

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 Reductionsmittel 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-

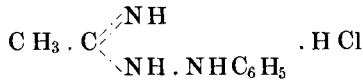
valenten Menge Phenylhydrazin, so entsteht unter Erwärmung ein reichlicher Niederschlag (von salzsaurem Phenylhydrazin?). Lässt man die Masse mehrere Wochen bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so beobachtet man neben dem körnigen Niederschlag, der jetzt mit der Lupe leicht erkennbare Salmiakkrystalle 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

der Hitze leicht löslich sind, umkrystallisirt, schmolzen diese Blättchen bei 185° und veränderten diesen Schmelzpunkt nicht mehr bei weiterem Umkrystallisiren. Mit Salzsäure oder Schwefelsäure übergossen, färben sie sich intensiv roth. Der Analyse nach besitzen sie die erwartete Zusammensetzung des Methenyldiphenylazidins, $\text{CH} \begin{matrix} \nearrow \text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5 \\ \searrow \text{N}_2\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$

	Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_4$		Gefunden	
C	69.03	69.21	68.77	69.29 pCt.
H	6.19	5.66	6.14	5.65 »
N	24.69	23.24	22.08	— »

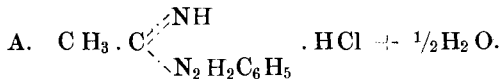
Neben dieser Verbindung entstehen harzige Körper, so dass die Ausbeute an Azidin keine gute ist.

Bei Anwendung von Acetimidoäther statt des Formimidoäthers beobachtet man dieselben Erscheinungen, nur nimmt man nach mehrwöchentlicher Einwirkung auf dem feinkörnigen Niederschlag grosse Drusen von langen, durchsichtigen, farblosen Prismen wahr, während die Lösung, wie im vorhergehenden Fall, tief roth gefärbt ist. Die Prismen erwiesen sich unlöslich in Aether und Benzol, dagegen sehr leicht löslich in Alkohol, und wurden durch wiederholtes Umkrystallisiren aus wenig Alkohol gereinigt. Die Verbindung ist

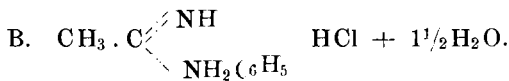


zusammengesetzt, ist also salzsaures Aethenylphenylazidin (wobei unerörtert bleiben soll, ob das Phenylhydrazinradical als Imido- oder Amidogruppe mit dem Aethenyl verbunden ist) und krystallisirt aus warmem Alkohol mit $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser, aus kaltem Alkohol beim Verdunsten der Lösung mit $1\frac{1}{2}$ Mol. Wasser.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:



	Berechnet		Gefunden	
C	49.36	49.61	49.70	pCt.
H	6.68	7.31	7.29	»
N	21.59	21.15	—	»
Cl	18.25	19.4	—	»



	Berechnet		Gefunden	
C	45.18		45.02	pCt.
H	7.06		6.78	»
Cl	16.71		16.56	»

Das mit $1\frac{1}{2}$ H₂O krystallisirende Salz wird erst bei 150° wasserfrei, beginnt aber schon bei dieser Temperatur sich ein wenig zu zersetzen (Wasser gefunden 13.66, berechnet 12.69 pCt.).

Ich gedenke später, wenn ich noch mehr Imidoäther nach dieser Richtung hin untersucht haben werde, auf die beschriebenen beiden Verbindungen zurückzukommen.

464. A. Pinner: Einwirkung von Benzoylchlorid auf die Amidine.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 1. August.)

Die verschiedenartigen und eigenthümlichen Resultate, welche ich beim Erwärmen der verschiedenen Amidine mit Essigsäureanhydrid erhalten habe, erheischen behufs Aufklärung der überraschenden Reactionen die Wirkung anderer Säureanhydride auf die Amidine zu studiren. Ich habe jetzt diese Reaction auszuführen begonnen und möchte heute die ersten gewonnenen Resultate mittheilen. Jedoch muss ich vorausschicken, dass ich bis jetzt nur Benzoylchlorid, nicht Benzoösäureanhydrid, habe einwirken lassen und dass es wohl möglich ist, dass das Säureanhydrid in anderer Weise wirkt wie das Säurechlorid.

Salzsaures Benzamidin wurde mit 2 Mol. Benzoylchlorid übergossen und im Oelbade langsam erwärmt. Erst bei etwa 120—125° beginnen aus der mit dem Kolben verbundenen langen Röhre geringe Salzsäuredämpfe sich zu entwickeln, aber schon bei etwa 135° tritt plötzlich eine so energische Reaction ein, dass die ganze Masse in das lebhafteste Sieden geräth und ein Theil der Substanz sich verflüchtigt. In kurzer Zeit ist diese heftige Reaction beendet. Ich habe das Erhitzen der Masse im Oelbade auf 146° so lange fortgesetzt, bis keine Salzsäuredämpfe mehr sich entwickelten; und die nach dem Erkalten krystallinisch erstarrte Masse mit ganz verdünntem Alkohol ausgekocht, wobei in untergeordneter Menge eine schwer in Alkohol lösliche, bei 231° ohne jegliche Zersetzung schmelzende Substanz zurückblieb. Die erhaltene Lösung schied beim Erkalten grosse Mengen von Krystallen ab und wurde, um die aus dem überschüssigen Benzoylchlorid entstandene Benzoösäure zu entfernen, mit verdünnter Natronlauge schwach alkalisch gemacht, filtrirt und die Krystalle in heissem Wasser gelöst. Beim Erkalten krystallisirten lange, dünne, seideglänzende, sehr stark