

Die wäßrige Lösung reduziert auch nach längerem Kochen alkalisches Quecksilberchlorid nicht, wohl aber beim Kochen mit dieser zusammen, also jedenfalls durch die Wirkung des heißen Natrons. Mit verdünntem Natron oder Ammoniak gibt sie eine ziemlich lange anhaltende Grünfärbung, mit Eisenchlorid eine braune Färbung.

Die Acetylverbindung $\text{CH}_3\text{J} \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ entsteht, wenn man 1 g des Amidoxims in 2 ccm Acetanhydrid unter ganz gelindem Erwärmen löst und die Lösung über Kali im Vakuum verdunsten läßt. Es resultiert ein in Wasser und Alkohol leicht, in kaltem Benzol schwer löslicher Körper, der nach dem Umkrystallisieren aus Benzol bei 103–105° schmilzt.

0.1140 g Sbst.: 11.9 ccm N (19°, 769 mm).

$\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2\text{J}$. Ber. N 11.57. Gef. N 12.10.

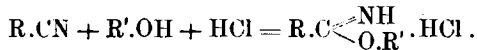
224. Wilhelm Steinkopf:

Über Trichloracetimido-methyläther.

[Aus dem chemischen Institut der technischen Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 28. März 1907.)

Die von Pinner¹⁾ eingehend studierten Imidoäther werden im allgemeinen in der Weise dargestellt, daß man auf das Gemisch eines Nitrils mit etwas mehr als einer Molekel eines Alkohols eine Molekel Salzsäuregas einwirken läßt:



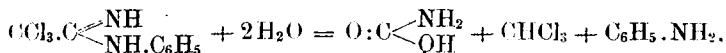
Aus den so entstehenden salzsauren Salzen kann man die freien Äther durch Schütteln mit Pottaschelösung erhalten.

Als ich bei der Untersuchung halogenerter Amidoxime (vgl. die voranstehende Abhandlung) Trijodacetoneitril durch mehrstündiges Erhitzen von Trichloracetoneitril, Jodkalium und Methylalkohol gewinnen wollte, erhielt ich ein jodfreies, chlorhaltiges Produkt, das ich in gleicher Weise durch Erhitzen von Trichloracetoneitril und Methylalkohol ohne Jodkalium bekommen konnte, und das seiner Analyse und seinen Eigenschaften nach Trichloracetimido-methyläther $\text{CCl}_3 \cdot \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{OCH}_3$ war. Es liegt also hier der bisher noch nicht beobachtete Fall der Bildung eines freien Imidoäthers aus Nitril und Alkohol ohne Chlorwasserstoff vor, wohl infolge der Häufung der negativen Chloratome. Der Chlorwasserstoff kann sich auch nicht durch eine Nebenreaktion gebildet haben, da sonst das salzsaure Salz des Äthers hätte entstehen müssen und da, wie unten angegeben, der Äther durch

¹⁾ Pinner, Die Imidoäther. Berlin 1892.

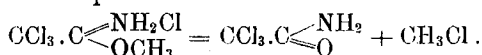
Chlorwasserstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur sofort zersetzt wird.

Der freie Imidoäther ist ein beständiger Körper von angenehmem, etwas an Terpene erinnerndem Geruche, der unzersetzt destilliert werden kann. Mit Anilin bildet er Trichloracet-phenylamidin, das beim Erwärmen mit verdünnten Alkalien Phenylcarbylamin bildet, indem wahrscheinlich zuerst neben Carbaminsäure resp. deren Zersetzungsprodukten Chloroform und Anilin entstehen:



die dann unter dem Einfluß des Alkalis in bekannter Weise Carbylamin geben.

Das Chlorhydrat des Imidoäthers ist, im Gegensatz zu denen anderer Imidoäther, so zersetzlich, daß es nicht isoliert werden konnte. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung oder beim Versetzen der alkoholischen Lösung mit einer Molekel alkoholischer Salzsäure trat momentan Bildung von Chlorammonium ein. Als ich daher das Chlorhydrat nach der Pinner'schen¹⁾ Methode aus Trichloracetnitril, Methylalkohol und Chlorwasserstoff herstellen wollte, erstarrte trotz Kühlung mit einer Eis-Kochsalz-Kältemischung, sobald eine Molekel Chlorwasserstoff eingeleitet war, die Mischung zu weißen Krystallen, die nach Schmelzpunkt und Analyse Trichloracetamid waren (Schmp. angegeben 141°, gef. 138—140°, ber. Cl 65.54, gef. 66.07). Es hatte sich demnach das zuerst gebildete Trichloracetimidomethylätherchlorhydrat sofort in Chlormethyl und Trichloracetamid gespalten, eine Reaktion, die bei den Chlorhydraten anderer Imidoäther erst bei höherer Temperatur eintritt:



Einen weiteren Fall der direkten Bildung freier Imidoäther aus Nitril und Alkohol habe ich bisher nicht beobachten können. Weder Dichloracetnitril noch Chloralcyanhydrin reagieren im gewünschten Sinne; durch Erhitzen von Trichloracetnitril mit Äthylalkohol den Trichloracetimido-äthyläther darzustellen, gelang nur in so minimaler Menge, daß er lediglich durch den dem Methyläther ähnlichen Geruch nachgewiesen werden konnte.

Experimenteller Teil.

Trichloracetimido-methyläther, $\text{CCl}_3 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{NH} \\ \text{OCH}_3 \end{array}$

15 g Trichloracetnitril werden mit 40 ccm Methylalkohol 5 Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Der

¹⁾ Pinner l. c.

stechende Geruch des Nitrils ist verschwunden und hat dem terpenartigen des Imidoäthers Platz gemacht. Nach dem Abdestillieren des Alkohols hinterbleibt ein farbloses Öl, das beim Rektifizieren zum größten Teile bei 148—149° übergeht.

0.1322 g Sbst.: 0.0967 g CO₂, 0.0302 g H₂O. — 0.1125 g Sbst.: 7.4 ccm N (18°, 768 mm). — 0.1357 g Sbst.: 0.3294 g AgCl.

C₃H₄ONCl₃. Ber. C 20.40, H 2.27, N 7.93, Cl 60.36.
Gef. » 19.95, » 2.54, » 7.69, » 60.05.

Trichloracet-phenylamidin, $\text{CCl}_3 \cdot \text{C} \begin{matrix} \text{NH} \\ \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$.

Trichloracetimidomethyläther wird mit der gleichen Menge Anilin 5—10 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt. Zur Lösung des überschüssigen Anilins wird mit viel Wasser versetzt, wobei das Amidin zuerst ölig, bald krystallinisch erstarrend, sich abscheidet. Es löst sich sehr leicht in Äther, Alkohol und Chloroform, schwer in Ligroin und ist unlöslich in Wasser. Mit verdünntem Natron entwickelt es beim Erwärmen Geruch nach Phenylcarbylamin. Beim Umkrystallisieren aus Ligroin resultieren prachtvoll glänzende, weiße Nadeln vom Schmp. 101°

0.0999 g Sbst.: 9.8 ccm N (19°, 770 mm). — 0.1404 g Sbst.: 0.2538 g AgCl.

C₈H₇N₂Cl₃. Ber. N 11.80, Cl 44.85.
Gef. » 11.43, » 44.73.

Die alkoholische Lösung des Amidins gibt mit Eisenchlorid eine gelbe Färbung. Durch Erhitzen mit Wasser im Rohr bei 100° wird es nicht verändert.

Das Hydrochlorid, CCl₃.C:(NH).NH.C₆H₅.HCl¹⁾, entsteht beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung des Amidins als weißes, krystallines Produkt, das bei 171° zu sintern und sich zu bräunen beginnt und bei 183° völlig geschmolzen ist.

0.1016 g Sbst.: 0.2121 g AgCl.

C₈H₇N₂Cl₃.HCl. Ber. Cl 51.82. Gef. Cl 51.65.

¹⁾ Stieglitz (Amer. Chem. Journ. **21**, 101 [1898]) gibt den Chlorhydraten der Form :C:NH, HCl die Struktur :CCl.NH₂ und erklärt damit die Tatsache, daß Triphenylguanidin nur eine Molekel Säure, Carbanilid gar keine, Carbodiphenylimid C₆H₅.N:C:N.C₆H₅ dagegen 2 Molekeln aufnimmt. In Übereinstimmung damit würde dem Trichloracetphenylamidinchlorhydrat die

Formel $\text{CCl}_3 \cdot \text{C} \begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{NH}_2 \\ \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$ zukommen.

Die Platindoppelverbindung $(\text{CCl}_3 \cdot \text{C}[\text{N}]\text{H} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5, \text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4^- + \text{H}_2\text{O}$ entsteht beim Versetzen der konzentrierten wäßrigen Lösung des Trichloracetphenylamidinchlorhydrats mit konzentrierter Platinchloridlösung als gelber, in Wasser und Alkohol löslicher Niederschlag.

0.1032 g Sbst.: 0.0220 g Pt.

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{Cl}_{12}\text{Pt} + \text{H}_2\text{O}$. Ber. Pt 21.58. Gef. Pt 21.32.

225. E. Fröhlich und E. Wedekind: Über die Aktivierung des *n*-Butyl-methyl-benzyl-phenyl-ammoniums.

[XXIX. Mitteilung¹⁾ über das asymmetrische Stickstoffatom.]
(Eingegangen am 4. April 1907; vorgetragen²⁾ in der Sitzung vom 11. März von Hrn. E. Wedekind.)

In der homologen Reihe³⁾ von optisch-aktiven asymmetrischen Ammoniumsalzen, welche dem Typus $\text{Hlg} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)(\text{C}_7\text{H}_7)(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{R})$ entsprechen, fehlte nur noch, wenn man von den schwer zugänglichen isomeren Amyl-ammoniumbasen absieht, das entsprechende *n*-Butyl-ammoniumsalz ($\text{R} = n\text{-C}_4\text{H}_9$). Wir haben diese Lücke nunmehr ausgefüllt und das aktive *n*-Butyl-methyl-benzyl-phenyl-ammonium durch mühsame Fraktionierung des *d*-Camphersulfonates aus Chloroform-Äther in der linksdrehenden Form gewonnen; Konstanz des molekularen Drehwertes wurde erst mit der 27. Fraktion erreicht. Derselbe ergab sich zu -202.1° ; daraus berechnet sich für das aktive Kation $(n\text{-C}_4\text{H}_9)(\text{CH}_3)(\text{C}_7\text{H}_7)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}^+$ eine Molekulardrehung von -253.8° . Das zugehörige Jodid zeigte in Alkohol $[\text{M}]_D = -319.6^\circ$ und in Chloroform -346.1° . Es zeigt sich also wieder, wie bei den homologen aktiven Salzen dieser Reihe ein Einfluß des Lösungsmittels auf die Drehgröße⁴⁾. Chloroformische Lösungen des *l*-Butylammonium-

¹⁾ Frühere Mitteilungen s. diese Berichte **32**, 511, 517, 1408, 3561 [1899]; **34**, 3898 [1901]; **35**, 178, 766, 1075, 3580, 3907 [1902]; **36**, 1158, 1163; 3791, 3796 [1903]; **37**, 2712, 3894 [1904]; **38**, 436, 1838, 3438, 3933 [1905]; **39**, 474, 481, 4437 [1906]; **40**, 1001, 1009 [1907]; Ann. d. Chem. **318**, 90 ff. [1901]; Ztschr. f. physikal. Chem. **45**, 235 ff. [1903] und Ztschr. f. Elektrochem. **1906**, 330, 515.

²⁾ Im Zusammenhang mit den Mitteilungen XXVII und XXVIII (vergl. diese Berichte **40**, 1001 ff. und 1009 ff. [1907]).

³⁾ Diese Reihe wurde zum Teil von Wedekind und Fröhlich, zum Teil von M. B. Thomas und H. O. Jones (vergl. Journ. Chem. Soc. **89**, 280 ff. [1906]) bearbeitet.

⁴⁾ Das kürzlich beschriebene aktive Ammoniumsalz der *p*-Phenetidinreihe ließ einen solchen Einfluß nicht erkennen (vergl. diese Berichte **40**, 1007 [1907]).