

381. A. Pinner und Fr. Klein: Beiträge zur Kenntniss des Butylchloralcyanhydrats.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bereits vor längerer Zeit haben wir mit dem Butylchloralcyanhydrat und einigen seiner Derivate eine Anzahl von Versuchen angestellt, welche wir in den folgenden Seiten kurz mittheilen wollen.

Das Butylchloralcyanhydrat, dessen Darstellung früher von dem einen von uns in Gemeinschaft mit Hrn. C. Bischoff beschrieben worden ist, bildet sich wegen seiner Schwerlöslichkeit ungleich langsamer als das Cyanhydrat des gewöhnlichen Chlorals; bei Sommer-temperatur erfolgt die Vereinigung von Blausäure mit Butylchloral in einigen Wochen, beim Digeriren von Butylchloralhydrat mit wässriger Blausäure im Wasserbade nimmt diese Vereinigung mehrere Tage in Anspruch. Das Cyanhydrat sammelt sich zum grösseren Theil als schweres Oel unter der wässrigen Flüssigkeit und erstarrt beim Erkalten nach einigen Stunden zu einer blätterigen Krystallmasse. Es ist leicht löslich in Weingeist und Aether, schwer löslich in Wasser und Benzol, unlöslich in Petroleumäther, schmilzt bei $101 - 102^{\circ}$, siedet unter starker Zersetzung bei etwa 230° , sublimirt jedoch im Vacuum schon unter 100° .

Einwirkung von Ammoniak. Beim Einleiten von Ammoniakgas in eine absolut alkoholische Lösung des Cyanhydrats scheidet sich reichlich Salmiak aus, dessen Menge bei einem Versuch bestimmt wurde. Hierbei ergab sich, dass 2 Mol. NH_4Cl auf jedes Molekül angewandten Cyanhydrats entstanden waren. Die vom Salmiak abfiltrirte alkoholische Lösung, welche in hohem Maasse den Geruch des Cyanammoniums besass, schied nach einiger Zeit farblose, durchsichtige, rhombische Krystallblättchen aus, die sich in der Analyse als Monochlorcrotonamid $\text{C}_4\text{H}_4\text{ClONH}_2$, identisch mit dem von Sarnow dargestellten Chlorcrotonamid, erwiesen.

- 1) 0.2139 g Substanz gaben 0.1046 g H_2O und 0.3137 g CO_2 .
- 2) 0.2591 g - - 26.9 ccm N bei 14.7° und 761.5 mm Bar.
- 3) 0.1937 g - - 0.2327 g AgCl .

| | Theorie | Versuch |
|----|------------|------------|
| C | 40.17 pCt. | 40.00 pCt. |
| H | 5.02 - | 5.43 - |
| Cl | 29.71 - | 29.72 - |
| N | 11.71 - | 12.23 - |

Das Monochlorcrotonamid schmilzt bei 112° (Hr. Sarnow giebt den Schmelzpunkt zu 107° an), beginnt jedoch schon bei ca. 78° zu sublimiren.

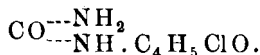
Wie das Ammoniak wirkt auch das Ammoniumcarbonat. Erwärmt man in einem starkwandigen Reagensglase das Gemenge von trockene-

nem Cyanhydrat mit dem Carbonat gelinde im Schwefelsäurebade, bis keine Blausäure mehr entweicht, und zieht den Rückstand mit Aether aus, so erhält man das Chlorcrotonamid frei von harzigen Nebenprodukten in vorzüglicher Ausbeute.

Die Entstehung von Monochlorcrotonamid aus Butylchloralcyanhydrat ist leicht verständlich, nachdem Wallach ¹⁾ nachgewiesen, dass Butylchloral bei Gegenwart von Blausäure durch Kali in monochlorcrotonsaures Kali umgewandelt wird, und nachdem andererseits von dem einen von uns in Gemeinschaft mit Hrn. Fr. Fuchs ²⁾ gewöhnliches Chloralcyanhydrat durch Ammoniak in Dichloracetamid übergeführt worden ist. Die Reaction erfolgt nach folgender Gleichung: $C_4H_5Cl_3(OH).CN + 4NH_3 = C_4H_5ClONH_2 + 2NH_4Cl + NH_4CN$.

Die Einwirkung von Anilin auf Butylchloralcyanhydrat lieferte kein krystallisirbares Produkt ³⁾.

Einwirkung von Harnstoff. Erwärmt man Butylchloralcyanhydrat mit überschüssigem Harnstoff im Schwefelsäurebade, so tritt bei 60° eine theilweise Verflüssigung der Masse ein, und bei 105° beginnt Blausäure zu entweichen. Die Masse wurde deshalb unter stetem Umrühren zwischen 105—110° erhalten, jedoch hörte, da sie immer steifer und härter wurde, die Blausäureentwicklung bald auf. (Bei höherer Temperatur trat tiefgreifende Zersetzung ein.) Das Reactionsprodukt wurde deshalb mit Weingeist angerührt, der Rückstand durch Waschen mit Wasser vom Salmiak befreit und der unlösliche Theil untersucht. Er schmilzt unter Zersetzung und fast völliger Verflüchtigung bei 216° und besitzt die Zusammensetzung des Monochlorcrotonylharnstoffs



- 1) 0.1619 g Subst. gaben 0.0645 g H₂O und 0.2165 g CO₂.
 2) 0.1428 g - - - 21 ccm N bei 11° und 756.6 mm Bar.

| | Theorie | Versuch |
|---|------------|------------|
| C | 36.92 pCt. | 36.47 pCt. |
| H | 4.31 - | 4.4 - |
| N | 17.22 - | 17.53 - |

Die Ausbeute an dieser Verbindung ist sehr gering. Eigenthümlich ist es, dass beim Butylchloralcyanhydrat die Reaction wesentlich anders verläuft als beim gewöhnlichen Chloralcyanhydrat. Auf Letzteres wirkt Harnstoff (vergl. Ber. X, 1069) in der Weise ein, dass ein CO

¹⁾ Diese Berichte VI, 114.

²⁾ Ebendasselbst X, 1065.

³⁾ Bei dieser Gelegenheit möchte ich einen Fehler verbessern, der in der oben citirten Abhandlung von Hrn. Fuchs und mir begangen worden ist. Das dort S. 1064 beschriebene Monochloracetanilid zeigte sich in der That, wie Hr. Wallach bereits vermuthet hat, als Gemenge von Acetanilid und Dichloracetanilid und konnte durch häufigeres Umkrystallisiren aus heissem Wasser in seine beiden Bestandtheile zerlegt werden.

in C(NH) umgewandelt wird, während hier lediglich das Butylchloral durch das aus dem Harnstoff stammende Ammoniak in ein Monochlorcrotonsäurederivat umgewandelt wird und mit dem noch unzersetzten Harnstoff eine einfache Verbindung liefert ¹⁾.

Einwirkung von Acetylchlorid. Das Butylchloralcyanhydrat liefert beim Digeriren mit Acetylchlorid eine nicht sehr charakteristische Acetylverbindung. Dieselbe ist ein gelbliches Oel, das zwischen 240—252° unter einiger Zersetzung siedet und durch Fractionirung sich nicht völlig rein erhalten lässt. Seine Zusammensetzung ist $C_4H_5Cl_3(OC_2H_3O).CN$:

- 1) 0.2209 g Substanz gaben 0.0733 g H₂O und 0.2826 g CO₂.
- 2) 0.3300 g - - 0.5683 g AgCl.
- 3) 0.4420 g - - 0.7649 g AgCl.

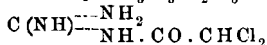
| | Theorie | Versuch | |
|----|------------|------------|--------|
| C | 34.36 pCt. | 34.89 pCt. | — pCt. |
| H | 3.27 - | 3.68 - | — - |
| Cl | 43.54 - | 42.6 - | 42.8 - |

Einwirkung conc. Schwefelsäure. Trägt man Butylchloralcyanhydrat in die etwa fünffache Menge conc. Schwefelsäure ein, so löst es sich langsam unter schwacher Erwärmung auf und zeigt nach einigen Tagen keine Cyanreaction mehr. Beim Eingiessen der Lösung in Wasser scheidet sich ein krystallinischer Körper aus, der, aus Benzol oder Petroleumäther umkrystallisirt, sich in der Analyse als das Amid der Trichloroxyvaleriansäure oder Trichlorvalerolactinsäure $C_4H_5Cl_3(OH).CONH_2$ erwies.

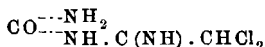
- 1) 0.3118 g Subst. gaben 0.1112 g H₂O und 0.3107 g CO₂.
- 2) 0.2864 g - - 16.1 ccm N bei 18° und 763 mm Bar.
- 3) 0.2221 g - - 0.4304 g AgCl.
- 4) 0.5052 g - - 0.9859 g AgCl.

| | Theorie | Versuch | |
|----|------------|------------|---------|
| C | 27.21 pCt. | 27.17 pCt. | — pCt. |
| H | 3.63 - | 3.96 - | — - |
| Cl | 48.30 - | 47.94 - | 48.28 - |
| N | 6.35 - | 6.52 - | — - |

¹⁾ In der citirten Abhandlung ist dem durch Einwirkung von Harnstoff auf Chloralcyanhydrat entstehenden Körper $C_3H_5Cl_2N_3O$ die Constitution



beigelegt worden. Es muss jedoch hervorgehoben werden, dass er auch die Constitution



besitzen kann, und letztere Formel gewinnt sogar in Hinblick auf die weiter unten zu beschreibenden Imidokörper an Wahrscheinlichkeit. In jedem Fall bedarf diese interessante Verbindung noch einer eingehenderen Untersuchung. P.

Das Trichloroxyvaleriansäureamid ist leicht in Weingeist und Aether, schwer in Wasser und Benzol löslich und schmilzt bei 119°. Wird seine weingeistige oder alkoholische Lösung mit Salzsäuregas gesättigt, so fällt das salzsaure Salz des Amids nieder, welches jedoch schon innerhalb 24 Stunden seine Salzsäure verliert.

Dasselbe Amid erhält man, wenn man das Acetylbutylchloralcyamid statt des Cyanhydrats anwendet. Es zeigte jedoch den auffallenden Unterschied, dass es selbst nach mehrmaligem Umkrystallisiren constant bei 96° schmolz, so dass hier eine physikalische Isomerie vorzuliegen scheint.

Einwirkung von Salzsäure und Alkohol. Beim Einleiten von Salzsäuregas in eine weingeistige Lösung von Butylchloralcyanhydrat entstehen nach längerer Zeit schöne Krystalle, welche ein Gemenge von etwas Trichloroxyvaleramid mit Trichloroxyvalerimidoäther sind. Diese Reaction, welche die Entdeckung der Imidoäther herbeigeführt hat, wurde beim Butylchloralcyanhydrat nicht weiter verfolgt.

Butylchloralhydrat und Ammoniumacetat. Durch Einwirkung von Ammoniumacetat auf gewöhnliches Chloralhydrat hat Hr. Fuchs mit dem einen von uns Trichloräthylidenimid $\text{CCl}_3 \cdot \text{CHNH}$ dargestellt. Ganz analog verhält sich Butylchloralhydrat. Wird dasselbe mit überschüssigem trockenen Ammoniumacetat bei mässiger Temperatur eine Stunde lang digerirt und das Reactionsprodukt nach dem Erkalten in Wasser gegossen, so scheidet sich nach einiger Zeit eine Krystallkruste auf dem Boden des Gefässes ab, die leicht in heissem Wasser, in Weingeist, in Aether und in heissem Benzol, ziemlich leicht in Eisessig, schwer in kaltem Wasser und kaltem Benzol löslich ist. Aus heissem Benzol umkrystallisirt, lieferte die Verbindung Zahlen, die ziemlich gut auf das erwartete Trichlorbutylidenimid $\text{C}_4\text{H}_5\text{Cl}_3\text{NH}$ stimmen:

- 1) 0.3090 g Subst. gaben 0.1052 g H_2O und 0.3054 g CO_2 .
- 2) 0.1834 g - - 0.4600 g AgCl .
- 3) 0.3789 g - - 24.5 ccm N bei 21° und 760.4 mm Bar.

| | Theorie | Versuch |
|----|------------|------------|
| C | 27.51 pCt. | 26.95 pCt. |
| H | 3.44 - | 3.71 - |
| N | 8.02 - | 7.36 - |
| Cl | 61.03 - | 62.07 - |

Das Trichlorbutylidenimid zersetzt sich im Sonnenlicht, ein Theil desselben verflüchtigt sich dabei, während es den Geruch nach Butylchloral annimmt. Im Dunkeln verflüchtigt es sich nicht und bleibt völlig unzersetzt. Es schmilzt bei 164—165° zur klaren Flüssigkeit, die bei etwa 170° trübe wird und bei etwa 192° sich schnell unter Hinterlassung einer sehr voluminösen Koble zersetzt.

Mit essigsäurem Anilin wurde aus Butylchloralhydrat kein analysirbares Produkt gewonnen.

Trichloroxyvaleriansäure, Trichlorvalerolactinsäure
 $C_5H_7Cl_3O_3$.

Die aus den Butylchloralhydrat durch Digeriren mit sehr starker Salzsäure zu erhaltende Trichloroxyvaleriansäure ist schon von Pinner und Bischoff ziemlich hinreichend beschrieben worden. Sie ist leicht in Weingeist und Aether, schwer in Benzol löslich, und daraus durch Petroleumäther fällbar, löst sich auch in heissem Wasser ziemlich reichlich auf und wird durch Kochen mit Wasser langsam unter Salzsäureabspaltung zersetzt. Sie schmilzt bei 140° .

Ihr Natriumsalz $C_5H_6Cl_3O_3Na + H_2O$ bildet weisse Krystallkrusten, die bei 100° ihr Krystallwasser verlieren.

Das Bleisalz wird, auf Zusatz von Bleiessig zu verdünnter, wässriger Säurelösung als amorpher, pulveriger Niederschlag erhalten.

Das Ammoniumsalz bildet kleine, körnige Krystalle.

Die Acetylverbindung $C_4H_5Cl_3(OC_2H_3O) \cdot CO_2H$, durch Digeriren der Säure mit Essigsäureanhydrid und Eingiessen des Reactionsprodukts in kaltes Wasser erhalten, bildet feine, weisse Nadeln, die bei 84° schmelzen. Sie ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich und wird durch Kochen mit Wasser unter Salzsäureabspaltung etwas zersetzt. Die Analyse zeigte, dass sie ein Hydrat ist von der Zusammensetzung $C_7H_9Cl_3O_4 + H_2O$:

- 1) 0.3254 g Subst. gaben 0.1157 g H_2O und 0.3558 g CO_2 ,
- 2) 0.1536 g - - - 0.2353 g.

| | Theorie | Versuch |
|-----------------|------------|------------|
| C ₇ | 29.84 pCt. | 29.82 pCt. |
| H ₁₁ | 3.91 - | 3.91 - |
| Cl ₃ | 37.83 - | 37.89 - |

Es verloren 0.2881 g bei 160° 0.0189 g $H_2O = 6.56$ pCt., (berechnet 6.39 pCt.)

In wasserfreiem Zustande bildet die Acetylverbindung einen nicht krystallisirenden Syrup, der in warmem Wasser sich langsam löst und beim Erkalten in den oben beschriebenen Nadeln (als Hydrat) sich wieder ausscheidet.

Trichloroxyvaleriansäureäthyläther $C_5H_6Cl_3O_3 \cdot C_2H_5$ durch Sättigen einer alkoholischen Lösung der Säure mit Salzsäuregas und Eingiessen der Masse nach 24stündigem Stehen in Wasser erhalten, scheidet sich als ein in Wasser wenig lösliches Oel aus, das sehr langsam und nur in Berührung mit einem Krystall zu zolllangen Prismen erstarrt. Der krystallisirte Aether schmilzt bei 40° .

Unter geringer Zersetzung siedet er bei 255°. Mit Wasserdämpfen ist er wenig flüchtig und aus dem Destillat scheidet er sich in fester Form aus. Die Analyse bestätigte die oben angegebene Zusammensetzung $C_7H_{11}Cl_3O_3$.

- 1) 0.2420 g Subst. gaben 0.4143 g AgCl
 2) 0.3769 g - - 0.1508 g H_2O und 0.4687 g CO_2
 3) 0.3669 g - - 0.6339 g AgCl
 4) 0.2728 g - - 0.1056 g H_2O und 0.3347 g CO_2 .

| | Theorie | Versuch |
|----|------------|-----------------------|
| C | 33.66 pCt. | 33.91 pCt. 33.46 pCt. |
| H | 4.4 - | 4.44 - 4.3 - |
| Cl | 42.68 - | 42.39 - 42.74 - |

(Analyse 1 und 2 waren mit krystallisirtem, 3 und 4 mit flüssigem Aether ausgeführt worden).

Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Trichloroxyvaleriansäure ist von uns lange Zeit studirt worden, ohne dass es gelungen wäre, gut charakterisirte Verbindungen zu gewinnen. Es konnte nur constatirt werden, dass lediglich das Säurehydroxyl, nicht das alkoholische durch Cl ersetzt wird, denn durch Behandeln des an der Luft rauchenden Chlorids mit Wasser wurde die Trichloroxyvaleriansäure regenerirt. Ferner entsteht ein über 200° siedendes phosphorhaltiges Produkt, welches zwar krystallisirt erhalten wurde, aber seiner Unbeständigkeit wegen nicht analysirt werden konnte.

Eigenthümlich und von höherem Interesse ist die Einwirkung von Ammoniak auf den Aether der Trichloroxyvaleriansäure. Löst man den Aethyläther der Trichloroxyvaleriansäure in einem Ueberschuss von starkem alkoholischen Ammoniak auf, so setzt sich nach einigen Tagen eine Krystallkruste an den Gefässwandungen ab, die neben Salmiak eine schwer verbrennende organische Substanz enthält. Die Krystallausscheidung erfolgt um so schneller, je stärker das Ammoniak ist, ist jedoch in jedem Falle erst nach einigen Wochen beendet. Die Trennung des ausgeschiedenen organischen Körpers vom Salmiak bietet einige Schwierigkeit, da er in heissem Aether und Benzol nur sehr schwer löslich ist, in heissem Weingeist freilich sich leichter löst, jedoch, wie nach vielfachen Versuchen constatirt wurde, leicht dadurch zersetzt wird.

Der heisse Benzolauszug lieferte nämlich nach dem Verdunsten des Benzols farblose Krystalle, die bei 105° erweichten und bei 118° unter Zersetzung schmolzen. Nochmals in heissem Benzol gelöst und mit Petroleumäther gefällt erweicht die etwas gelblich gefärbte Substanz bei 108° und schmilzt unter Ammoniakentwicklung bei 113°. Denselben Schmelzpunkt und dieselbe Färbung zeigten die mit Aether

ausgezogenen Antheile nach dem Wiederauflösen in Benzol und Fällen mit Petroleumäther.

Dagegen zeigt ein mit kaltem absoluten Weingeist hergestellter Auszug nach dem Verdunsten des Alkohols ein ganz anderes Verhalten in der Hitze. Er beginnt nämlich erst bei 160° sich zu färben, ist bei 210° vollkommen schwarz, aber nicht geschmolzen. Es wurde deshalb das Rohprodukt zur Entfernung des Salmiaks mit Wasser angerührt, filtrirt und mit Wasser und Weingeist nachgewaschen, der salmiakfreie Rückstand schmolz bei $115-116^{\circ}$ unter Ammoniakentwicklung. Bei weiterem Erhitzen trat eine zweite Gasentwicklung bei $158-159^{\circ}$ ein, also bei derselben Temperatur, bei welcher der hochschmelzende Körper sich zu zersetzen beginnt. Wegen des etwas erhöhten Schmelzpunktes (116° statt 113°) wurde die Masse mit kaltem Weingeist angerührt, wobei etwa der vierte Theil in Lösung ging. Aber jetzt war der Schmelzpunkt des Rückstandes noch mehr erhöht, auf $117-119^{\circ}$ gestiegen. Es war also höchst wahrscheinlich, dass durch den Alkohol der niedrig schmelzende Körper in den hochschmelzenden übergehe. Als deshalb zur Bestätigung dieser Annahme eine kleine Menge des niedrig schmelzenden Körpers auf einem Uhrglase mit einer zur Lösung genügenden Menge Weingeist übergossen wurde, trat sofort kräftiger Ammoniakgeruch auf und beim Verdunsten des Alkohols zeigte der Rückstand die Eigenschaften des hochschmelzenden Körpers. Es war somit erwiesen, dass Alkohol den niedrig schmelzenden in den hochschmelzenden Körper überführe.

Bei der Analyse lieferte der bei 113° schmelzende Körper folgende Zahlen:

- 1) 0.2096 g Subst. gaben 0.1046 g H_2O und 0.3140 g CO_2
- 2) 0.2153 g - - 0.2102 g AgCl
- 3) 0.2510 g - - 0.2494 g AgCl
- 4) 0.2741 g - - 42.3 ccm N bei 13° und 763.3 mm Bar.

Daraus berechnet sich die Formel $C_5H_7ClN_2O$.

| | Theorie | Versuch | |
|----|------------|---------|--------|
| C | 40.96 pCt. | 40.85 | — pCt. |
| H | 4.78 - | 5.5 | — |
| N | 19.11 - | 18.3 | — |
| Cl | 24.23 - | 24.15 | 24.57 |

Der bei $117-119^{\circ}$ schmelzende Körper gab nur 16.82 pCt. Stickstoff.

Der hochschmelzende Körper, welcher durch Verdunstenlassen der weingeistigen Lösung der vorhergehenden Verbindung sofort rein erhalten wurde ergab in der Analyse folgende Zahlen:

- 0.2234 g Subst. gaben 0.0928 g H_2O und 0.3319 g CO_2
 0.3319 g - - 29.5 ccm N bei 13° und 770.6 mm Bar.

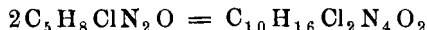
Daraus lässt sich die Formel $C_5H_6ClNO_2$ berechnen.

| | Theorie | Versuch |
|---|------------|------------|
| C | 40.68 pCt. | 40.52 pCt. |
| H | 4.07 - | 4.61 - |
| N | 9.49 - | 10.10 - |

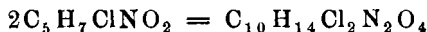
Diese Verbindung zersetzt sich zwar bei langsamem Erhitzen ohne zu schmelzen, bei schnellem Erhitzen schmilzt sie jedoch unter Zersetzung zu einer blasigen Masse.

Beide Verbindungen zeigen ausser in Zusammensetzung noch folgende Unterschiede. Eine frisch bereitete wässrige Lösung der stickstoffreicheren Verbindung giebt mit Silbernitrat eine in Salpetersäure leicht lösliche, weisse, voluminöse Fällung, die ihrer Zersetzlichkeit wegen nicht analysirt werden konnte. Mit Platinchlorid erzeugt sie sofort eine Fällung von Platinsalmiak. Der stickstoffärmere Körper zeigt beide Erscheinungen nicht. Ueberdiess ist er in Wasser schwerer, in Weingeist leichter löslich als der andere.

Es sei jedoch hervorgehoben, dass in beiden Verbindungen der Wasserstoff bedenklich zu hoch gefunden worden ist, und dass die analytischen Zahlen vielleicht besser auf die zu verdoppelnde Formel

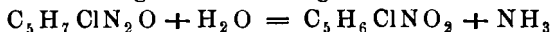


und



passen. Wir glauben jedoch vorläufig trotzdem den oben gegebenen Formeln den Vorzug einräumen zu müssen.

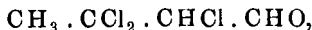
Wie man leicht sieht, entsteht der stickstoffärmere Körper aus dem anderen nach folgender Gleichung:



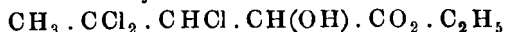
und es ist durch die oben mitgetheilten Versuche erwiesen, dass die Verbindung $C_5H_7ClN_2O$ durch die Einwirkung von Ammoniak auf Trichloroxyvaleriansäureäther entsteht, und erst in secundärer Reaction die Verbindung $C_5H_6ClNO_2$ liefert.

Zunächst sei hier darauf aufmerksam gemacht, dass nicht nur die Gegenwart der Blausäure, sondern auch anderer (vielleicht von der Blausäure sich herleitender) Atomgruppen die eigenthümliche Umwandlung des Butylchlorals in ein Monochlorderivat bedingen kann, denn wir haben es hier jedenfalls mit einer ungesättigten Verbindung zu thun.

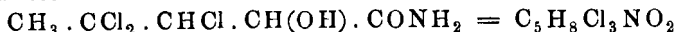
Fassen wir die noch nicht ganz sicher gestellte Constitution des Butylchlorals als am meisten wahrscheinlich in folgender Weise auf:



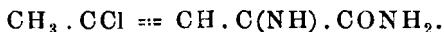
so würde der Trichloroxyvaleriansäureäther als



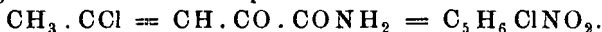
aufzufassen sein. Durch das Ammoniak würde er zunächst in das Amid



übergeführt werden, welches nun durch die weitere Wirkung des Ammoniaks unter Abgabe von 2 HCl und Ersatz von einem O durch NH in die Verbindung $C_5H_7ClN_2O$ übergeht, deren Constitution wir vorläufig uns folgendermassen denken:



Darauf würde auch die Fällung mit Silbernitrat (als Imidverbindung) hinweisen. Aus dieser Verbindung nun entstände durch Einwirkung von Wasser der Körper



In welcher Weise nun diese Reaction verläuft, wobei einerseits Reduction der Trichlorverbindung in eine Monochlorverbindung, andererseits Oxydation der Gruppe CH(OH) in CO (denn C(NH) ist ihr gleichwerthig) stattfindet, soll hier nicht ausgeführt werden.

Der bei 118° schmelzende Körper wäre demnach das Amid einer Monochlorimidoangelikasäure und die Verbindung $C_5H_6ClNO_2$ das Keton des Monochlorangelactinsäureamids.

Das Amid der Trichloroxyvaleriansäure ergab mit Ammoniak behandelt ebenfalls Salmiakausscheidung, doch war auch nach Wochen noch der grösste Theil unverändert.

Ein Parallelversuch mit dem Trichlormilchsäureäther, der übrigens wiederholt werden wird, ergab schon innerhalb 24 Stunden eine äusserst reiche Salmiakausscheidung, allein die alkoholische Flüssigkeit hatte sich tief braunschwarz gefärbt und nur durch schnelles Verdunsten des Alkohols durch einen raschen Luftstrom, Ausziehen des Rückstandes mit Aether und Verjagen des Aethers mittelst eines kräftigen Luftstromes konnte eine geringe Menge krystallisirter Substanz erhalten werden, die nach kurzer Zeit an der Luft sich braun färbte. Nicht günstiger war das Resultat, als statt des Alkohols Aether, Benzol oder Chloroform gewonnen wurden. Da diese Lösungsmittel nur wenig NH_3 aufnehmen, war die Einwirkung auf den gechlorten Milchsäureäther viel langsamer, allein schon nach 24 Stunden hatte sich die Flüssigkeit gebräunt und nahm nach und nach eine immer dunklere Färbung an.

Es versteht sich von selbst, dass die oben angegebenen Formeln u. s. w. unter aller Reserve mitgetheilt worden sind und dass wir uns die Bestätigung derselben vorbehalten.

Ueber Monochlorangelactinsäure.

Aus der Monochlorangelactinsäure $C_5H_7ClO_3$, welche durch Reduction mittelst Zink aus der Trichloroxyvaleriansäure erhalten werden kann (vgl. diese Ber. VII, 589) und welche in Wasser, Weingeist und Aether leicht, in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff schwer löslich ist, bei $116-116.5^{\circ}$ schmilzt, sind zunächst einige Salze dargestellt worden.

Das Zinksalz $(C_5H_6ClO_3)_2Zn$ ist wasserfrei, in Wasser leicht löslich und undeutlich krystallisirt.

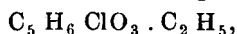
Das Kupfersalz $(C_5H_6ClO_3)_2Cu$ scheidet sich auf Zusatz von Kupferacetat zur wässerigen Lösung der Säure als ein in Wasser und Weingeist fast unlösliches, hellblaues Pulver aus. (Gefunden 17.19 pCt. Cu, berechnet 17.40 pCt.) Beim Erhitzen auf 126^0 verlor es nichts an Gewicht.

Das Kalksalz, durch Neutralisiren der Säure mit Marmorpulver dargestellt, krystallisirt aus seiner stark eingeengten Lösung in deutlichen Krystallen.

Das Silbersalz $C_5H_6ClO_3Ag$ scheidet sich nach dem Auflösen von Silberoxyd in heisser, wässriger Säure beim Erkalten in schönen, perlmutterglänzenden, breiten Nadeln ab. Es ist auch in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich und färbt sich langsam am Licht violett. (Gefunden 41.64 pCt. Ag, berechnet 41.9 pCt.)

Mit überschüssigem Silberoxyd gekocht, wird das Silbersalz zersetzt, unter Abscheidung eines Silberspiegels und unter Kohlensäureentwicklung entsteht zunächst der an seinem Geruch leicht kenntliche Monochlorcrotonaldehyd, der dann, wenn genügend Ag_2O vorhanden ist, zu Monochlorcrotonsäure oxydirt wird. Die Monochlorcrotonsäure wurde, aus dem Silbersalz in Freiheit gesetzt, durch ihre charakteristische Krystallform und durch ihren Schmelzpunkt (98^0) als solche erkannt.

Der Aethyläther der Monochlorangelactinsäure



durch Einleiten von Salzsäuregas in die weingeistige Säurelösung dargestellt, ist ein schweres, bei 230^0 unter theilweiser Zersetzung siedendes Oel. Beim Stehen mit Wasser zersetzt er sich allmählig. (Gefunden 20.33 pCt. Cl, berechnet 19.9 pCt.)

Der Isobutyläther $C_5H_6ClO_3 \cdot C_4H_9$ in analoger Weise dargestellt, ist eine schwach gelb gefärbte, bei $235-240^0$ siedende Flüssigkeit, die durch Wasser bei gewöhnlicher Temperatur keine Veränderung zu erleiden scheint.

Das Amid ist nicht in reinem Zustande dargestellt worden.

Monochlordibromoxyvaleriansäure $C_5H_7ClBr_2O_3$ wird am besten durch Versetzen der in Eisessig gelösten Monochlorangelactinsäure mit überschüssigem Brom dargestellt. Nach einigen Tagen zeigt sich eine reichliche Krystallisation, die nach der Trennung von der Mutterlauge und nach dem Trocknen aus Aether umkrystallisirt wird.

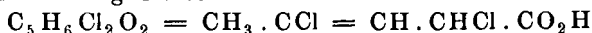
Sie ist leicht in Aether löslich, fast unlöslich selbst in kochendem Benzol und schmilzt bei 169^0 .

Durch die Analyse wurde die oben angegebene Zusammensetzung bestätigt.

- 1) 0.3495 g gaben 0.5835 g Ag Cl + Ag Br
- 2) 0.4139 - - 0.0904 - H₂ O und 0.2978 g CO₂
- 3) 0.4014 - - 0.0810 - H₂ O und 0.2859 - CO₂.

| | Theorie | Versuch |
|---------|------------|------------------|
| C | 19.32 pCt. | 19.62 19.42 pCt. |
| H | 2.25 - | 2.42 2.24 - |
| Cl + Br | 62.96 - | 62.8 — |

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Monochlorangelicasäure. Erwärmt man je ein Mol. der Säure mit je 2 Mol. P Cl₅ längere Zeit im Oelbade auf 120°, so erhält man eine beim Erkalten nicht erstarrende Flüssigkeit, die schon bei wenig erhöhter Temperatur sich schwärzt und daher durch Fractionirung nicht gereinigt werden konnte. Es wurde das Rohprodukt in Wasser gegossen, um zu entscheiden, ob wie bei der Trichloroxyvaleriansäure nur das Säurehydroxyl oder auch das alkoholische Hydroxyl durch Cl ersetzt worden war. In ersterem Falle musste die angewandte Säure regeneriert werden, im zweiten Fall eine Dichlorangelicasäure entstehen. Es zeigte sich, dass der Hauptsache nach das Letztere eingetreten war. Aus dem Wasser schied sich ein schweres Oel ab, das nach öfterem Waschen mit Wasser analysirt wurde und sich als noch nicht ganz reine Dichlorangelikasäure



erwies.

0.2280 g gaben 0.0767 g H₂O und 0.2950 g CO₂. Der Chlorhalt wurde in 5 Analysen gefunden zu 41.54, 41.17, 41.1, 41.27 und 41.22 pCt.

| | Theorie | Versuch |
|-----------------|------------|------------------|
| C | 35.50 pCt. | 35.29 pCt. |
| H | 3.55 - | 3.73 - |
| Cl ₂ | 42.01 - | 41.26 - (Mittel) |

Nach monatelangem Stehen über Schwefelsäure zeigte das Oel Anfänge von Krystallisation.

Das Natriumsalz der Säure krystallisirt. Das Bariumsalz ist ein zähes Harz.

Eigenthümlich ist es, dass die Säure bei gewöhnlicher Temperatur Brom nicht addirt, im Sonnenlicht wirkt das Brom unter langsamer Bromwasserstoffentwicklung ein.

Monochlorangelikasäure C₅H₇ClO₂, wahrscheinlich
 $\text{CH}_3 \cdot \text{CCl} = \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$

Die Dichlorangelikasäure wurde, da sie in Wasser unlöslich ist, in alkoholischer Lösung durch Zink und Salzsäure reducirt, das Reac-

tionsprodukt in Wasser gegossen, das ausgeschiedene Oel wiederholt mit Wasser gewaschen und in Aether aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde getrocknet, der Aether abdestillirt und der Rückstand im Vacuum von den letzten Spuren Aether befreit.

Die Analyse zeigte jedoch, dass dieses Oel nicht die freie Säure, sondern der nicht ganz reine Aethyläther der Monochlorangelica-säure $C_5H_6ClO_2 \cdot C_2H_5$ war.

- 1) 0.2571 g gaben 0.2220 g Ag Cl
- 2) 0.3898 - - 0.2137 - H_2O und 0.7062 g CO_2
- 3) 0.2486 - - 0.1406 - H_2O und 0.4485 - CO_2

| | Theorie | Versuch | |
|----|------------|---------|------------|
| C | 51.69 pCt. | 49.46 | 49.20 pCt. |
| H | 6.7 - | 6.1 | 6.28 - |
| Cl | 21.95 - | 21.36 | — |

Aus den Zahlen ist leicht ersichtlich, dass der Aether mit etwas Monochlorangelactinsäure verunreinigt war. Um aus dem Aether die freie Säure zu gewinnen, wurde er mit Kalilauge verseift, das Kaliumsalz mit Salzsäure zersetzt und die Säure mit Aether ausgeschüttelt. Die gelbgefärbte ätherische Lösung wurde mit Kohle entfärbt, mit Chlorcalcium getrocknet und der Aether verdampft. Die zurückbleibende Säure krystallisirte im Vacuum nach einigen Tagen. Sie zeigte sich schwer in kaltem, leichter in heissem Benzol löslich. Nach dem Umkrystallisiren aus Benzol schmolz sie bei $103-104^\circ$. Zur Analyse reichte das Material nicht mehr aus.

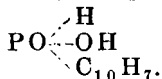
Berlin, Laborat. der Thierarzneischule.

392. W. Kelbe: Ueber Naphtylphosphor- und -arsenverbindungen.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. des Polytechnicums zu Karlsruhe.]

(Eingegangen am 16. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Naphtylphosphorige Säure



Schon früher habe ich gezeigt (diese Ber. IX, 1051), dass die Einwirkung von Phosphorchlorür auf Quecksilberdinaphtyl ähnlich verläuft, wie die von Michaelis und Graeff (diese Ber. VIII, 922) zuerst untersuchte Einwirkung von Phosphorchlorür auf Quecksilberdiphenyl. Und zwar hatte ich dies dadurch nachgewiesen, dass ich das entstandene hochsiedende Produkt zuerst mit Chlor und dann mit Wasser behandelte. Es entstand dadurch die Naphtylphosphinsäure. Es war also ein Naphtylphosphorchlorür, $PCl_2 C_{10}H_7$, gebildet, dieses nahm bei der Behandlung mit Chlor, genau wie das Phosphor-