzen, sondern auch das Cyanamid addirt sich einfach zu Chloral, was sehr für die Amidformel



spricht.

Die von ihm beschriebene Verbindung von Chloral und Acetamid ist wie mein Körper nach der empirischen Formel $C_4H_5O_2NCl_3$ zusammengesetzt. Sie bildet rhombische Tafeln, die nach seiner Angabe bei 158° , nach den Erfahrungen Wallach's¹⁾ bei 156° schmelzen. Dieselben, so giebt Jacobsen an, sind in kaltem Wasser schwer löslich, heisses Wasser löst sie ziemlich reichlich. Alkohol löst sie leichter als Wasser, Aether löst sie nicht. Ich habe mir nach Jacobsen's Angaben diese Verbindung dargestellt und sie mit der meinigen, aus Chloralammoniak und Chloracetyl dargestellten in allen Stücken identisch gefunden. Die beiden Produkte haben dieselbe Krystallform und in zwei Capillarröhrchen an einem Thermometer zusammen erhitzt, schmelzen sie gleichzeitig bei 156° . Acetamid ist monoacetyliertes Ammoniak



seinem Anlagerungsprodukt an Chloral kann nur eine der beiden Formeln zukommen



je nachdem man das Chlorammoniak als



a priori aufzufassen geeignet ist.

Auf jeden Fall ist in dem Monoacetylchloralammoniak (identisch mit dem Chloralacetamid) das Acetyl als an den Stickstoff gebunden aufzufassen.

Um nun zwischen den beiden angeführten Formeln für das Chloralammoniak zu entscheiden, handelt es sich darum, das Vorhandensein oder die Abwesenheit einer Hydroxylgruppe im Monoacetylchloralammoniak darzuthun.

Einwirkung von Chloracetyl auf Acetylchloralammoniak.

Chloracetyl wirkt in der Kälte auf Monoacetylchloralammoniak nicht mehr ein, schliesst man aber die beiden Körper in eine Röhre ein und erhitzt während 2—3 Stunden auf 120° , so erhält man eine

¹⁾ Wallach, Diese Berichte V, 251.

klare Lösung, welche beim Erkalten eine weisse Krystallmasse abscheidet. (In den Röhren war beim Oeffnen starker Druck, von HCl herrührend, vorhanden.) Die so erhaltene Substanz ist in Aether leicht löslich und scheidet sich daraus beim Verdunsten in weissen Nadeln ab. Es ist jedoch nicht möglich, sie auf diese Weise völlig zu reinigen, denn stets haftet ihr eine gelbliche, klebrige Verunreinigung an. Um sie hiervon zu befreien, löse man dieselbe in wenig heissem Eisessig, woraus sie beim Erkalten gewöhnlich nicht auskrystallisirt. Auf Zusatz von etwas Eiswasser erfolgt jedoch die Krystallisation alsbald. Der langsam aus der Lösung sich abscheidende Körper krystallisirt in ziemlich grossen, glashellen Prismen, welche bei 117—118° schmelzen, in Eiswasser unlöslich, wenig in kaltem Alkohol, leicht aber in Aether löslich sind.

Es kommt dieser Verbindung die Zusammensetzung eines Diacetylchloralammoniaks zu. Die Formel $C_8 H_8 O_3 N Cl_2$

	Verlangt.	Gefunden.
C	28.97	28.71
H	3.23	3.20
N	5.63	—
Cl	42.86	42.87
O	19.31	—
	<hr/>	
	100.00	

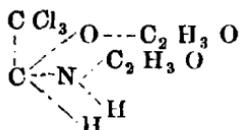
Uebergiesst man den Körper mit warmem Wasser, so erfolgt sogleich Zersetzung. Das Wasser nimmt Essigsäure auf, während sich das Monoacetylchloralammoniak vom Schmelzpunkt 156° ausscheidet.

Hieraus geht klar hervor, dass die beiden Acetylgruppen im Moleküle eine völlig verschiedene Function haben und zwar muss die Verschiedenheit von der Art und Weise herrühren, wie dieselben in das Molekül eingefügt sind. Das zweite Acetyl ist unzweifelhaft in eine Hydroxylgruppe eingetreten, deren Vorhandensein somit anzunehmen ist; denn hätte es sich, gleich dem ersten Acetyl, mit dem Stickstoff verbunden, so hätten wir ein Derivat des Diacetamids erhalten. Die Eigenschaften meines Körpers widersprechen aber dieser Annahme; denn sowohl Diacetamid als Triacetamid sind gegen Wasser und verdünnte wässrige Säuren bei sehr weit über 100° liegenden Temperaturen völlig beständig, während Acetylgruppen, welche in Hydroxyle eingetreten sind, von heissem Wasser leicht abgespalten werden.

Ausserdem gelingt es nicht, mittelst fertig gebildeten Chloracetyls das Acetamid in Diacetamid überzuführen, d. h. einen weiteren Amidwasserstoff durch Acetyl zu ersetzen.

Das Verhalten meines Körpers zeigt also offenbar das Vorhanden-

sein einer acetylsubstituirten Hydroxylgruppe, so dass also der Verbindung die Formel



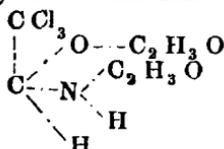
zuzuschreiben ist.

Es gelingt nicht das noch am Stickstoff vorhandene Wasserstoffatom durch Aethyl zu ersetzen, was übrigens nicht auffallend ist, denn weder das Aethylacetamid noch das Aethyldiacetamid lassen sich direct darstellen. Vielmehr muss man, um zu ihnen zu gelangen, auf Umwegen die schon fertig gebildete Gruppe

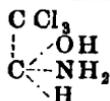


in die Reaction einführen.

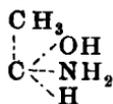
Kommt dem Diacetylchloralammoniak die Formel



zu, so ergibt sich für das Chloralammoniak die Formel



Und wegen der oben angeführten Gründe glaube ich mich daher berechtigt, für das Aldehydammoniak folgende Constitutionsformel als die einzige zulässige zu betrachten.



Ich will noch hinzufügen, dass das Chloralammoniak sich mit den Aldehyden unter Wasserabspaltung vereinigt. Es ist mir noch nicht gelungen, die so entstehenden Basen im Zustande der Reinheit zu isoliren. Hierüber sowohl als auch über die anderen Derivate des Chloralammoniaks behalte ich mir weitere Mittheilung vor.

Auch auf die Ammoniakderivate des Butylchlorals gedenke ich meine Arbeiten auszudehnen.

Rom, Instituto chimico, Januar 1877.