

**308. P. Boessneck: Ueber die Condensation von Chloralhydrat mit tertiären aromatischen Aminen.**

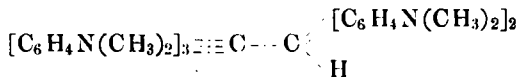
(Eingegangen am 30. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

[Erste Mittheilung.]

Bei Wiederholung der Versuche von O. Fischer<sup>1)</sup>, sowie E. und O. Fischer<sup>2)</sup> über die Condensation von Chloral mit Dimethylanilin, wurden einige Beobachtungen gemacht, die jene Forscher in ihren Mittheilungen nicht erwähnen, die jedoch von einigem Interesse zu sein scheinen.

Es soll sogleich erwähnt werden, dass es nicht gelang, aus den Reactionsproducten die Leukobase eines rein violetten Farbstoffs zu isoliren. Die näheren Verhältnisse, unter denen operirt wurde, waren folgende:

20 g Chloralhydrat werden in 50 g Dimethylanilin gelöst und in dieses Gemisch — das Gefäss befindet sich im kochenden Wasserbade — nach und nach 10 g Zinkchlorid eingetragen. Die eintretende Condensation der angewandten Ingredienzien macht sich durch Annahme einer blaugrünen Farbe und einer dickflüssigen Beschaffenheit der Mischung bemerkbar. Setzt man das Zinkchlorid sehr rasch zu, so verläuft die Reaction äusserst energisch und unter lebhafter Gasentwicklung. Nach 3—4 Stunden wird die Reaction unterbrochen, das Reactionsproduct in verdünnter Salzsäure gelöst und mit Ammoniak im Ueberschuss die Basen abgeschieden. Dieselben werden beim Erkalten halbfest, sodass man die ammoniakalische Lösung des Zinkoxydes abgiessen kann. Im Rückstand befinden sich, neben unverändertem Dimethylanilin, die Condensationsproducte. Um diese zu trennen, behandelt man die dunkel gefärbte, halbfeste Masse mit Aether, wobei Dimethylanilin und die später zu beschreibende basische Verbindung in Lösung gehen, während eine andere Base, wohl das von O. Fischer aufgefundenene Methylderivat des Pentaphenyläthans



wegen seiner Schwerlöslichkeit in Aether zurückbleibt. Da dieser Körper auch von Alkohol nur in sehr geringen Mengen aufgenommen wird, krystallisirt man ihn am besten aus Benzol und erhält ihn auf diese Weise leicht im Zustand der Reinheit, bei einer Ausbeute von ungefähr 50 pCt. vom Gewichte des angewandten Chloralhydrates. Seinen Schmelzpunkt fand ich bei 184° liegend.

1) Diese Berichte XI, 951.

2) Diese Berichte XI, 2095.

Durch Oxydation liefert dieses Condensationsproduct — wie auch schon von O. Fischer angegeben — einen Farbstoff von grünblauer Nüance; dabei tritt eine Spaltung der Base nicht ein, so dass der Farbstoff ein Abkömmling des Aethans ist. Die Oxydation wurde mit Bleisuperoxyd vorgenommen, der umgelöste Farbstoff wurde in essigsaurer Lösung wieder reducirt, die Leukobase mit Ammoniak abgeschieden und aus Alkohol umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt stimmte mit dem der ursprünglich angewandten Leukobase überein.

Um das nebenbei entstandene Condensationsproduct zu isoliren, wird die auf oben angegebene Weise erhaltene ätherische Lösung verdampft und aus dem öligen Rückstand das nicht in Reaction getretene Dimethylanilin mit Wasserdämpfen abgetrieben. Als nicht flüchtig bleibt ein dunkler, theeriger, schwarzer Körper zurück, der beim Erkalten erstarrt, aus dem es mir aber nicht gelang, weder durch absoluten Alkohol noch durch irgend ein anderes Mittel die von Fischer beschriebene Leukobase eines violetten Farbstoffs zu isoliren.

Um so überraschender war die Beobachtung, dass sich jener schwarze, halb feste Körper beim Uebergiessen mit Salzsäure in einen Krystallbrei verwandelt. Die Krystalle bestehen aus dem Chlorhydrat einer neuen Base. Sie werden auf einem Filter abgesaugt und mit Weingeist gewaschen; alle Verunreinigungen befinden sich alsdann im Filtrat, während das Chlorhydrat rein weiss zurück bleibt und durch Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure leicht im Zustand chemischer Reinheit erhalten werden kann. Man erhält auf diese Weise etwa 5 g des Chlorhydrates aus 20 g Chloralhydrat und 50 g Dimethylanilin.

Das aus Wasser krystallisirte salzsaure Salz der neuen Basis bildet schöne, farblose Nadeln, die sich beim trocknen Erhitzen unter Salzsäureentwicklung zersetzen und bei Behandlung mit Oxydationsmitteln keinen Farbstoff liefern.

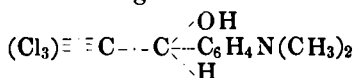
Die freie Base wird aus der Lösung ihrer Salzsäureverbindung in Wasser durch Alkalien zunächst ölförmig gefällt, erstarrt aber sehr bald zu weissen Blättchen, die sich durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol vollständig reinigen lassen. Beim Schmelzen des Körpers tritt vollständige Zersetzung ein, der Schmelzpunkt der Base liegt bei 111°.

Die neue Base erwies sich alsbald als chlorhaltig. Ein einfaches Additionsproduct von Chloral und Dimethylanilin liegt jedoch nicht vor, wie man bei der grossen Neigung des Chlorals, derartige Verbindungen einzugehen, wohl annehmen konnte. Es gelingt auf keine Weise, Dimethylanilin aus dem Condensationsproduct abzuschneiden. Ein Fingerzeig zur Interpretation der Constitution dieser neuen Base ergibt sich jedoch aus ihrem Verhalten beim Erhitzen mit Alkalien. Erwärmt man nämlich die Base oder ihr Chlorhydrat mit Kalilauge,

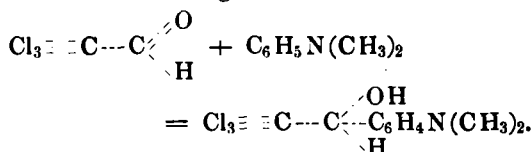
so macht sich sehr bald der Geruch nach Chloroform bemerkbar, ein Beweis, dass die  $\text{CCl}_3$ -Gruppe des Chlorals unverändert in die neue Verbindung übergegangen ist. Nebenbei entsteht ein farbloser, fester, chlorfreier Körper, der mit Wasserdämpfen flüchtig ist und entweder im Kühlrohr oder beim Erkalten des Destillates in der Vorlage erstarrt.

Eine Bestimmung des Chlors der freien Base vom Schmp.  $111^\circ$  ergab einen Gehalt an diesem Halogen von 39.88 pCt.

Nach der erwähnten Spaltung beim Erhitzen mit Alkali, der dabei statthabenden Bildung von Chloroform und mit Zugrundelegung des Analysenergebnisses, darf man der mehrfach erwähnten Base wohl folgende Constitutionsformel geben:

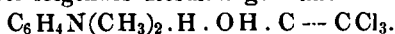


wonach ihr ein Chlorgehalt von 39.66 pCt. zukommt und sich ihre Entstehung durch Lösung der doppelten Bindung des Ketonsauerstoffs im Chloral erklärt, also nach folgendem Schema:



Dazu stimmt ferner die Existenz eines Acetylderivates dieser Verbindung, welches sich beim Kochen derselben mit Essigsäureanhydrid bildet und welches bei  $84-85^\circ$  schmilzt.

Ferner wurde eine Salzsäurebestimmung im Chlorhydrat vorgenommen und dabei folgendes Resultat gewonnen:



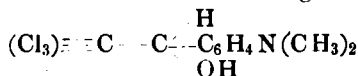
	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
HCl	11.97	11.79	11.94 pCt.

Das Condensationsproduct gleicher Moleküle Chloral und Dimethylanilin erscheint nunmehr als

Dimethylamidophenyl-oxy-trichloräthan  
oder als Dimethylamidophenyltrichloräthylalkohol.

Die Schwerlöslichkeit des Chlorhydrates in Wasser ist für diese Base charakteristisch, die Salze mit anderen Mineralsäuren sind leichter löslich.

Nachdem die Constitution der Verbindung als



erkannt war, lag der Gedanke nahe, dass dieser Körper das zunächst

bei der Condensation von Chloralhydrat mit Dimethylanilin auftretende Condensationsproduct sei, welches alsdann durch die weitere Einwirkung des Dimethylanilins in das von Fischer beschriebene Derivat des fünffach phenylirten Aethans überginge. Es hat denn auch in letzter Zeit nicht an Versuchen gefehlt, durch Abänderung der Einwirkungsbedingungen zu höheren Ausbeuten an der chlorhaltigen Base zu gelangen, die nur bis zu einem gewissen Grad von Erfolg gekrönt wurden.

Zunächst wurde versucht, durch Abkürzung der Einwirkungsdauer die Condensation gleicher Moleküle Chloral und Dimethylanilin herbeizuführen. Sobald man dabei im kochenden Wasserbad operirt, ist es sehr schwer, die Bildung des methylirten Pentaphenyläthans zu umgehen, dessen Auftreten sich durch die eintretende Blaugrünfärbung der Masse kundgiebt. Gleichwohl lässt sich bei Unterbrechung der Reaction nach  $\frac{3}{4}$  Stunden eine relativ grössere Menge von der chlorhaltigen Base isoliren, als es unter eingangs angeführten Bedingungen möglich war. Variationen in den Gewichtsverhältnissen der angewandten Componenten scheinen dabei auf die relativen Mengen der beiden entstehenden Basen ohne Einfluss zu sein. Bessere Erfolge erzielt man durch Manipuliren bei niederen Temperaturen. Schon beim Stehenlassen eines Gemisches von Chloralhydrat und Dimethylanilin mit Zinkchlorid in der Kälte macht sich eine Verdickung der Masse bemerkbar. Nach 24stündigem Stehen lässt sich aus dem Gemisch die chlorhaltige Base mit Leichtigkeit isoliren, während das methylirte Pentaphenyläthan überhaupt nicht nachgewiesen werden kann. Am besten arbeitet man bei einer Temperatur von ungefähr  $50^{\circ}$  C.

10 g Chloralhydrat werden in ca. 40 g Dimethylanilin warm gelöst und in die erkaltete Mischung rasch und unter beständigem Umschwenken 5 Theile Zinkchlorid, pulverisirt, eingetragen. Eine grössere Menge Zinkchlorid bewirkt selbst bei  $50^{\circ}$ , unter Selbsterwärmen der Masse die Bildung des Pentaphenyläthanderivates als Hauptproduct der Reaction. Nachdem das Gemisch ca. 24 Stunden bei etwa  $50^{\circ}$  gestanden, behandelt man mit etwas Wasser und Ammoniakflüssigkeit, bis alles Zinkoxyd in Lösung gegangen ist. Die freien Basen schüttelt man mit Aether aus, verdampft diesen und treibt überschüssiges Dimethylanilin mit Wasserdämpfen ab. Die zurückbleibende, dunkle harzartige Masse wird beim Erkalten zähe. Man übergiesst sie mit starker Salzsäure, begünstigt durch gelindes Erwärmen die Bildung des Chlorhydrates, welches sich alsbald weiss, krystallinisch abscheidet, saugt dieses nach dem Erkalten der Flüssigkeit ab und krystallisirt es zur völligen Reinigung einmal aus heissem Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure um.

Leider bleibt auch bei dieser Art des Manipulirens die Ausbeute an der chlorhaltigen Base weit hinter der theoretisch berechneten zurück. Bei Anwendung von 10 g Chloralhydrat erhält man nur etwa 7 g Chlorhydrat, während die Theorie 18.2 g verlangen würde.

Löst man, wie schon angegeben, Chloralhydrat unter Erwärmen in Dimethylanilin und leitet in das erkaltete Gemisch einen Strom trockner Salzsäure, bis alles Dimethylanilin an diese gebunden ist, so lässt sich auch hierbei, nach längerem Stehen, mit oder ohne gelindem Erwärmen die Bildung der gesuchten Base constatiren, die Ausbeute ist jedoch nur eine sehr geringe. Auch Chlorcalcium wirkt auf ein Gemisch von Chloral und Dimethylanilin condensirend ein, während dies concentrirte Schwefelsäure nicht thut.

Was nun die schon erwähnte Spaltung des Dimethylamidophenyl-oxytrichloräthans (Schmp. 111°) mit Alkali anbelangt, so verläuft dieselbe bei Anwendung wässrigen Alkalis durchaus nicht glatt. Man übergiesst in einem Kolben die Base, oder deren Chlorhydrat, mit einem Ueberschuss von starker Kalilauge und leitet Wasserdampf in die Masse ein. Alsbald zeigt sich der Chloroformgeruch und bei guter Kühlung scheiden sich am Boden der Vorlage Tröpfchen von Chloroform ab, welches durch die Isonitrilreaction beim Erhitzen mit Anilin und alkoholischem Kali als solches identificirt wurde. Zugleich geht mit den Wasserdämpfen ein farbloser Körper über, der sich beim langsamen Destilliren bereits im Kühlrohr, sonst beim Erkalten des Destillates in farblosen Blättchen abscheidet. Der Körper löst sich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, man krystallisirt ihn am besten aus heissem Weingeist um, den man bis zur Trübung mit Wasser versetzt hat. Sehr schön krystallisirt er auch aus heissem Wasser. Der kalten, wässrigen Lösung wird er durch Aether entzogen.

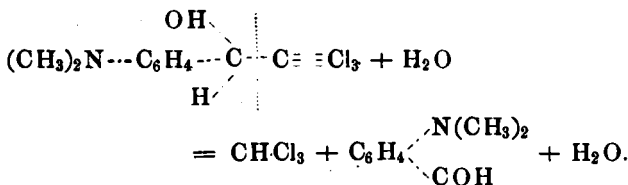
Sein Schmelzpunkt liegt bei 73°. Er löst sich in allen Säuren und wird durch Alkalien aus diesen Lösungen wieder abgeschieden.

Nach den bisher an diesem Spaltungsproduct beobachteten Eigenschaften scheint mir in ihm einer der drei möglichen Dimethylamidobenzaldehyde vorzuliegen, wofür ich analytische Belege nachzubringen hoffe und für welche Auffassung noch folgende Verhaltensweisen des Körpers sprechen.

Beim Kochen seiner alkoholischen Lösung mit frisch gefälltem Silberoxyd entsteht ein intensiver Silberspiegel.

Nach langanhaltendem Kochen mit alkoholischem Kali ist er aus der Lösung durch Wasser nicht mehr abcheidbar, vielmehr hat sich wahrscheinlich, und analog dem Verhalten anderer aromatischer Aldehyde, die dem Dimethylamidobenzaldehyd entsprechende Dimethylamidobenzoësäure neben dem Dimethylamidobenzylalkohol gebildet.

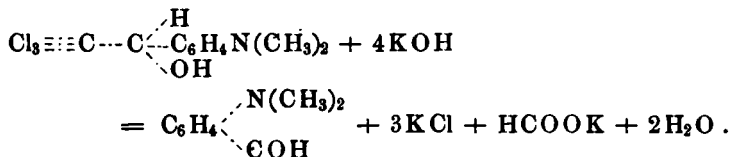
Die Entstehung des Dimethylamidobenzaldehydes, welcher seine basischen Eigenschaften der  $\text{---N(CH}_3)_2$ gruppe verdankt, aus dem Dimethylamidophenyltrichloräthylalkohol lässt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen:



Glatter als mit wässrigem Alkali scheint die eben erwähnte Spaltung bei Anwendung alkoholischen Kalis zu verlaufen.

Man löst die chlorhaltige Base oder ihr Chlorhydrat in kaltem alkoholischem Kali auf und erwärmt kurze Zeit. Das primär auftretende Chloroform zersetzt sich in bekannter Weise sofort unter stürmischer Reaction mit dem Alkali, während das andere Spaltungsprodukt gelöst bleibt. Man verdünnt sofort mit Wasser und entzieht der Flüssigkeit den Dimethylamidobenzaldehyd mit Aether.

Der Verlauf der Reaction entspricht alsdann folgender Gleichung:



Ich hoffe, andere tertiäre aromatische Amine auf ihr Verhalten zu Chloralhydrat zu prüfen und werde auch einige Condensationsversuche mittelst der durch Spaltung der chlorhaltigen Basen erhaltenen Körper (Dialkylamidobenzaldehyde?) ausführen.

Leipzig-Lindenau, 29. Mai. 1885.