

Mittheilungen.

567. Robert Schiff: Einwirkung der Aldehyde auf Chloralammoniak.¹⁾

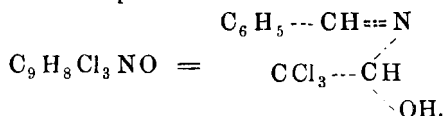
(Eingegangen am 2. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Schon seit langer Zeit bin ich bemüht gewesen, durch Einwirkung freier Aldehyde auf gewöhnliches Aldehydammoniak Basen vom Typus des Acroleinammoniaks zu erzielen, welche jedoch zwei unter sich verschiedene Aldehydresidua mit dem Stickstoff in Verbindung hätten. Jene Versuche sind durchaus erfolglos geblieben, während sich bei Anwendung des Chloralammoniaks die gewünschte Reaction leicht einstellt.²⁾

Mischt man äquivalente Mengen von trockenem Chloralammoniak und Benzaldehyd, so verflüssigt sich das Gemenge unter lebhaftem Erkalten; nach etwa einer Minute tritt schwache Erwärmung ein, und während sich an der Gefäßwandung Wassertröpfchen niederschlagen, gesteht die Masse plötzlich zu einem harten Krystallkuchen.

Derselbe wurde zerkleinert und aus Benzol umkrystallisirt. Man erhält so schneeweisse Blättchen, welche bei 130° C. schmelzen.

Diese Substanz entspricht der Formel:



	Berechnet	Gefunden
C	42.77 pCt.	43.01 pCt.
H	3.16 -	3.38 -
Cl	42.17 -	42.34 -
N	5.54 -	5.93 -

Aehnlich wie der Benzaldehyd wirken auch Valeraldehyd, Furfurol, Oenanthol und Acetaldehyd. Die von den beiden zuerst genannten Aldehyden sich ableitenden Verbindungen krystallisiren auf's Beste, die anderen hingegen nur mit Schwierigkeit.

¹⁾ Ausführlichere Abhandlung siehe Gazzetta chimica VIII.

²⁾ Vor einiger Zeit habe ich in Gemeinschaft mit Herrn G. Tassinari (diese Berichte X, 1787) eine Substanz erwähnt, erhalten durch Einwirkung von Bittermandelöl auf Chloralammoniak in Gegenwart von Lösungsmitteln. Obschon dieselbe die Eigenschaften eines einheitlichen Körpers besass (zwischen der Ausführung der beiden a. a. O. in der zweiten Colonne angeführten Analysen und der in der ersten Colonne angegebenen wurde die Substanz zweimal umkrystallisirt), so gelingt es mir doch nicht mehr, sie darzustellen. Stets erhalte ich jetzt den hier beschriebenen Körper, obschon etwas unrein und in geringer Menge. R. S.

Das Benzylidenchloralammoniak ist durch verdünnte Säuren leicht zersetzlich. Etwas langsamer wird es von kochendem Alkohol und heissem Wasser gespalten; ist jedoch ein Körper zugegen, der Ammoniak leicht aufzunehmen vermag, so ist die Zersetzung eine augenblickliche. Mit einer verdünnten, alkoholischen Lösung von Phenylsenfölschwach erwärmt, regenerirt es sogleich Bittermandelöl und Chloral, während Monophenylsulfoharnstoff sich bildet. Schmelzpunkt 148—149° C.

	Berechnet	Gefunden
C	55.26 pCt.	55.45 pCt.
H	5.26 -	5.61 -

Bei der trocknen Destillation erhält man nur Chloral, Benzaldehyd, Salzsäure und harzige Produkte, aus denen sich keine neue Substanz darstellen liess.

Butylchloralammoniak und Benzaldehyd.

Die beiden Körper schienen, in Gegenwart von wenig Alkohol zusammengebracht, nicht sogleich zu reagiren. Nach langem Stehen verwandelte sich die Masse in ein Gefüge grosser, harter, glasglänzender Krystalle. Dieselben wurden aus Aether umkrystallisirt und erwiesen sich als das vor kurzem von Pinner und Klein¹⁾ beschriebene Trichlorbutylidenimid, jedoch fand ich den Schmelzpunkt etwa 6 Grade höher als jene Forscher, auch war mein Produkt schneeweiss und durchaus lichtbeständig. Schmelzpunkt 169—170°.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{CCl}_3\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH::NH}$	
C	27.51 pCt.	27.25 pCt.
H	3.44 -	3.45 -
Cl	61.03 -	61.05 -
N	8.02 -	8.43 -

Es war also nur eine Wasserelimination aus dem Butylchloralammoniak erfolgt, auf welche der Benzaldehyd wahrscheinlich ohne allen Einfluss war.

Sobald ich das nöthige Material in Händen habe, werde ich das Studium der Aldehyde auf das Butylchloralammoniak wieder aufnehmen.

Rom, 27. November 1878.

¹⁾ Diese Berichte XI, 1491.