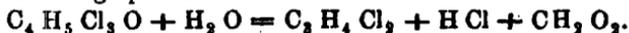


Die Dampfdichtebestimmung ergab die Zahl 89, statt 91 ( $H = 1$ ).

Die Entstehung dieses Allylentetrachlorids bei der Butylchloralдарstellung ist leicht zu erklären. Es wird nämlich, wenn auch viel schwieriger wie durch Alkalien, das Butylchloral durch lang andauernde Wirkung starker Säuren in Allylendichlorid, Salzsäure und Ameisensäure gespalten:



Die Gelegenheit zum Zerfall in diese Stoffe ist bei der Chloralдарstellung durch die lang dauernde Gegenwart stärkster Salzsäure bei höherer Temperatur gegeben. Das so entstandene Allylendichlorid nimmt aber begierig noch zwei Atome Chlor auf, um in das Tetrachlorid überzugehen. Da nun das Allylentetrachlorid die Zersetzung schon fertig gebildeten Butylchlorals voraussetzt, so liegt es im Interesse des Fabrikanten, die Chlorirung des Aldehyds so lange als möglich bei gewöhnlicher Temperatur auszuführen und möglichst kurze Zeit nur zu erwärmen.

Berlin, Laboratorium der Kgl. Thierarszneischule.

### 277. A. Pinner u. Fr. Fuchs: Zur Kenntniss des Chlorals.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 14. Mai von Hrn. Pinner.)

In den folgenden Zeilen erlauben wir uns, der Gesellschaft die Resultate einer Untersuchung mitzuthemen, welche durch den Weggang des Einen von uns nicht völlig zum Abschluss gelangt ist, jedoch weiter geführt wird und demnächst in den nicht vollendeten Theilen ergänzt werden soll. Die Untersuchung wurde in der Absicht begonnen, das Chlor des Chlorals durch andere Atomgruppen auszutauschen, weshalb wir vorerst nach Derivaten suchten, welche dem Angriff chemischer Agentien besseren Widerstand entgegenzusetzen vermochten, als das Chloral selbst. Wenn nun auch die Reactionen meist anders als wir erwarten konnten verliefen, sind doch die Resultate, welche wir erhalten haben, interessant genug, um ihre Mittheilung in der jetzigen Form zu rechtfertigen.

Wir gingen zunächst von dem von dem Einen von uns in Gemeinschaft mit Hrn. Bischoff <sup>1)</sup> dargestellten Chloralcyanhydrat aus. Diese Verbindung, welche ausserordentlich leicht erhalten wird, wenn man Chloralhydrat mit der aus einer ungefähr gleichen Gewichtsmenge Blutlaugensalz erhältlichen Blausäure mischt, die Mischung über Nacht stehen lässt, und dann die überschüssige Blausäure und das Wasser auf dem Dampfbade entfernt, zersetzt sich nicht, wie damals angegeben worden ist, beim Erhitzen über den Schmelzpunkt

<sup>1)</sup> Diese Berichte. V, 118.

vollständig, sondern kann unter theilweiser Zersetzung destillirt werden und siedet zwischen 215—220°. Ihre leichte Zerlegbarkeit jedoch in Blausäure und Chloral selbst durch sehr verdünnte Alkalien machte sie wenig geeignet für unsere Zwecke. Bessere Resultate schien die aus ihr darstellbare Acetylverbindung zu versprechen. Man erhält das

Chloralacetylcyanid, wenn Chloralcyanhydrat mit ca.  $\frac{1}{3}$  seines Gewichts Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler etwa eine Stunde lang gekocht, die braun gewordene Flüssigkeit abdestillirt und der über 160° übergehende Antheil in einem am besten mit kaltem Wasser zum Theil gefüllten Kolben aufgefangen wird. Es setzt sich alsdann die Acetylverbindung als schwere Flüssigkeit auf dem Boden ab und erstarrt nach wiederholtem Waschen mit kaltem Wasser krystallinisch. Nach 24stündigem Stehen giesst man das Wasser mit dem noch flüssigen Antheile (der übrigens beim abermaligen Schütteln mit Wasser gleichfalls erstarrt) sorgfältig ab, schmelzt den Krystallkuchen durch Einstellen des Kolbens in warmes Wasser, giesst die flüssige Masse in eine flache Schale, zerreibt sie nach abermaligem Erstarren und trocknet sie zwischen Fliesspapier. Die Ausbeute beträgt alsdann etwa 85 pCt. vom angewendeten Chloralcyanhydrat. Durch eine Verbrennung wurde die Zusammensetzung des Körpers bestätigt gefunden.

0.4159 Gr. Substanz gaben 0.4263 Gr. CO<sub>2</sub> und 0.0704 Gr. H<sub>2</sub>O.

	Gefunden.	Theoria.
C	27.93 pCt.	27.71 pCt.
H	1.88 -	1.85 -

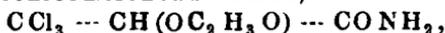
Das Chloralacetylcyanid, CCl<sub>3</sub> --- CH (OC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O) --- CN, krystallisirt in grossen, bis zu 1 $\frac{1}{2}$  Cm. Durchmesser fassenden, in einander verwachsenen, rhomboëdrischen, wasserklaren Krystallen, schmilzt bei 31° zu einer farblosen Flüssigkeit und siedet ohne Zersetzung bei 208°. Schon bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet es und sein Dampf reizt die Augen heftig zu Thränen. Es ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Aceton, Benzol, schwerer in Petroleumäther. <sup>1)</sup> Durch verdünnte fixe Alkalien wird es in der Kälte kaum angegriffen, concentrirte fixe Alkalien zerlegen

<sup>1)</sup> Interessant ist die physiologische Wirkung dieser Verbindung, wie sich bei einigen Versuchen, welche Hr. Prof. Munk im physiologischen Laboratorium der Thierarzneischule anstellen die Güte hatte, ergeben hat. In Folgendem theile ich den Auszug aus dem Protokoll über einen dieser Versuche, bei welchem die Wirkung mehr als zwei Stunden hindurch beobachtet werden konnte, mit.

Ein mittelgrosses Kaninchen erhielt eine subcutane Injection von 0.5 Cc. einer 10 pCt. Lösung der Verbindung in verdünntem Weingeist. Nach 7 Minuten hatten die Blutgefässe der Ohren sich stark erweitert, nahmen aber nach längerer Zeit, ohne dass weitere Erscheinungen sich zeigten, ihre normalen Verhältnisse wieder an, so dass nach 45 Min. eine zweite Injection von 0.25 Cc. der Lösung gemacht wurde. Wiederum trat nach 7 Min. starke Erweiterung der Blutgefässe ein und

es in der Kälte sehr langsam, schneller beim Kochen in Essigsäure und Chloralcyanhydrat, das natürlich durch die Basen sofort weiter zerlegt wird in Blausäure, Chloroform u. s. w. Aminbasen wirken, wie weiter unten gezeigt wird, viel heftiger und nach ganz anderer Richtung. Durch concentrirte Schwefelsäure wird es in der Kälte in das Säureamid allmählig übergeführt.

Acetyltrichlormilchsäureamid,



wird erhalten, wenn zu einer Lösung des Acetylcyanids in möglichst wenig Eisessig nach und nach unter Umrühren die dreifache Menge conc. Schwefelsäure hinzugefügt wird. Man lässt die dickflüssige Lösung einige Tage stehen, giesst sie in kaltes Wasser und zieht das Amid mit Aether aus. Nach dem Verdunsten des Aethers scheiden sich feine weisse Nadeln aus, die durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt werden.

Die Analyse ergab:

- 1) 0.2761 Gr. Substanz gaben 0.2572 Gr.  $\text{CO}_2$  und 0.0610 Gr.  $\text{H}_2\text{O}$ ,
- 2) 0.2980 - - - 0.2776 -  $\text{CO}_2$  - 0.0713 -  $\text{H}_2\text{O}$ ,
- 3) 0.3364 - - - 0.6130 -  $\text{AgCl}$  - 0.0070 -  $\text{Ag}$ ,
- 4) 0.5569 - - liefert, bei  $9^\circ\text{C}$ . u. 760.2 Mm. Druck 30.6 Cc. N.

Daraus berechnen sich folgende Zahlen:

	Versuch.		Theorie.
C	25.40 pCt.	25.41 pCt.	25.59 pCt.
H	2.46 -	2.66 -	2.56 -
Cl	45.77 -		45.42 -
N	6.6 -		5.97 -

eine allmähliche Verlangsamung der Respiration. Nach 19 Min. sinkt das Thier auf den Tisch, dann tritt innerhalb 2 Min. Krampf der Nackenmuskeln ein, das Thier fällt auf die Seite, und sogleich gerathen die vorderen, dann auch die hinteren Extremitäten und Schwanz in Tetanus. Wenige Minuten später hat der Tetanus aufgehört, die Blutgefäße der Ohren sind wieder eng, die Zahl der Respirationen ist in den letzten 20 Min. von 144 auf 64 gesunken. Nun nimmt innerhalb der nächsten 75 Min. (bis zum Tode) die Zahl der Respirationen ganz allmählig bis auf 0 ab. Dabei werden innerhalb der ersten 25 Min. noch Reflexe vom Schwanz, innerhalb der ersten 35 Min. Reflexe von der Cornea erhalten, 45 Min. vor dem Tode tritt bei der Respirationsfrequenz von 22 Maulsperrung auf.

Die sofort nach dem Tode ausgeführte Section (die Temperatur im Rectum war auf  $34^\circ$  gesunken) ergab, dass das Herz regelmässig, wenn auch schwächer, schlägt. Die Pulsschläge haben sich während der Dauer des Versuches überhaupt nicht wesentlich geändert.

Es wirkt demnach unsere Acetylverbindung insofern abweichend vom Chloralcyanhydrat, das bekanntlich vollständig wie starke Blausäure wirkt, als die Sauerstoffentziehung der Gewebe ganz allmählig vorschreitet, so dass es scheint, als ob die Verbindung mit ihrer fortschreitenden Ueberführung im Organismus in Blausäure zur Wirkung gelangt. Sichtlich werden in erster Linie die Gefässcentren, dann die motorischen Centren des Rückenmarks und schliesslich das Athemcentrum afficirt und gelähmt. Eine eingehende physiologische Untersuchung dürfte nicht ohne Interesse

Das Acetyltrichlormilchsäureamid löst sich leicht in Alkohol und Aether, schwerer in Benzol und ist unlöslich in Petroleumäther. In kaltem Wasser ist es schwer, in heissem leichter löslich, die wässrige Lösung reagirt sauer. Es schmilzt bei 94—95°. Es ist weder sublimirbar, noch destillirbar.

In gleicher Weise erhält man aus dem Chloralcyanhydrat selbst das Trichlormilchsäureamid,  $\text{CCl}_3 \text{--- CH (OH) --- CO NH}_2$ . Man vermischt eine Lösung von Chloralcyanhydrat in Eisessig nach und nach mit conc. Schwefelsäure, giesst nach mehrbtägigem Stehen die dickflüssige Masse in kaltes Wasser, zieht mit Aether aus und erhält nach dem Verdunsten des Aethers nadelförmige Krystalle, die durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt werden.

Die Analyse der über Schwefelsäure oder bei 50° getrockneten Substanz gab folgendes Resultat:

- 1) 0.3080 Gr. Substanz gaben 0.2130 Gr.  $\text{CO}_2$  und 0.0701 Gr.  $\text{H}_2\text{O}$ ,
- 2) 0.2117 - - - 0.1412 -  $\text{CO}_2$  - 0.0474 -  $\text{H}_2\text{O}$ ,
- 3) 0.1793 - - - 0.1250 -  $\text{CO}_2$  - 0.0388 -  $\text{H}_2\text{O}$ ,
- 4) 0.2328 - - - 0.5095 -  $\text{AgCl}$  - 0.0087 -  $\text{Ag}$ .

Daraus berechnen sich folgende Zahlen:

	Versuch.			Theorie.
C	18.86 pCt.	18.19 pCt.	19.01 pCt.	18.70 pCt.
H	2.53 -	2.49 -	2.40 -	2.08 -
Cl	55.38 -			55.32 -

Das Trichlormilchsäureamid krystallisirt in feinen weissen Nadeln, ist leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer in Benzol, unlöslich in Petroleumäther, schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser. Die wässrige Lösung reagirt sauer. Es schmilzt bei 95 bis 96°.

Es dürfte dieser Weg, Einwirkung conc. Schwefelsäure auf das Cyanid, wohl auch der beste sein, um zum Trichlormilchsäureamid zu gelangen. Die gebräuchliche Darstellungsmethode von Säureamiden, nämlich Zersetzung des Aethers durch Ammoniak, führt hier zu ganz anderen Resultaten, die grösseres Interesse verdienen und später mitgetheilt werden sollen.

Ihrer grossen Krystallisationsfähigkeit wegen sei hier noch die Acetylverbindung der Trichlormilchsäure  $\text{CCl}_3 \text{CH (OC}_2\text{H}_5\text{O) COOH}$  erwähnt, welche durch Kochen der Trichlormilchsäure mit Essigsäureanhydrid zu erhalten ist. Sie scheidet sich beim Eingiessen des Reaktionsprodukts in Wasser krystallinisch ab, löst sich leicht in Benzol, aus welchem sie in prachtvollen Krystallen beim Verdunsten des Lösungsmittels anschießt, ist unlöslich in Petroleumäther und schmilzt bei 65°.

Die Analyse bestätigte die eben erwähnte Zusammensetzung:

- 1) 0.2533 Gr. gaben 0.2326 Gr. CO<sub>2</sub> und 0.0514 Gr. H<sub>2</sub>O.  
 2) 0.2014 - - 0.1894 - CO<sub>2</sub> - 0.0413 - H<sub>2</sub>O.

	Gefunden.		Theorie.
C	25.04 pCt.	25.6 pCt.	25.5 pCt.
H	2.25 -	2.27 -	2.1 -

Wie bereits erwähnt, benutzten wir zuerst das gegen fixe Alkalien ziemlich beständige Chloralacetylcyanid als Ausgangspunkt für die Darstellung von solchen Derivaten, in denen das Chlor durch andere Atomgruppen ausgetauscht sein sollte.

1) Einwirkung von Anilin auf Chloralacetylcyanid. Fügt man zu 50 Gr. in wenig Alkohol oder Aether gelösten Chloralacetylcyanide etwas mehr als die gleiche Quantität Anilin (ca. 2 Mol. C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>N auf 1 Mol.), so tritt unter starker Erwärmung und Blausäureentwicklung eine heftige Reaction ein, die durch äussere Abkühlung gemässigt werden muss. Die Anfangs lichtgelbe Masse färbt sich ein wenig dunkler und erstarrt nach dem Erkalten vollständig zu einer fast weissen, krystallinischen Masse. Das Reactionsproduct wird nach dem Schmelzen in eine Schale gegossen, zur Entfernung des überschüssigen Anilins erst mit salzsäurehaltigem Wasser, schliesslich mit reinem Wasser gut ausgewaschen und aus Alkohol mehrmals umkrystallisirt. Nach dreimaligem Umkrystallisiren blieb der Schmelzpunkt constant bei 117—118°.

Die Analyse führte zu der empirischen Formel C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>Cl<sub>2</sub>NO.

- 1) 0.2758 Gr. Sbst. gaben 0.4760 Gr. CO<sub>2</sub> und 0.0953 Gr. H<sub>2</sub>O;  
 2) 0.2355 - - - 0.4061 - CO<sub>2</sub> - 0.0805 - H<sub>2</sub>O;  
 3) 0.2564 - - - 0.3515 - AgCl - 0.0084 - Ag;  
 4) 0.2281 - - - bei 8° C. und 742.9 Mm. Druck 13.85 Cc.

feuchtes N.

	Versuch.		Theorie.
C	47.07 pCt.	47.03 pCt.	47.06 pCt.
H	3.84 -	3.80 -	3.43 -
Cl	35.00 -		34.80 -
N	7.14 -		6.86 -

Der Körper krystallisirt beim schnellen Verdampfen seiner Lösung in Nadeln, beim langsamen Verdunsten aus absolut alkoholischer Lösung dagegen in grossen, wohl ausgebildeten, durchsichtigen, sehr glänzenden Krystallen, die bei 117—118° schmelzen und beim vorsichtigen Erhitzen sublimiren. Er ist ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, unlöslich in Petroleumäther und in kaltem Wasser, etwas löslich in heissem Wasser.

Er besitzt in Folge seines bedeutenden Chlorgehaltes saure Eigenschaften, ist leicht löslich in Alkalien und wird daraus durch Säuren wieder krystallinisch gefällt. Beim Kochen seiner alkalischen Lösung zersetzt er sich und entwickelt den charakteristischen, widerlichen

Geruch nach Isocyanphenyl. Mit gebranntem Kalk destillirt liefert er neben Isocyanphenyl Acetanilid.

Unser Körper ist augenscheinlich identisch mit dem von Hrn. C. O. Cech in diesen Berichten (IX, 337) unter dem Namen Chloranilid beschriebenen. Hr. Cech hat denselben durch Einwirkung von Anilin auf sein sog. Chloralcyanidcyanat erhalten und fasst ihn als  $\text{CCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})\text{CHO}$ , also als Anilinsubstitut des Chlorals, auf. Auch wir waren Anfangs der Meinung, dass derselbe ein Chloral sei, in welchem ein Cl durch den Anilinrest ausgetauscht wäre. Allein durch weitere Reactionen, die in Nachfolgendem beschrieben sind, glauben wir schon jetzt behaupten zu können, dass die Reaction verwickelter und dass unser Körper nichts anderes als ein zweifach gechlortes Acetanilid ist,  $\text{CHCl}_2\text{---CO.NC}_6\text{H}_5$ . Auch die Entstehung von Acetanilid bei der Destillation über Kalk weist schon darauf hin<sup>1)</sup>.

Einwirkung von essigsäurem Anilin auf Chloralacetylcyanid. Ein Theil der Acetylverbindung wurde mit zwei Theilen Anilinacetats zusammengebracht. Sofort entwickelte sich starker Blausäuregeruch, doch zeigt sich die Reaction durch die geringere Erwärmung als nicht so heftig, wie bei freiem Anilin. Zur Vollendung der Reaction wurde noch 5—10 Minuten auf dem Wasserbade erhit, erkalten gelassen und das Reactionsprodukt in kaltes Wasser gegossen. Es scheidet sich ein bräunliches Oel ab, welches nach kurzer Zeit und namentlich nach wiederholtem Schütteln mit frischen Quantitäten Wasser krystallinisch erstarrt.

Das Produkt, welches bei ca.  $100^\circ$  schmilzt, lässt sich durch häufig wiederholte fractionirte Krystallisation aus Alkohol in zwei Körper zerlegen, von denen der eine als der etwas schwerer lösliche zuerst auskrystallisirt, während der andere namentlich in den letzten Mutterlaugen sich ansammelt. Der erstere schmilzt schliesslich bei  $118^\circ$  und ist nichts anderes als Dichloracetanilid, während der Schmelzpunkt des anderen allmählig auf  $83\text{—}84^\circ$  sinkt.

Die Analyse führte zu folgendem Resultate:

<sup>1)</sup> Die synthetische Darstellung des Dichloracetanilids, welche die letzte Entscheidung über die Constitution unseres Körpers geben soll, ist noch nicht ausgeführt. Versuche, das Anilid aus Dichloressigäther und Anilin darzustellen, gaben negatives Resultat. Hierbei sei zugleich erwähnt, dass die Ausbeute an Dichloressigäther aus Cyankalium und Chloralhydrat, wie Hr. Wallach auch angegeben hat, eine vorzügliche ist. Wir haben aus 100 Gr. Chloralhydrat und 100 Gr. gutem käuflichen Cyankalium nach dem Waschen mit Wasser und Destilliren mit Wasserdämpfen ca. 65 Gr. eines Rohproduktes erhalten, von welchem bei der Rectification nur wenige Tropfen unter  $156^\circ$ , alles Uebrige zwischen  $156\text{—}157^\circ$  destillirte, so dass die Ausbeute mehr als  $\frac{1}{2}$  der theoretisch möglichen beträgt.

- 1) 0.2047 Gr. Substanz gaben 0.4219 Gr.  $\text{CO}_2$  und 0.0947 Gr.  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 2) 0.2290 - - - 0.4769 -  $\text{CO}_2$  - 0.1054 -  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 3) 0.2576 - - - 0.1926 -  $\text{AgCl}$  - 0.0084 -  $\text{Ag}$ .  
 4) 0.2397 - - - bei  $9^\circ\text{C}$ . und 757.9 Mm. Druck 18 Ccm.

feuchten N.

Aus diesen Zahlen lässt sich nur die Formel  $\text{C}_8\text{H}_8\text{ClNO}$  berechnen, obgleich unsere Substanz noch ein wenig verunreinigt mit dem Dichloracetanilid erscheint.

	Versuch.		Theorie.
C	56.21 pCt.	56.79 pCt.	56.63 pCt.
H	5.14 -	5.11 -	4.72 -
Cl	21.71 -	— -	20.94 -
N	8.99 -	— -	8.26 -

Bei der Annahme, die Verbindung  $\text{C}_8\text{H}_8\text{ClNO}$  sei ein Anilinderivat des Chlorals, also  $\text{CHCl}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N})\text{CHO}$ , würde es völlig unerklärlich sein, weshalb für das zweite Atom im Chloral nicht gleichfalls der Rest des Anilins eingetreten ist, sondern ein H. Leichter verständlich dagegen wird die Reaction, wenn wir sie als Monochloracetanilid betrachten, als  $\text{CH}_2\text{Cl}\cdots\text{CONC}_6\text{H}_6$ . Es würde alsdann neben der Bildung von Dichloracetanilid auch eine Reduction eingetreten sein.

Die Verbindung krystallisirt in feinen, verfälzten Nadeln, die bei  $84^\circ$  schmelzen, sehr leicht löslich sind in Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol, unlöslich in Petroleumäther, fast unlöslich in kaltem Wasser, etwas leichter löslich in heissem Wasser. Sie sublimirt in feinen, glänzend weissen Nadeln. In Alkalien ist sie schwieriger löslich als das Dichloracetanilid, wird jedoch durch Säuren aus der alkalischen Lösung wieder gefällt. Beim Kochen der alkalischen Lösung zersetzt sie sich unter Entwicklung des Geruchs nach Isocyanphenyl. Mit gebranntem Kalk destillirt liefert sie neben Isocyanphenyl Acetanilid. In unreinem Zustande färbt sich die Substanz an der Luft bald roth, die reinen Krystalle verändern jedoch ihre Farbe nicht.

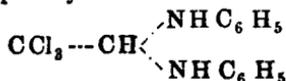
Das Monochloracetanilid ist 1873 von Tommasi durch Einwirkung von Anilin auf Chloracetylchlorid dargestellt (Compt. rend. 76. 885) und als ein aus Wasser in feinen Nadeln, aus Alkohol in Warzen krystallisirender Körper, der in Aether und Essigsäure leicht löslich ist, beschrieben worden. Er fand den Schmelzpunkt bei  $97^\circ$ . Trotz der grossen Differenz im Schmelzpunkt halten wir vorläufig unseren Körper mit dem von Tommasi erhaltenen für identisch.

Da wir im Beginn unserer Untersuchung die beiden gechlorten Acetanilide als Anilinderivate des Chlorals auffassten, und da wir ferner Produkte erhielten, die kohlenstoffreicher und chlorärmer waren als das Monochloracetanilid (so z. B. von einer bei  $84^\circ$  schmelzenden Substanz 58.2 pCt. C, 5.2 pCt. H, 17.33 pCt. Cl, während Chloracet-

anilid 56.6 pCt. C, 4.7 pCt. H, 20.94 pCt. Cl verlangt), so versuchten wir alle drei Cl im Chloral zu verdrängen. 1 Molekül Chloralacetylcyanid wurde deshalb mit 6 Mol. Anilin am Rückflusskühler längere Zeit gekocht und nach heftiger Blausäureentwicklung eine tiefbraunrothe, harzartige Masse gewonnen, die nach längerem Auswaschen mit verdünnter Salzsäure einen braunen Rückstand hinterliess, welcher an der Luft sich dunkler färbte und aus der alkoholischen Lösung als rother, zur Untersuchung nicht geeigneter Lack zurückblieb. Etwas anders gestaltet sich die Reaction, wenn statt der Acetylverbindung das Chloralcyanhydrat selbst zur Verwendung kommt.

Anilin wirkt in der Kälte nicht auf Chloralcyanhydrat ein, erst beim Erwärmen tritt der Geruch nach Blausäure auf. Wird vorsichtig  $\frac{1}{2}$  Stunde auf dem Wasserbade erwärmt (bei zu starkem Erhitzen wird die Reaction so heftig, dass Verkohlung eintritt), so erstarrt das Produkt nach dem Erkalten zu einer halbkristallinischen, schmierigen Masse, aus welcher durch Umkrystallisiren aus Weingeist nur geringe Mengen des bei  $118^{\circ}$  schmelzenden Dichloracetanilids zu gewinnen sind, während der grösste Theil nicht krystallisirt erhalten werden kann.

Dagegen wirkt essigsäures Anilin schon in der Kälte auf Chloralcyanhydrat unter Blausäureentwicklung ein. Erwärmt man zur Vollendung der Reaction einige Minuten auf dem Wasserbade und giesst die Masse in kaltes Wasser, so erhält man ein krystallinisch erstarrendes Produkt, aus welchem der Hauptmenge nach ein aus Aether-Alkohol in kleinen Prismen krystallisirender Körper gewonnen werden kann, der durch seinen Schmelzpunkt, seine leichte Zersetzbarkeit beim Kochen mit Wasser und Alkohol, und seine Löslichkeit in Salzsäure als identisch mit dem von Wallach zuerst dargestellten Trichloräthylidendiphenyldiamin



leicht zu erkennen ist. (S. Berichte V. 251).

Neben diesem erhält man auch hier in geringerer Menge das bei  $118^{\circ}$  schmelzende Dichloracetanilid. Es scheint demnach, als ob wenigstens zur Gewinnung einer reicheren Ausbeute das Hydroxyl des Chloralcyanhydrats für den ersten Augenblick durch die Acetylgruppe geschützt sein muss.

Um über die eben beschriebenen Reactionen mehr Klarheit zu erlangen, wurde die Einwirkung von Ammoniak auf Chloralcyanhydrat untersucht.

Löst man Chloralcyanhydrat oder Chloralacetylcyanid in Alkohol, Aether oder Benzol, und leitet unter Abkühlung Ammoniakgas in die Lösung, so scheiden sich unter starker Blausäureentwicklung grosse

Mengen Salmiak aus. Führt man mit dem Einleiten von  $\text{NH}_3$  so lange fort, bis die Flüssigkeit nach dem Umschütteln nach Ammoniak riecht, so erhält man nach dem Filtriren und Verdunstenlassen des Filtrats lange Nadeln, welche die Zusammensetzung  $\text{C}_2 \text{H}_3 \text{Cl}_2 \text{NCl}$  besitzen und sich als identisch mit dem von Geuther zuerst dargestellten Dichloracetamid erwiesen.

0.3840 Gr. Subst. gaben 0.2637 Gr.  $\text{CO}_2$  und 0.0903 Gr.  $\text{H}_2\text{O}$ .

0.2805 - - - 0.6166 -  $\text{AgCl}$  - 0.0132 -  $\text{Ag}$ .

0.2690 - - lieferten bei  $11^\circ \text{C}$ . und 758.4 Mm. Druck 25.8 Cc. N

	Versuch.	Theorie.
C	18.73 pCt.	18.75 pCt.
H	2.61 -	2.34 -
Cl	55.81 -	55.47 -
N	11.40 -	10.94 -

Das Dichloracetamid schmilzt bei  $98^\circ$  (Geuther giebt  $96^\circ$  an) und siedet bei ca.  $230^\circ$  (nach Geuther  $233^\circ$ ). Leichter noch erhält man das Dichloracetamid, wenn man entweder Chloralacetylcyanid so lange mit wässrigem  $\text{NH}_3$  versetzt, bis sich Alles gelöst hat, oder wenn man zu einer Auflösung von Chloralcyanhydrat in wenig Wasser so lange wässriges Ammoniak hinzufügt, bis keine Erwärmung mehr stattfindet und die Flüssigkeit nach dem Durchschütteln nach Ammoniak riecht. Hat man zu grosse Wassermengen vermieden, so scheidet sich das Dichloracetamid sofort krystallinisch aus. Die Ausbeute kommt der von der Theorie verlangten sehr nahe.

Dagegen hat es uns in keiner Weise gelingen wollen, unter den Reactionsproducten Monochloracetamid nachzuweisen.

Einwirkung von essigsauerm Ammonium. Verschieden vom Ammoniak und namentlich verschieden vom essigsauern Anilin wirkt das essigsauere Ammonium auf Chloralacetylcyanid. Löst man das Acetylcyanid in wenig Alkohol und fügt essigsaueres Ammonium hinzu, so scheidet sich unter starker Blausäureentwicklung Salmiak in grosser Menge aus. Wird nach Beendigung der Reaction die Flüssigkeit in ein Wasser enthaltendes Gefäss hineinfltrirt, so scheidet sie sich zum grossen Theil als ein schweres Oel am Boden des Gefässes ab. Dieses Oel besteht der Hauptmenge nach aus dem bei  $156^\circ$  siedenden Dichloressigäther, zum kleineren Theil aus Dichloracetamid. Der Dichloressigäther wurde sowohl durch seine Eigenschaften, wie durch die Analyse als solcher bestätigt.

1) 0.2070 Gr. Subst. gaben 0.2331 Gr.  $\text{CO}_2$  und 0.0730 Gr.  $\text{H}_2\text{O}$ ,

2) 0.2860 - - - 0.5030 -  $\text{AgCl}$  - 0.0210 -  $\text{Ag}$ .

	Versuch.	Theorie.
C	30.71 pCt.	30.58 pCt.
H	3.92 -	3.82 -
Cl	45.95 -	45.22 -

Es verhindert demnach die Gegenwart der Essigsäure zum grossen Theil die Bildung des Amids, während beim Anilin die Gegenwart der Essigsäure die Entstehung des Monochloracetanilids bewirkt.

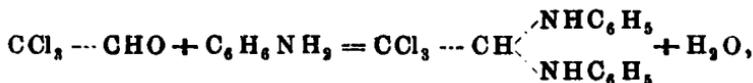
Wird hingegen Chloralacetylcyanid mit essigsäurem Ammonium ohne Zusatz von Alkohol zusammengebracht, so findet ebenfalls unter Erwärmung und Blausäureentwicklung Salmiakauscheidung statt, beim Eingiessen der Flüssigkeit in Wasser entsteht jedoch eine klare Lösung, und es ist daher nicht unwahrscheinlich, dass in diesem Falle Dichloressigsäure sich bildet. Die Versuche sind nach dieser Richtung hin noch nicht abgeschlossen <sup>1)</sup>.

Die eben besprochenen Reactionen werden leicht verständlich, wenn man die von Hrn. Wallach zuerst aufgefundene Entstehung von Dichloressigäther aus Chloral und Cyankalium (Ber. VI, 369 und Ann. Chem. 173, 288) sich vergegenwärtigt. Doch dürften die eigenthümlichen und verwickelten Verhältnisse, welche bei dieser Reaction statthaben, durch die theoretischen Auseinandersetzungen, welche Hr. Wallach an den angeführten Orten giebt, kaum aufgeheilt sein. Namentlich ist die Entstehung von Monochlorcrotonsäureäther aus Butylchloral und Cyankalium, ebenso wie die des Monochloracetanilids aus Chloralcyamid und Anilin dadurch nicht zu erklären.

Der Eine von uns ist damit beschäftigt, neues Material zur Aufhellung dieser Reaction, namentlich durch das Studium der Einwirkung von  $\text{NH}_3$  auf die verschiedenen Derivate des Chlorals und der gechlorten Acetylverbindungen herbeizuschaffen. So viel bis jetzt beobachtet worden ist, scheint die Gegenwart der Cyangruppe zur Umsetzung des Chlorals in ein Essigsäurederivat mit weniger als drei Cl nicht nothwendig zu sein.

Bekanntlich wirken die aromatischen Aminbasen auf Chloral, ebenso wie auf Aldehyde im Allgemeinen; unter Wasseraustritt entstehen Verbindungen, in denen das Sauerstoffatom des Chlorals durch zwei Aminreste ausgetauscht sind, z. B.

<sup>1)</sup> Zu Anfang unserer Untersuchung haben wir auch, um das Chlor des Chlorals durch den Phenolrest auszutauschen, Phenolnatrium auf Chloralacetylcyanid einwirken lassen. Das Cyanid wurde in Alkohol gelöst und so lange eine alkoholische Lösung von Phenolnatrium hinzugefügt, als Erwärmung stattfand. Auch hier traten dieselben Erscheinungen auf, reichliche Blausäureentwicklung und Abscheidung von Chloronatrium. Die durch die Reaction schmutzig braun gewordene Flüssigkeit wurde in Wasser hinein filtrirt, das sich am Boden abscheidende Oel zuerst mit Wasserdämpfen, dann für sich destillirt, wobei die Hauptmenge zwischen 155—160° überging. Schon durch den Geruch liess es sich leicht als Dichloressigäther erkennen. Das noch mit Phenol verunreinigte Product enthielt 40.7 pCt. Cl, während der Dichloressigäther 45.2 pCt. Cl verlangt. Ohne Zusatz von Alkohol wirkt Phenolnatrium ebenfalls lebhaft auf das Acetylcyanid ein, allein die schmutzig braune, nicht destillirbaren Producte sind wenig einladend zu eingehender Untersuchung. Es gelang also, wie man sieht, lediglich das Natrium hier zur Wirkung.



(vergl. Wallach, Ber. IV, 669 und Ann. Chem. 173, 274), dagegen ist die Wirkung von Salzen der aromatischen Amine nicht aufgeklärt worden. Hr. Wallach, welcher auch diese Versuche (s. a. a. O.) angestellt hat, hat keine constanten Verbindungen erhalten können.

Wir haben mit besserem Erfolge direct die Wirkung von Ammoniumsalzen auf Chloral studiren können. Um zu entscheiden, ob die Gegenwart von Blausäure nothwendig ist zur Entstehung von Dichlor-essigsäurederivaten, haben wir essigsäures Ammonium auf Chloralhydrat einwirken lassen. Freies Ammoniak bildet, wie bekannt, bei Ausschluss von Wasser Chloralammoniak, bei Gegenwart von Wasser zerlegt es das Chloral in Chloroform und Formamid. Wird hingegen Chloralhydrat mit essigsäurem Ammonium (aus Eisessig und kohlen-säurem Ammonium dargestellt) bis zum Kochen erhitzt, so findet keine Salmiakausscheidung statt, beim Eingiessen in kaltes Wasser erhält man einen krystallinischen Niederschlag, der nach dem Umkrystallisiren folgende Zahlen gab:

- 1) 0.2894 Gr. Substanz gaben 0.1776 Gr.  $\text{CO}_2$  und 0.0480 Gr.  $\text{H}_2\text{O}$ ,
- 2) 0.2417 - - - 0.7122 - Ag Cl,
- 3) 0.2500 - - - bei  $17^\circ\text{C}$ . und 756 M. Druck 21 Cc. N.

Aus diesen Zahlen lässt sich nur die Formel  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2\text{N}$  berechnen:

	Versuch.	Theorie.
C	16.7 pCt.	16.4 pCt.
H	1.8 -	1.4 -
Cl	72.9 -	72.7 -
N	9.7 -	9.6 -

Die Verbindung ist wenig löslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Benzol, sehr leicht löslich in Aether, Chloroform, Aceton und in Petroleumäther. Beim Kochen mit Alkalien, in denen sie unlöslich ist, entwickelt sie den Geruch nach Aminbasen. Ein eigenthümliches Verhalten zeigt sie bei vorsichtigem Erhitzen (um den Schmelzpunkt zu bestimmen). Schon einige Grade über  $80^\circ\text{C}$ . erweicht sie und sickert bei weiterem Erwärmen allmählich zusammen, ohne jedoch selbst bei  $150^\circ$  zu einer klaren Flüssigkeit zu schmelzen.

Höchst wahrscheinlich ist diese Verbindung  $\text{CCl}_3\text{---CHNH}$ , d. h. das dreifach gechlorte Aethylidenimid und beansprucht als solches ein etwas grösseres Interesse, da bekanntlich es bisher hat nicht gelingen wollen, irgend ein Imid von der Zusammensetzung  $\text{X---CHNH}$  künstlich darzustellen. Es soll daher diese Verbindung einer genaueren Untersuchung unterworfen werden.

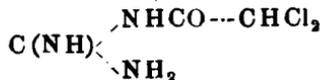
Schliesslich sei einer gleichfalls noch nicht zum Abschluss gelangten Untersuchung der Wirkung von Harnstoff auf Chloraldehydhydrat gedacht, welche ebenfalls zu interessanteren Resultaten zu führen verspricht. Erhitzt man nämlich eine Mischung von ca. 10 Gr. Harnstoff mit ca. 12 Gr. Chloraldehydhydrat etwa 1 Stunde lang auf 105°, so schmilzt die Mischung zunächst, alsdann entwickelt sich Blausäure und es scheidet sich ein weisser Niederschlag in kleinen feinen Nadeln aus, der sich durch seine Unlöslichkeit in den gewöhnlichen Lösungsmitteln und durch seine grosse Beständigkeit auszeichnet. Wir haben diesen Körper nach dem Abfiltriren und sorgfältigen Auswaschen direct analysirt, haben ihn ausserdem in einem Gemisch von Eisessig und conc. Schwefelsäure gelöst, mit Wasser gefällt und ihn mit Wasser und heissem Alkohol ausgewaschen. Dabei scheint er jedoch eine partielle Zersetzung zu erleiden, wenigstens vermindert sich der Kohlenstoffgehalt und es hinterlässt der Alkohol nach dem Verdunsten einen weissen, in Nadeln krystallisirenden Rückstand. Die Analyse der ursprünglichen Substanz ergab Zahlen, welche ziemlich auf die Formel  $C_3H_5Cl_2N_3O$  passen:

- 1) 0.2247 Gr. Stbst. gaben 0.1710 Gr.  $CO_2$  und 0.0666 Gr.  $H_2O$ .
- 2) 0.2220 - - - 0.1684 -  $CO_2$  - 0.0655 -  $H_2O$ .
- 3) 0.2534 - - - 0.4098 -  $AgCl$  - 0.0160 -  $Ag$ .
- 4) 0.2072 - - - bei 13° C. und 759.4 Mm. Druck

42.5 Cc. N.

	Theorie.		Versuch.
C	20.76 pCt.	20.69 pCt.	21.18 pCt.
H	3.29 -	3.23 -	2.94 -
Cl	42.06 -	— -	41.76 -
N	24.2 -	— -	24.7 -

Nach dem Lösen in  $H_2SO_4$  und Fällen mit Wasser wurden dagegen 20.0 pCt. und 19.99 pCt. C, 3.26 und 3.39 pCt. H erhalten. Sollte die obige Zusammensetzung sich bestätigen, und es ist kaum ein Zweifel daran zu hegen, so würde der Körper als Dichloracetylguanidin aufzufassen sein, als



Wir sind mit der Untersuchung dieses Körpers noch beschäftigt und hoffen später entweder die Bestätigung unserer heutigen Auffassung, welche einen directen Uebergang von Harnstoff in Guanidin zeigen würde, oder die Widerlegung derselben geben zu können.

Berlin, Laborat. der kgl. Thierarzneischule.