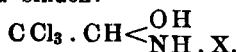


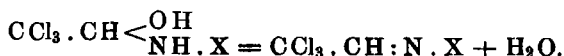
**289. R. Moscheles: Ueber die Bildung von Chloralmido-  
verbindungen.**

(Eingegangen am 1. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Mit einer Arbeit über die neueren, vom Chloral sich ableitenden Schlafmittel beschäftigt, versuchte ich die im Aldehydrest vorhandene freie Hydroxylgruppe zu binden:



Versuche zur Einführung einer Alkylgruppe schlugen fehl, solche zur Einführung eines Säurerestes führten zur bemerkenswerthen Thatsache einer Wasserabspaltung innerhalb des Moleküles

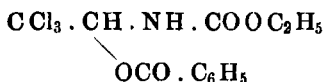


Lässt man bei niedriger Temperatur, am besten 0° C., auf die Lösung solcher Chloralammoniakverbindungen in titrirter Alkalilösung Säurechloride oder Anhydride einwirken, so findet sofort die Ausscheidung der betreffenden Anhydroverbindung statt. Bei Anwendung eines Säurechlorides ist 1 Molekül, eines Säureanhydrides sind 2 Moleküle Alkali erforderlich. Jeder Ueberschuss stört den Process, der überhaupt mit grösster Schnelligkeit ausgeführt werden muss. Die Ausbeute ist nahezu theoretisch.

Auf diesem Wege stellte ich unter Zuhülfenahme von Acetylchlorid, Propionylchlorid, Benzoylchlorid, Essigsäureanhydrid und Phtalsäureanhydrid folgende Verbindungen her:

$\text{CCl}_3 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$	. . .	Schmp. 143° C.
$\text{CCl}_3 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{CHO}$	. . . . .	> 193° C.
$\text{CCl}_3 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$	. . . . .	> 207° C.
$\text{CCl}_3 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	. . . . .	Zersetz. 142° C.

Den ersten Versuch führte ich mit Chloralurethan und Benzoylchlorid aus und erwartete entsprechend der Baumann'schen Methode zur Einführung von Säureresten in hydroxylhaltige Verbindungen die Bildung von Benzoylchloralurethan:



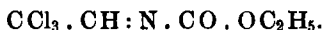
Die Elementaranalyse ergab jedoch folgende Zahlen, die sich mit der Formel nicht in Einklang bringen liessen:

	Gefunden
C . . .	27.27 pCt.
H . . .	3.10 »
N . . .	6.18 »

Versuche, die vorhandene Benzoylgruppe abzuspalten, erwiesen, dass die Substanz überhaupt keine Benzoesäure enthält, und fand ich selbe schliesslich in der Reactionsflüssigkeit an Alkali gebunden, das ich zum Waschen der entstandenen Verbindung verwendet hatte. Um ein Versehen von vornherein auszuschliessen, stellte ich mir zunächst chemisch reines Chloralurethan her, von dessen Reinheit ich mich durch folgende Analyse überzeigte:

Chloralurethan		
$\text{CCl}_3 \cdot \text{CH} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$	Theorie	Gefunden
C . . . . .	25.37	25.07 pCt.
H . . . . .	3.38	3.42 »
N . . . . .	5.91	6.00 »

Der Vergleich der aus der Elementaranalyse für die neue Verbindung sich ergebenden Formel mit der von Chloralurethan ergab ein Minus von 1 Molekül Wasser, woraus ich auf folgende aufgelöste Formel schloss:

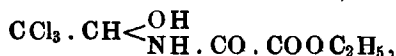


Um mich von der Richtigkeit meiner Annahme zu überzeugen, versuchte ich die Herstellung obiger Homologen, deren Analysen ich untenstehend folgen lasse:

$\text{CCl}_3 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{CHO}$	Theorie	Gefunden
C . . . . .	20.63	20.52 pCt.
H . . . . .	1.15	1.91 »
N . . . . .	8.00	7.80 »
$\text{CCl}_3 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$	Theorie	Gefunden
C . . . . .	25.46	25.57 pCt.
H . . . . .	2.12	2.61 »
N . . . . .	7.42	7.14 »
$\text{CCl}_3 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	Theorie	Gefunden
C . . . . .	43.11	42.88 pCt.
H . . . . .	2.35	2.55 »
N . . . . .	5.58	5.17 »

Die resultirenden Verbindungen sind in Wasser unlöslich, in Alkohol und Eisessig leicht löslich und zeichnen sich durchweg durch grosses Krystallisationsvermögen aus. Thierversuche ergaben die völlige Wirkungslosigkeit dieser Körper, die zum Theil unverändert wieder abgeschieden wurden und sich durch Extraction mit Aether oder Sublimation aus den Fäces wiedergewinnen liessen.

Diese Arbeit fortsetzend, stellte ich nach dem von Bischoff (diese Berichte VII, 631) angegebenen Verfahren durch Condensation von Chloral mit Oxamäthan Chloraloxamäthan,



her. Der Körper krystallisirt leicht aus Alkohol und Eisessig, ist wenig löslich in Wasser und schmilzt bei 121° C.

$\text{CCl}_3 \cdot \text{CH} \begin{cases} \text{OH} \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{cases}$	Theorie	Gefunden
C . . . . .	27.22	26.89 pCt.
H . . . . .	3.02	2.63 »
N . . . . .	5.29	5.13 »

Leider wurde ich durch Berufsgeschäfte abgehalten, diese Arbeit zu vollenden, und hoffe in nächster Zeit über die Resultate der genaueren Untersuchung dieser Reaction und der sich dabei bildenden Verbindungen, deren Eigenschaften, Umsetzungsproducte und Beziehungen berichten zu können.

Berlin, im Mai 1891.

Chemisch-technische Versuchsanstalt Dr. Moscheles.

## 290. Fr. Heusler: Ueber das Verhalten des Zimmtaldehyds gegen saure schweflige Alkalien.

(Eingegangen am 1. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Das Verhalten des Zimmtaldehyds gegen saure schweflige Alkalien ist im Jahre 1852 von Bertagnini<sup>1)</sup> untersucht worden. Derselbe beobachtete die Bildung einer festen Doppelverbindung beim Schütteln von Zimmtöl mit einer concentrirten Lösung von schwefligsaurem Kali; die Untersuchung dieser Verbindung zeigte ihm »Erscheinungen, die ein besonderes Interesse zu haben schienen«; sein Versprechen, »bald auf den Gegenstand wieder zurückzukommen«, scheint indessen Bertagnini nicht eingelöst zu haben.

Dass das Verhalten des Zimmtaldehyds gegen Alkalibisulfit ein aussergewöhnliches ist, wurde bestätigt durch Beobachtungen, welche die Herren Bertram und Gildemeister im Laboratorium der Firma Schimmel & Co. in Leipzig machten. Dieselben fanden, dass Zimmtaldehyd von einer siedenden Lösung von saurem schwefligsaurem Natron unter Bildung eines leichtlöslichen Salzes aufgenommen wird, und gründeten auf diese Reaction eine Methode zur Bestimmung des Zimmtaldehydgehalts im Cassiaöl<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 85, 271.

<sup>2)</sup> »Handelsberichte« von Schimmel & Co., April 1890, 12.