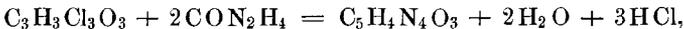


462. A. Pinner: Darstellung von Glyoxalderivaten aus Trichlormilchsäure.

(Eingegangen am 1. August.)

Vor längerer Zeit¹⁾ habe ich in Gemeinschaft mit C. Bischoff aus Chloral und Blausäure das Chloralcyanhydrin und aus Letzterem die Trichlormilchsäure, $\text{CCl}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, dargestellt. Die Gewinnung dieser Säure ist so einfach und leicht, dass sie in kürzester Zeit und in jeder beliebigen Menge bereitet werden kann. Man löst Chloralhydrat in gewöhnlicher, etwa 10—12procentiger und aus einem dem Chloralhydrat gleichen Gewicht Blutlaugensalz hergestellter Blausäure auf, wobei starke Temperaturerniedrigung eintritt, lässt die Lösung 24 Stunden lang stehen, digerirt sie dann mehrere Stunden am Rückflusskühler und dampft sie auf dem Wasserbade ab, bis der Geruch der Blausäure völlig verschwunden ist. Das zurückbleibende und beim Erkalten erstarrende Cyanhydrin übergiesst man in einem Kolben mit dem doppelten Gewicht Salzsäure und leitet in die Masse ohne abzukühlen einen kräftigen Strom Salzsäuregas ein, bis sich alles Cyanhydrin klar gelöst hat und digerirt die Lösung auf dem Wasserbade, bis eine herausgenommene Probe keine Blausäurereaktion mehr zeigt. Die jetzt entstandene Trichlormilchsäure wird abgedampft und die nach dem Erkalten gewonnene Krystallmasse durch Aufnehmen in 2 Theilen Aether vom Salmiak befreit. Nach Verjagung des Aethers hinterbleibt die Trichlormilchsäure genügend rein für alle weiteren Versuche. Die Ausbeute entspricht der Berechnung.

In der Hoffnung, vielleicht folgende Reaktion verwirklichen zu können:



d. h. eine mit der Harnsäure gleich zusammengesetzte Substanz zu erhalten, habe ich die Einwirkung von Harnstoff auf Trichlormilchsäure studirt. Erwärmt man beide über freiem Feuer mit einander, so tritt eine heftige bis zur Verkohlung sich steigende Reaktion ein. Wenn man aber das Gemisch, und namentlich, nachdem man es in wenig Wasser gelöst, im Wasserbade erwärmt, so findet eine langsame Kohlensäureentwicklung statt und man erhält nach etwa 10—12ständiger Digestion eine gelb gefärbte, in kaltem Wasser sehr schwer lösliche, aus heissem Wasser mit Hilfe von Thierkohle leicht in weissen, glänzenden Prismen krystallisirende Substanz, welche alle Eigenschaften des zuerst von Schiff²⁾, dann von Böttinger³⁾ aus

¹⁾ Bischoff und Pinner, diese Berichte V, 208.

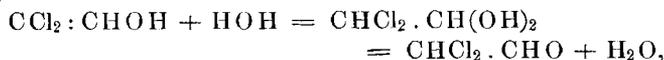
²⁾ Schiff, Ann. Chem. Pharm. 189, 157.

³⁾ Böttinger, diese Berichte XI, 1787.

Glyoxal und Harnstoff dargestellten sogen. Acetylenharnstoffs, $C_2H_2(NH.CO.NH)_2 = C_4H_6N_4O_2$, besitzt¹⁾. Folglich muss die Reaktion in folgender Weise verlaufen sein. Es spaltet sich aus der Trichlormilchsäure zuerst Kohlensäure und Salzsäure ab, so dass eine Vinylverbindung entsteht:



diese Vinylverbindung addirt Wasser und lässt den zweifach gechlorten Aldehyd entstehen:



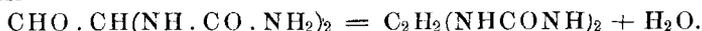
auf welchen der Harnstoff einwirkt, um das Diureid des Dichloraldehyds sich bilden zu lassen:



Die Gegenwart des Wassers bewirkt eine Zersetzung des entstandenen Dichloraldehydharnstoffs im Sinne der Gleichung:



so dass nun wieder der Aldehydsauerstoff auf die beiden Amide der zwei Harnstoffreste einwirken kann, um den Acetylenharnstoff zu liefern:



Wenn man nur sehr wenig oder gar kein Wasser dem Gemisch von Trichlormilchsäure und Harnstoff zusetzt und im Wasserbade digerirt, so entsteht neben dem Acetylenharnstoff eine zweite Verbindung, welche völlig unlöslich ist in Wasser, daher durch wiederholtes Auskochen mit Wasser von jenem nahezu vollständig zu befreien ist und ein weisses, kreydiges Pulver darstellt. Beim Erhitzen zersetzt sich

¹⁾ Es mag nicht unerwähnt bleiben, dass ich in der Analyse von Substanz verschiedener Darstellung nur einmal den Stickstoffgehalt richtig gefunden habe, sonst aber stets zu hoch. Ob die zu hohen Stickstoffzahlen einem Fehler in der Stickstoffbestimmung (nach Dumas) oder, was ich für weniger wahrscheinlich halte, einer Verunreinigung der Substanz mit einem stickstoffreicheren Körper gleicher Löslichkeit zuzuschreiben ist, vermag ich nicht zu unterscheiden. Die Substanz trägt alle Kriterien der Reinheit und ist unzweifelhaft Acetylenharnstoff.

	Berechnet für $C_4H_6N_4O_2$	Gefunden					
		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	33.80	—	33.11	33.75	33.60	32.92	— pCt.
H	4.22	—	4.65	4.51	4.78	4.52	— »
N	39.43	39.09	41.78	41.70	42.59	42.26	42.23 »

Bei den Stickstoffbestimmungen wurde jedesmal die Beobachtung gemacht, dass erst in sehr hoher Temperatur, wenn die Röhre bereits in vollem Glühen sich befindet, die eigentliche Stickstoffentwicklung und dann ziemlich rasch vor sich geht.

diese zweite Verbindung ebenso wie der Acetylenharnstoff ohne zu schmelzen und ist wie in Wasser auch in Alkohol und Aether völlig unlöslich.

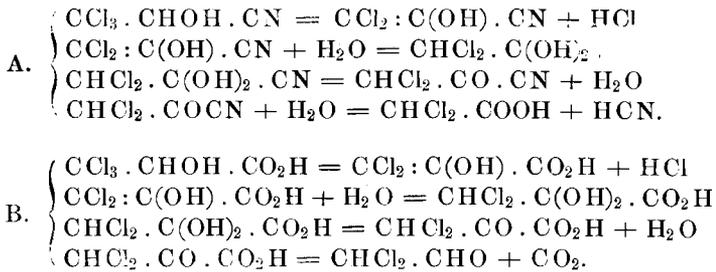
Die Substanz, welche, ohne umkrystallisirt werden zu können, analysirt werden musste, gab folgende, mit Ausnahme des Chlors für Dichlorvinylharnstoff, $\text{CCl}_2 : \text{CH}(\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2)$, ziemlich stimmende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden			
	für $\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}$	I.	II.	III.	IV.
C	23.23	22.44	22.83	23.09	22.57 pCt.
H	2.58	3.49	4.19	3.69	3.40 »
Cl	45.81	43.40	42.85	42.01	41.32 »
N	18.06	18.12	18.45	—	— »
O	10.32	—	—	—	— »

Diese Verbindung habe ich nicht mehr erhalten, als ich die Trichlormilchsäure mit wenigstens der doppelten Menge Wasser verdünnte. Die von mir angewendeten Verhältnisse waren: 10 Theile Trichlormilchsäure, 6 Theile Harnstoff und 20—30 Theile Wasser. Die Ausbeute an Acetylenharnstoff ist vorzüglich.

Der Acetylenharnstoff löst sich unter Ammoniakentwicklung in warmer Natronlauge, ebenso löst er sich leicht in concentrirter Schwefelsäure und zwar in der Kälte ohne Veränderung, so dass er durch Verdünnen der Lösung wieder gefällt werden kann.

Die leichte Umwandlung der Trichlormilchsäure zunächst in Dichloraldehyd erinnert an die interessante, von Wallach gefundene Umwandlung ^{des} Chlorals durch Cyankalium oder des Chloralecyanhydrins durch Kalilauge in Dichloressigsäure. Auch die Reihe der chemischen Prozesse in gleicher Weise verlaufen wie in unserem Fall, wie durch folgende Gleichungen anschaulich gemacht wird:



Um zu erfahren, ob die Ueberführung der Trichlormilchsäure in Dichloraldehyd und Glyoxal nur durch Harnstoff bewirkt wird, habe ich andere, zunächst nur stickstoffhaltige Reagentien auf die Säure

einwirken lassen und dabei stets Glyoxalderivate erhalten. Durch Ammoniak wird die Säure in Glycosin, $C_6H_6N_4$, durch Hydroxylamin in Glyoxim, $C_2H_2(NO_2)_2$, durch Phenylhydrazin in Glyoxalphenylhydrazin, $C_2H_2(N_2HC_6H_5)_2$, verwandelt.

Glycosin.

Uebergiesst man Trichlormilchsäure mit etwa der fünffachen Menge starken Ammoniaks, so findet nur anfangs in Folge der Salzbildung Erwärmung statt, und man erhält eine klare Lösung, die allmählich sich gelbroth, schliesslich rothbraun färbt und nach 3—4 Tagen einen gefärbten, pulverigen Körper fallen lässt. Beim Eindampfen des Filtrats zur Entfernung überschüssigen Ammoniaks erhält man einen braunschwarzen Rückstand, der nur zum Theil sich in kaltem Wasser löst (Salmiak), während der ungelöste Theil identisch ist mit dem erwähnten pulverigen Niederschlag und durch die Gegenwart des überschüssigen freien Ammoniaks in Lösung sich erhielt. Dieser Körper erwies sich als identisch mit dem von Debus beschriebenen Glycosin. — Bekanntlich hat Debus zuerst durch Einwirkung von Ammoniak auf Glyoxal zwei Stickstoffverbindungen erhalten, das in Wasser fast unlösliche Glycosin, $C_6H_6N_4$, und das leicht lösliche stark basische Glyoxalin, $C_3H_4N_2$. Zur Reinigung des Glycosins hat Debus dasselbe in Salzsäure gelöst, die Lösung mit Kohle entfärbt und durch Ammoniak die Base wieder gefällt. Das Glyoxalin reinigte er durch Ueberführung in das schwer lösliche Oxalat. Ich habe es vorgezogen, das Glycosin nicht durch Ueberführen in das leicht lösliche Chlorhydrat, sondern in das in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche Oxalat zu reinigen. Das dunkel gefärbte Pulver wurde mit verdünnter Oxalsäurelösung gekocht, die heisse Lösung durch Thierkohle filtrirt, das beim Erkalten der Lösung in kleinen Warzen sich abscheidende Salz in Wasser wieder gelöst und mit Ammoniak gefällt. So erhielt ich das Glycosin als feines, fast weisses krystallinisches Pulver. Das Glyoxalin, welches ich in dem in Wasser leicht löslichen Theil des oben erwähnten Rückstandes aufsuchte, indem ich denselben abdampfte, mit Alkohol auszog und die alkoholische Lösung nach Verjagung des Alkohols mit Ammoniumoxalat versetzte, habe ich bis jetzt nicht aufzufinden vermocht.

Das Glycosin, welches (von der Kohle herrührend) ganz geringe Spuren von Asche (weniger als 0.1 pCt.) enthielt, lieferte 52.20, 52.16 pCt. Kohlenstoff und 4.75, 4.88 pCt. Wasserstoff; für $C_6H_6N_4$ berechnen sich 53.73 pCt. Kohlenstoff und 4.48 pCt. Wasserstoff. Das Glycosinoxalat, welches ich als saures Salz erhalten habe, lieferte bei der Verbrennung 38.74 pCt. Kohlenstoff und 3.65 pCt. Wasserstoff. Diese Zahlen stimmen für ein Oxalat $C_6H_6N_4 \cdot (C_2H_2O_4)_2$, welches 38.22 pCt. Kohlenstoff und 3.19 pCt. Wasserstoff enthält.

Glyoxim.

Setzt man zu einer wässrigen Lösung von Trichlormilchsäure (1 Molekül) salzsaures Hydroxylamin (2 Moleküle) und Natriumcarbonat bis zur schwach alkalischen Reaktion, erwärmt gelinde und neutralisirt die wieder sauer werdende Flüssigkeit mit Natriumcarbonat, bis nach längerem Erwärmen die Flüssigkeit schwach alkalisch bleibt, so erhält man durch Ausziehen der Flüssigkeit mit Aether das von V. Meyer aus Glyoxal und Hydroxylamin dargestellte Glyoxim. Der nach Verjagung des Aethers hinterbleibende Rückstand schmolz nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser bei 174° (nach V. Meyer schmilzt Glyoxim bei 178°) und lieferte bei der Analyse folgende Zahlen: C = 27.31 pCt., H = 5.14 pCt., berechnet für $C_2H_2(NO_2)_2$: C = 27.27 pCt., H = 4.54 pCt. Die Ausbeute ist zwar eine gute, bleibt aber hinter der berechneten stark zurück (ca. 50 pCt.).

Glyoxaldiphenylhydrazin.

Setzt man zu mit Natriumcarbonatlösung neutralisirter Trichlormilchsäure Phenylhydrazin (etwas mehr als 2 Moleküle), so entsteht ein beim Umschütteln verschwindender Niederschlag (salzsaures Phenylhydrazin?) und die Flüssigkeit färbt sich gelb. Nach 24 Stunden beginnt aus der Flüssigkeit ein in glänzenden Blättern krystallisirender Körper sich abzusecheiden, der innerhalb einiger Tage sich so vermehrt, dass die Flüssigkeit breiig wird, wenn man durch weiteren Zusatz von Natriumcarbonat dafür Sorge trägt, dass die Masse schwach alkalisch bleibt. Die abgesogene Krystallmasse krystallisirt aus Alkohol in grossen glänzenden gelben Blättern, ist leicht in heissem, schwerer in kaltem Alkohol, leicht in Benzol, sehr schwer in Petroleumäther löslich, schmilzt bei $170-171^{\circ}$, ist unlöslich in verdünnter Salzsäure und besitzt die Zusammensetzung $C_{14}H_{14}N_4$:

	Gefunden	Berechnet
C	68.73	70.59 pCt.
H	6.15	5.88 »
N	24.42	23.53 »

Dieselbe Verbindung hat E. Fischer¹⁾ aus Glyoxal und Phenylhydrazin dargestellt.

Ich habe auch Anilin auf Trichlormilchsäure einwirken lassen. Aber da die beiden Substanzen in der Kälte nicht aufeinander reagierten, habe ich die Mischung erwärmt und dabei nur eine Harzmasse erhalten.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 572.

Endlich habe ich Trichlormilchsäure durch Natriumamalgam zu reduciren versucht. Durch Zink und Salzsäure wird die Trichlormilchsäure bekanntlich hauptsächlich in Di- und Monochloracrylsäure verwandelt und es sollte untersucht werden, ob das alkalische Reduktionsmittel vielleicht Kohlensäureabspaltung bewirke. Aber ich habe eine strahlig krystallisirende Säure erhalten, die ihrem Chlorgehalt nach Monochlormilchsäure zu sein scheint: (Cl gefunden 27.03 pCt., für $C_3H_5ClO_3$ berechnet 28.51 pCt.); ich habe diese Reaction bis jetzt nicht weiter verfolgt. Ich beabsichtige später die Wirkung der fixen Alkalien etc. auf Trichlormilchsäure zu studiren.

463. A. Pinner: Ueber die Einwirkung von Phenylhydrazin auf die Imidoäther.

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 1. August.)

Im Anfange dieses Jahres, diese Berichte XVII, 182, habe ich in einer kurzen Notiz mitgetheilt, dass durch Erwärmen von Phenylhydrazin mit salzsaurem Benzimidoäther eine in tiefrothen Nadeln krystallisirende Verbindung, $C_6H_5 \cdot C \begin{matrix} \nearrow N_2HC_6H_5 \\ \searrow N_2H_2C_6H_5 \end{matrix}$, Benzenyldiphenyl-

azidin erhalten werden kann. Ich habe seitdem die Einwirkung von Phenylhydrazin auf den salzsauren Formimidoäther und den salzsauren Acetimidoäther studirt und gefunden, dass wie so vielfach bei den Amidinen die Reactionen nicht bei allen Imidoäthern in gleicher Weise verläuft und das deshalb ein abschliessendes Urtheil über diese Reaction erst später möglich sein wird.

Versetzt man eine absolut alkoholische Lösung von salzsaurem Formimidoäther, $CH \begin{matrix} \nearrow NH \\ \searrow OC_2H_5 \end{matrix} \cdot HCl$, mit etwas mehr als der äqui-

valenten Menge Phenylhydrazin, so entsteht unter Erwärmung ein reichlicher Niederschlag (von salzsaurem Phenylhydrazin?). Lässt man die Masse mehrere Wochen bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so beobachtet man neben dem körnigen Niederschlag, der jetzt mit der Lupe leicht erkennbare Salmiakkrystalle in grosser Menge enthält, gelbe Blättchen, deren Trennung vom Salmiak durch Abfiltriren, Auflösen in heissem Benzol und Fällen mit Petroleumäther bewirkt wurde. Wiederholt aus Alkohol, worin sie in der Kälte schwer, in