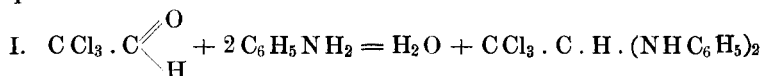


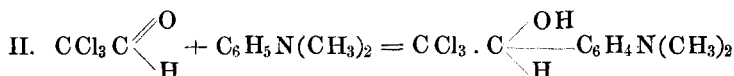
134. P. Boessneck: Ueber die Condensation von Chloralhydrat mit secundären aromatischen Aminen.

(Eingegangen am 14. März.)

Nach Versuchen von Wallach und Amato<sup>1)</sup> reagirt Chloral mit Anilin unter Wasseraustritt und Bildung des Trichloräthylidendiphenamins



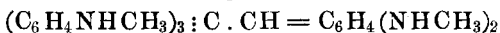
während tertiäre Amine nach späteren Versuchen<sup>2)</sup> die Aldolcondensation mit Chloral eingeben



Es schien mir nun interessant, das Verhalten der secundären Amine gegenüber Chloral zu untersuchen, obgleich nach den Beobachtungen Wallach's anzunehmen war, dass die Reaction analog der durch Gleichung II versinnlichten verlaufen würde. Der Versuch hat diese Vermuthung bestätigt.

Condensation von Monomethylanilin mit Chloralhydrat.

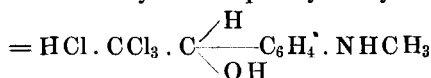
Löst man 1 Molekül Chloralhydrat in 1 Molekül Monomethylanilin unter Erwärmen auf, so färbt sich die gelbliche Lösung bald rothbraun, nach Kurzem — unter Selbsterwärmen der Mischung — schlägt die Farbe in Grün um. Man muss jetzt für Kühlung sorgen, da im anderen Falle die Reaction mit grosser Heftigkeit zur Verbindung



führt.

Das erkaltete Gemisch überlässt man bei etwa 40—50° noch 24 Stunden der Ruhe, übersättigt alsdann mit Ammoniak und destillirt das nicht in Reaction gegangene Monomethylanilin mit Wasserdämpfen ab. Die zurückbleibende Masse scheidet beim Uebergiessen mit starker Salzsäure sofort

salzsaures Monomethylamidophenyl-oxy-trichloräthan



ab, welches abgesogen, mit Alkohol gewaschen und aus heissem Wasser, dem etwas Salzsäure zugesetzt worden ist, umkrystallisirt

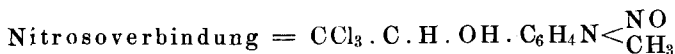
<sup>1)</sup> Diese Berichte V, 251, 292; O. Cech, diese Berichte IX, 337.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 1516; XIX, 365; XX, 3193.

wird. Dieses Chlorhydrat bildet dicke Prismen, die in heissem Wasser leicht, in kaltem sehr schwer löslich sind.

Die freie Base wird mit Ammoniak aus der Lösung des Chlorhydrates abgeschieden, nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol zeigt sie den Schmelzpunkt  $112^{\circ}$ , bei welcher Temperatur sie sich zersetzt.

Berechnet für		Gefunden
$\text{CCl}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$		
Cl	41.8	41.3 pCt.



Fügt man zu der mit Salzsäure versetzten Lösung des eben beschriebenen Chlorhydrates in Wasser Natriumnitrit, so scheidet sich die Nitrosoverbindung der Base sofort als bald erstarrendes Oel aus; der Körper wird behufs Reinigung aus Weingeist umkrystallisirt, die erhaltenen Nadeln schmelzen bei  $117-118^{\circ}$ , eigenthümlicherweise ohne sich dabei zu zersetzen; ein Zerfall der Verbindung tritt erst bei etwa  $140^{\circ}$  ein.

Die Nitrosoverbindung ist, wie nicht anders zu erwarten, ein indifferenten Körper, löslich in Alkohol, Eisessig, Aether.

#### Condensation von Monoäthylanilin mit Chloralhydrat.

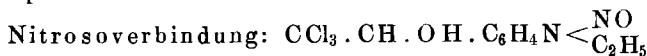
Monoäthylanilin verhält sich dem Chloralhydrat gegenüber genau wie das niedere homologe secundäre Amin.

#### Salzsaures Monoäthylamidophenyl-oxy-trichloräthan



krystallisirt in zu Rosetten gruppirten Nadeln.

Die freie Base, mit Ammoniak als Oel abgeschieden, erstarrt nach einiger Zeit. Aus Alkohol umkrystallisirt, zeigt der Körper den Schmelzpunkt  $98^{\circ}$ . Die



wird wie oben angegeben dargestellt. Sie wird aus heissem Wasser oder Weingeist umkrystallisirt und schmilzt unter Zersetzung bei  $138^{\circ}$ . Beim Erwärmen wird der Körper stark elektrisch.

Analyse:

Berechnet für		Gefunden
$\text{CCl}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N} \begin{matrix} \text{NO} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$		
Cl	35.8	35.44 pCt.

Die beschriebenen beiden Condensationsproducte spalten beim Erhitzen mit Alkalien Chloroform ab und gehen dabei in den Monomethyl- resp. Monoäthylamidobenzaldehyd über. Bei Anwendung alkoholischen Kalis entstehen Körper von saurer Natur, die noch nicht untersucht worden sind. Die mittelst starken wässrigen Alkalis erhaltenen Aldehyde zeigen sich den früher beschriebenen dialkylamidirten Benzaldehyden sehr ähnlich; es soll gelegentlich später über diese Körper berichtet werden.

Leipzig-Lindenau, den 12. März 1888.

### 135. Karl Auwers und Victor Meyer: Untersuchungen über die zweite van t'Hoff'sche Hypothese<sup>1)</sup>.

(Eingegangen am 1. März.)

#### Einleitung.

In seiner epochemachenden Arbeit über die räumliche Anordnung der Atome in den Molekülen hat van t'Hoff<sup>2)</sup> drei Hypothesen aufgestellt, welche sich kurz folgendermaassen formuliren lassen:

1. Die vier Affinitäten eines Kohlenstoffatoms sind nach den Ecken eines regulären Tetraeders gerichtet, in dessen Mittelpunkt das Kohlenstoffatom gedacht ist. Kohlenstoffverbindungen der Formel  $C(a\ b\ c\ d)$  müssen daher in zwei isomeren Formen möglich sein, deren Moleküle sich verhalten wie Gegenstand und Spiegelbild. Ein Kohlenstoffatom, das mit vier verschiedenen Gruppen verbunden ist, wird ein asymmetrisches genannt. Die Isomerie optisch activer, chemisch gleich constituirter Substanzen beruht auf Anwesenheit eines oder mehrerer asymmetrischer Kohlenstoffatome. — Diese erste Hypo-

<sup>1)</sup> Der Kgl. Ges. d. Wissensch. zu Göttingen mitgetheilt am 1. März 1888.

<sup>2)</sup> van t'Hoff - Herrmann, Braunschweig, 1877. — Wir nehmen im Folgenden stets auf diese Ausgabe, nicht aber auf die schon 1875 erschienene Schrift van t'Hoff's «la chimie dans l'espace» Bezug, da in der deutschen Ausgabe die Gedanken in klarerer Weise präcisirt sind, als in der älteren französischen. In wie weit an diesem Verdienste der Uebersetzer und Herausgeber der deutschen Ausgabe, F. Herrmann, theilnimmt, vermögen wir nicht zu entscheiden.