

schon die Existenz der Nucleïnsäuren mit dieser Auffassung unvereinbar.

Völlig unabhängig von den erwähnten Anschauungen Leo Liebermann's ist die Frage, ob in der Nucleïnsäure eine Anhydridform der Phosphorsäure enthalten ist, die durch Vereinigung mehrerer Moleküle Metaphosphorsäure entsteht. Der Eine von uns hat darauf hingewiesen ¹⁾, dass sich für diese Auffassung einige Wahrscheinlichkeitsgründe anführen lassen. Indess ist bisher ein Beweis für das Vorkommen von Metaphosphorsäuren in den Organismen nicht geliefert worden.

Die ausführliche Mittheilung dieser Untersuchungen wird in der Zeitschrift für physiologische Chemie erfolgen.

515. Michael Altschul und Victor Meyer: Zur Kenntniss der Chlorirung des Aethylalkohols.

[Mitgetheilt von Victor Meyer.]

(Eingegangen am 16. November.)

Unter den zahlreichen Verbindungen, welche man als Producte der Chlorirung des Weingeistes aufgefunden, fehlten bisher die einfachsten Substitutionsproducte derselben: die gechlorten Alkohole. Dennoch werden auch sie bei diesem complicirten Vorgange gebildet. Dies nachzuweisen ist mir durch die Freundlichkeit der chemischen Fabrik Müller & Dubois in Rheinau bei Mannheim ermöglicht worden, welche mir mehrfach die bei ihren Processen auftretenden neuen Nebenproducte zur Prüfung übergab. Die Untersuchung eines derselben bietet ein besonderes Interesse, so dass ich darüber im Folgenden berichten möchte.

Bei der Fabrication des Chlorals wird bekanntlich Alkohol mit Chlor völlig gesättigt und das erhaltene Product — ein Gemenge von Chloralalkoholat, Chloralanhydrid und Chloralhydrat mit höher siedenden Antheilen, hauptsächlich Trichloracetol — mit Schwefelsäure behandelt, so erhält man rohes Chloralanhydrid, welches (zunächst durch Destillation vom Trichloracetol befreit und dann) über Kreide rectificirt wird. In letzterer, bezw. dem gebildeten Chlorcalciumschlamm, bleibt ein Oel zurück, welches mit Wasserdampf übergetrieben wird. Aus 1000 kg rohen Chlorals erhält man 2—3 kg dieses Oeles.

¹⁾ A. Kossel, über die Nucleïnsäure. Archiv für Physiologie, herausgegeben von E. du Bois-Reymund 1892.

Von letzterem standen mir grössere Mengen zur Verfügung, und ich habe dasselbe in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. Altschul untersucht. Bei der Destillation zeigt dasselbe einen Siedepunkt von 60° — 168° . Es wurde in 3 Fractionen zerlegt: eine von 60° — 90° , eine zweite von 90° — 140° und eine dritte von 140° — 168° siedend. Die Rectification ergab zunächst, dass das Oel zu ungefähr einem Drittel aus Chloroform besteht. Das Auftreten dieses Körpers war hier deswegen unerwartet, weil das Oel niemals mit Alkali in Berührung gekommen ist. Auch war es offenbar in dem rohen Chloral noch nicht vorhanden, da es sonst in den niedrigeren Fractionen geblieben wäre. Die Entstehung glaube ich indessen erklären zu können: Wie ich nachher zeigen werde, entsteht bei der Chlorirung des Alkohols Dichloressigsäure. Es ist daher ziemlich sicher anzunehmen, dass dabei auch Trichloressigsäure gebildet wird; letztere aber wird beim Kochen mit Wasser am Rückflusskühler in Kohlensäure und Chloroform zerlegt — beiläufig eine Reaction, welche in bequemster Weise zur Erkennung der Trichloressigsäure benutzt werden kann. Da nun das Oel mit Wasserdampf destillirt worden ist, so erscheint die Entstehung von Chloroform aus vorher gebildeter Trichloressigsäure verständlich.

Interessanter als die erste Fraction ist die dritte. Sie zeigte nach mehrfachem Rectificiren einen Siedepunkt von 152 — 155° und ergab bei der Analyse Zahlen, welche annähernd, aber doch nicht genau auf

Dichloressigsäureäthylester

stimmten. Offenbar lag eine Mischung des Körpers mit geringen Mengen eines gleich siedenden Oeles vor, und die Anwesenheit des letzteren bedingte die Ungenauigkeit der Analyse. Um den Dichloressigäther sicher zu charakterisiren, wurde die Flüssigkeit mit wässrigem Ammoniak gekocht, wobei das Meiste sich löste, während eine kleine Menge Oel (A.) zurückblieb. Letzteres wurde von der wässrigen Flüssigkeit getrennt und diese eingedampft. Es hinterblieben die charakteristischen Prismen des

Dichloracetamids,

welches durch Beobachtung der Krystallform, des Schmelzpunktes und die Chlor- und Stickstoffbestimmung sicher identificirt wurde. Um die Anwesenheit des Dichloressigsäureäthylesters ganz ausser Zweifel zu setzen, wurde auch noch das Aethyl nachgewiesen. Ein Theil wurde mit Aetzkali verseift, der gebildete Alkohol mit Wasserdampf abdestillirt und aus dem wässrigen Destillate mit Potasche abgeschieden. Nach dem Trocknen erwies er sich als reiner Aethylalkohol, der durch Beobachtung des Siedepunktes, der Verbrennungs-

erscheinung beim Anzünden, sowie durch Ueberführung in Jodäthyl vom richtigen Siedepunkte identificirt wurde.

Es erübrigte nun die Aufklärung des

Oeles A.

Nach dem Fractioniren zeigte es einen annähernd constanten Siedepunkt von 146—151°. Bei der Analyse ergab es Zahlen, welche auf eine Mischung von Dichlor- und

Trichloräthylalkohol

deuteten. Da diese beiden Körper sehr nahe liegende Siedepunkte haben (146 und 151° C bei 737 mm), so erschien eine Trennung derselben durch fractionirte Destillation schwierig. Wir versuchten daher mit Hilfe der Schotten-Baumann'schen Methode einen krystallisirten Ester zu erhalten, nachdem ein Versuch mit Acetylchlorid uns überzeugt hatte, dass in der That eine alkoholartige Substanz vorlag. Dieselbe reagirt mit Acetylchlorid unter lebhafter Erwärmung und Salzsäureentwicklung. Das mit Benzoylchlorid und Natronlauge erhaltene Product schied sich als Oel aus und schien uns daher für unseren Zweck weniger geeignet, aber mit *m*-Nitrobenzoylchlorid und Natronlauge erhielten wir einen festen, prächtig krystallisirenden Körper, welcher sich als der

m-Nitrobenzoyl ester des Trichloräthylalkohols

erwies. Nach einmaligem Umkrystallisiren bildete er schöne, durchsichtige Blätter von völlig einheitlichem Aussehen, einem Schmelzpunkt von 75° C. und der Zusammensetzung $C_9H_6O_4NCl_3$.

Analyse: Ber. Proc.: C 36.18, H 2.01, N 4.69, Cl 35.68.

Gef. » » 36.26, » 2.39, » 4.59, » 35.28.

Um den Körper mit Sicherheit zu identificiren, haben wir ihn auch aus reinem Trichloräthylalkohol bereitet. Letzterer lässt sich nach dem Verfahren von Garzarolli-Thurplackh aus Chloral und Zinkäthyl leicht darstellen. Mit *m*-Nitrobenzoylchlorid und Natronlauge geschüttelt gab er ein Product, welches mit dem von uns erhaltenen in jeder Hinsicht identisch ist.

Das von uns untersuchte Oel besteht sonach aus folgenden, sicher nachgewiesenen Bestandtheilen Chloroform, Dichloressigsäureäthylester, Trichloräthylalkohol; mit Wahrscheinlichkeit, doch nicht völlig sicher, wurde die Anwesenheit von Dichloräthylalkohol in demselben erkannt.

Was die Entstehung des Chloroforms betrifft, so ist sie schon oben aufzuklären versucht worden. Die Bildung der übrigen Producte dürfte wohl so erfolgen, dass Di- und Trichloressigsäure aus den bezüglichen Aldehyden durch Oxydation entstehen und durch den anwesenden Alkohol esterificirt werden.

Die gechlorten Alkohole, von denen nur sehr geringe Mengen auftreten, entstehen vermuthlich durch directe Substitution des Weingeistes oder durch Spaltung ihnen nahe verwandter zuvor gebildeter Körper.

Vielleicht gelingt es, auch den Dichloralkohol mit Sicherheit zu isoliren, sobald noch grössere Mengen Rohmaterial als bisher zu unserer Verfügung stehen. Alsdann soll auch die geringe Mittelfraction vom Schmp. 90—140° noch einer näheren Untersuchung unterworfen werden.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

516. Eug. Lellmann und Rich. Hailer: Ueber einige amidirte Amidinbasen.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 16. November.)

Die Eigenschaft, die Baumwollfaser ohne Mitwirkung von Beizen kräftig anzufärben, hielt man früher für eine Eigenthümlichkeit der Tetraazofarbstoffe, bis man in den vom sogen. Dehydrothioparatoluidin sich ableitenden Monoazofarbstoffen Substanzen fand, die diese Eigenschaft ebenfalls besitzen. Bei der sich aufdrängenden Frage, wodurch dieses Verhalten der genannten Monoazokörper bedingt sein könnte, muss der Blick wohl auf den in diesen Substanzen enthaltenen eigenthümlichen Ring:

$$\begin{array}{c} \text{S} \cdot \text{C} \\ \diagup \quad | \\ \text{C} \quad \quad \text{N} \cdot \text{C} \\ \diagdown \quad | \end{array}$$
 fallen, und daran wird sich gleich die zweite Frage schliessen, was sich wohl an diesem Ringe ändern lässt, ohne dass die Fähigkeit, substantive Baumwollfarbstoffe zu bilden, den Basen verloren geht.

Es schien interessant zu prüfen, ob es mehr die Natur der Elemente oder mehr die Art ihrer Anordnung sei, welche diese Eigenschaft bedingt.

Da lag nun eine Ersetzung des Schwefelatomes durch andere Elemente oder Gruppen nahe, und so haben wir eine Verbindung hergestellt, die anstatt des Schwefels eine Imidgruppe enthielt, im Uebrigen aber vom Dehydrothiitoluidin keinen Unterschied zeigte.

Da der Ring $\begin{array}{c} \text{NH} \cdot \text{C} \\ \diagup \quad | \\ \text{C} \quad \quad \text{N} - \text{C} \\ \diagdown \quad | \end{array}$ sich in den sogen. Amidin- oder Anhydrobasen (Imidazolen) vorfindet, so war der Weg zur Erzeugung dieser Substanz vorgezeichnet.