

reducirtem Chinon stattfinden muss, so kann man schliessen, dass nach Reduction von $\frac{2}{3}$ des Chinons zu Hydrochinon auch das letzte Drittel des Chinons verschwunden sein und das Ganze sich in Chinhydron verwandelt haben wird.

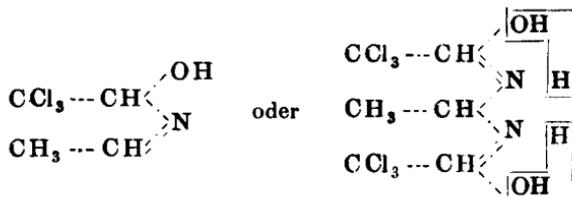
Nach dieser Annahme, welche für mich nichts Unwahrscheinliches hat, geht bei Anwendung von Chinon und Hydrochinon im einfachen Molekular-Verhältniss die ganze Masse (abgesehen von einer Spur Wasserstoff) in Chinhydron über und ist also in der That dieses Verhältniss das zweckmässigste.

Demnach kann ich die Versuchs-Resultate, welche Hr. Liebermann mitgetheilt hat, nur als einen willkommenen Beleg für die Richtigkeit meiner Auffassung ansehen.

445. Robert Schiff und G. Tassinari: Zur Kenntniss ammoniakalischer Chlorderivate.

(Eingegangen am 12. Sept.; verlesen in der Sitzung von Hrn. E. Salkowski.)

Vor einigen Monaten zeigte der Eine von uns ¹⁾, dass das Acetyl-derivat des Chloralammoniaks identisch sei mit dem von Jacobsen ²⁾ dargestellten Additionsprodukt von Chloral und Acetamid, und gab zugleich eine einfache und sichere Methode an, um das Chloralammoniak in jeder beliebigen Quantität zu beschaffen. Da uns nun jenes Verfahren erlaubte, auch die Ammoniakderivate der dem Chloral homologen halogenirten Aldehyde darzustellen, so suchten wir zu ergründen: 1) Ob es eine für die Chlorale und Bromale allgemeine Eigenschaft sei, sich mit den Amiden fetter und aromatischer Säuren direkt zu verbinden. 2) Ob diese Additionsprodukte stets identisch seien mit den Körpern, welche man erhält durch Einführung des betreffenden Säureradicals in die Amidgruppe des entsprechenden Chloralammoniaks. 3) In welcher Weise die Aldehyde auf die Chloralammoniake einwirkten. Es war nämlich a priori nicht unwahrscheinlich, dass die Aldehyde auf die NH_2 -Gruppe der Chloralammoniake unter Wasserabspaltung einwirken würden, wobei Verbindungen von etwa folgender Constitution hätten entstehen können.



¹⁾ Diese Berichte X, 165.

²⁾ Annalen 157, 245.

Leider verlief jedoch die Reaction in nicht so einfacher Weise, so dass wir ein Produkt erzielten, über dessen nähere Constitution wir nicht im Stande sind, Genaueres anzugeben.

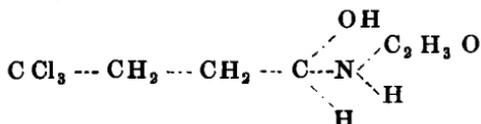
Darstellung des Butylchloralammoniaks.

Ein gut abgekühltes Gemisch von 1 Theil Butylchloral und $1\frac{1}{2}$ Theilen trockenem Chloroform wurde mit trockenem Ammoniakgase gesättigt und das halbflüssige Produkt in eine Schaal geegossen. Nachdem das Chloroform verdampft war, wurde das Gefäss in das Vacuum der Luftpumpe gebracht, woselbst sich sein Inhalt bald in eine feste, weisse Masse von Butylchloralammoniak verwandelte. Dieses Produkt besitzt Eigenschaften, welche denen des einfachen Chloralammoniaks sehr ähneln. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Chloroform. Es schmilzt bei 62° und erstarrt bei niederer Temperatur sogleich wieder. Wird es mit warmem Wasser übergossen, so erhält dieses alkalische Reaction, da sich alsdann das Produkt theilweise in Ammoniak und Butylchloral spaltet.

Kühlt man bei der Darstellung nicht sehr sorgfältig mit Eis und Kochsalz ab, so bildet sich bisweilen neben dem Hauptprodukte der Reaction eine nicht unbedeutende Menge eines farblosen Syrups, welcher durch die zersetzende Einwirkung des Ammoniaks auf das Butylchloral gebildet wird. Ueber die Natur desselben soll später Näheres mitgetheilt werden.

Essigsäureanhydrid und Butylchloralammoniak.

Butylchloralammoniak wird von Acetanhydrid leicht zu einer klaren Flüssigkeit gelöst, welche beim Erkalten zu einem Brei von kleinen, weissen Krystallen erstarrt. Dieselben werden jedoch sogleich viel reiner erhalten, wenn man die essigsäure Lösung noch heiss in ein 3—4 faches Volum kalten Wassers giesst. Zur weiteren Reinigung löst man in Alkohol und fällt mit Wasser, wodurch man kleine, schneeweisse, perlmutterartig glänzende Tafeln erhält, welche bei $157—158^{\circ}$ ohne Zersetzung schmelzen. Der Körper ist fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, kaum löslich in Aether. Die Analyse ergab Resultate, die zur Formel eines Acetylbutylchloralammoniaks führen.



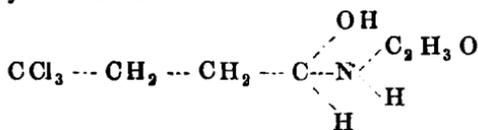
	Berechnet.	Gefunden.
C	30.70 pCt.	30.89 pCt.
H	4.35 -	4.43 -
Cl	45.41 -	44.88 -

Anmerkung. Wir müssen bemerken, dass es uns bei den hier beschriebenen Körpern niemals gelang bei den Chlorbestimmungen nach Carius ein günstiges Resultat zu erzielen. Stets erhielten wir 4—5 pCt. Chlor zu wenig, was wohl in der Bildung flüchtiger Chlorverbindungen, welche sich der weiteren Einwirkung der Salpetersäure entziehen, seinen Grund haben mag. Die hier mitgetheilten Chlorbestimmungen sind durch Verbrennen der Substanz mit Kalk ausgeführt.

Acetamid und Butylchloral.

Erhitzt man ein Gemisch von 1 Molekül Acetamid und 1 Molekül Butylchloral, so tritt sogleich unter starker Wärmeentwicklung eine heftige Reaction ein. Die beim Erkalten fest gewordene Masse wurde zur Entfernung der überschüssigen Produkte wiederholt mit kaltem Wasser zu einem Brei zerrieben, hierauf in Alkohol gelöst und durch Wasserzusatz gefällt. Es bilden sich auf diese Weise kleine, glänzende, den soeben beschriebenen durchaus ähnliche Krystalle. Dieselben schmelzen bei 158° , sind fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, kaum in Aether:

Die Analysen führten zu der Formel:



	Berechnet.	Gefunden.
C	30.70 pCt.	30.91
H	4.35 -	4.23
Cl	45.41 -	44.93.

Hieraus geht mit Sicherheit hervor, dass die beiden auf verschiedenen Wegen, nämlich durch Einwirkung von Acetanhydrid auf Butylchloralammoniak und durch Addition von Acetamid an Butylchloral, gewonnenen Verbindungen identisch sind.

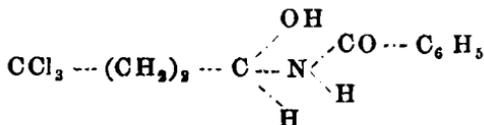
Benzamid und Butylchloral.

Das hier angewandte Benzamid wurde nach Gerhardt's Vorgang durch Einwirkung von Chlorbenzoyl auf kohlenensaures Ammoniak dargestellt. Das gereinigte Produkt zeigte den Schmelzpunkt 128° Grad ¹⁾.

Bringt man molekulare Mengen von Benzamid und Butylchloral zusammen und erwärmt ein wenig, so findet heftige Reaction statt.

¹⁾ Es sei bemerkt, dass bei den verschiedenen Schriftstellern grosse Verschiedenheit betreffs des Schmelzpunkts des Benzamids herrscht. Die Angaben schwanken zwischen 118° und 127° Grad.

Das aus Alkohol umkrystallisirte Produkt derselben gab bei der Analyse Resultate, welche zu der Formel



stimmen.

	Berechnet.	Gefunden.	
C	44.57	44.83	44.79
H	4.05	4.50	4.51
Cl	37.43	36.92	—

Das Benzoylbutylchloralammoniak ist fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Schmpkt. 132 — 133°.

Der dieser Verbindung parallele, und mit ihr identische Körper aus Butylchloralammoniak und Chlorbenzoyl konnte verschiedener Umstände wegen nicht in analysirbarem Zustande erhalten werden, denn bei der Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Butylchloralammoniak scheint die sich entwickelnde Salzsäure zersetzend auf die entstehende Verbindung zu wirken, so dass die erzielten Produkte stets Eigenschaften zeigten, welche an ihrer Reinheit und Homogenität stark zweifeln liessen. Benzoësäureanhydrid konnten wir, da es fest ist, nicht anwenden, denn wir hätten alsdann das Butylchloralammoniak zusammen mit dem Amid in irgend welchem Lösungsmittel erhitzen müssen, was jedoch die erstere der beiden Substanzen nicht verträgt.

Darstellung des Bromalammoniaks.

Es war vorauszusehen, dass das Bromal, ebenso wie die Chlorale, sich mit Ammoniak verbinden werden, was auch in der That der Fall ist.

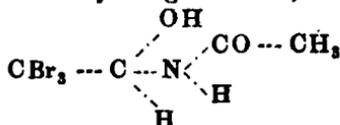
Unterwirft man Bromal der schon für das Chloral und Butylchloralammoniak beschriebenen Behandlung, so erhält man eine weisse, krystallinische Substanz, welche unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Chloroform ist. Aber wenn auch die chemischen Eigenschaften dieses Körpers, denen der Chloralammoniakse sehr nahe kommen, so besteht dennoch in ihrem physikalischen Verhalten eine grosse Verschiedenheit. Es genügt nämlich diesen Körper der Handwärme auszusetzen, um ihn in eine gelbliche Flüssigkeit zu verwandeln, welche nur sehr langsam, oft gar nicht mehr erstarrt.

Acetamid und Bromal.

Der Versuch hat gezeigt, dass das Bromal, ebenso wie die Chlorale, fähig ist, sich mit den Amiden zu vereinigen.

Erhitzt man zusammen molekulare Mengen von Acetamid und Bromal, so verbinden sich die beiden Körper sogleich und man erhält beim Erkalten eine weisse Krystallmasse welche durch Umkrystalli-

siren aus verdünntem Alkohol gereinigt wurde. Man erhält so glänzende, in Alkohol und Aether leicht lösliche Krystalle, welche bei 160° schmelzen. Die Analyse ergab Zahlen, welche mit der Formel



übereinstimmen.

	Berechnet.	Gefunden.
C	14.07	14.09
H	2.05	1.75
Br	70.38	69.50.

Einwirkung der Aldehyde auf Chloralammoniak.

Um die oben erwähnten Verbindungen zu erzielen, liessen wir verschiedene Aldehyde der Fettreihe in alkoholischer Lösung auf Chloralammoniak einwirken. Man erhält so syrupöse Flüssigkeiten, welche der Analyse nicht zugänglich sind. Wir versuchten nun die Platinsalze der gebildeten Basen darzustellen, jedoch ohne besseren Erfolg; denn während sich Platinsalmiak abschied, war stets starker Aldehydgeruch bemerkbar, so dass wir annehmen müssen, dass die säurehaltige Platinlösung zersetzend auf die schon vorhandenen Verbindungen einwirke, wovon wir uns direkt überzeugt, indem wir die Mutterlauge des abgeschiedenen Platindoppelsalz mit alkoholischer Kalilauge und Anilin versetzten, wobei starker Carbylamingeruch auftrat. Der Chloralrest war also nicht mit in den Niederschlag übergegangen, wovon uns übrigens die Platinbestimmung rasch überzeugte.

Wendet man anstatt der Aldehyde der Fettreihe, Benzaldehyd an, so ist das Resultat ein günstigeres. Man erhält hiermit eine weisse, wohlkrystallisirte, bei 121 Grad schmelzende Substanz, welche bei der Analyse folgende Zahlen gab:

C	36.95	—
H	3.18	—
N	12.60	12.55
Cl	43.86	43.71.

Diese Zahlen stimmen zwar ziemlich genau auf die Formel



jedoch scheint uns dieselbe so wenig wahrscheinlich, dass es uns rathsamer erscheint, erst noch diese und ähnliche Verbindungen besser zu studiren ehe wir uns erlauben eine Ansicht über ihre Natur zu äussern.

Es sei noch erwähnt, dass auch Furfurol mit Chloralammoniak eine krystallisirende Verbindung giebt.

Rom, Istituto chimico, Anfang October 1877.