

lung der Reaktionsflüssigkeit 4 g = 4.4 % der theoretisch möglichen Ausbeute an reiner Isoamylcarbithiosäure gewonnen. Auch hier wurde die Ausbeute sehr stark durch den Umstand geschmälert, daß ein großer Teil des Bromids die Würtzsche Reaktion einging und dementsprechend viel Magnesium unverbraucht zurückblieb. Außerdem zersetzt sich die Säure bei der Destillation im Vakuum (10 mm) erheblich.

Die Säure ist ein gelbrotes, in Eis-Kochsalz flüssig bleibendes Öl vom Sdp. 84° bei 10 mm Druck. Der Geruch ist wesentlich schwächer als bei den Anfangsgliedern der Reihe und ebenso weniger widerlich. Das spezifische Gewicht beträgt 0.98 bei 22°, ist also hier unter die Einheit gesunken.

Die Isoamyl-carbithiosäure ist in den organischen Solventien leicht löslich, in Wasser so gut wie nicht.

0.1343 g Sbst.: 0.2380 g CO<sub>2</sub>, 0.0990 g H<sub>2</sub>O. — 0.1462 g Sbst.: 0.4600 g SO<sub>4</sub>Ba (nach Carius).

C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>S<sub>2</sub>. Ber. C 48.58, H 8.16, S 43.26.

Gef. » 48.33, » 8.25, » 43.20.

Bei der Titration verbrauchten 0.1104 g Sbst. zur Neutralisierung (Rücktitration; Phenolphthalein) 7.3 ccm  $\frac{1}{10}$ -*n*-Kalilauge. Berechnet 7.4 ccm.

Salze. Die Alkali- und Erdalkalisalze lösen sich in Wasser. Blei- und Zinkacetat, sowie Quecksilberchlorid fallen aus der Natriumsalzlösung gelbe, wenig haltbare Niederschläge. Silbernitrat, Ferrichlorid und Ferrosulfat erzeugen rotbraune bis braune Fällungen. Die Eisensalze zeigen wieder die charakteristische Löslichkeit in Äther und Chloroform. Die Lösungsmittel färben sich dabei intensiv dunkelrotbraun.

Mit Jod-Jodkalium-Lösung gibt das Kaliumsalz einen gelben atherlöslichen Niederschlag.

### 236. L. Spiegel und Percy Spiegel: Über stickstoffhaltige Derivate der Trichloressigsäure.

(Eingegangen am 9. April 1907.)

Der chemisch und physiologisch sehr interessante Trichloracetylrest findet sich bisher nur in verhältnismäßig wenig bekannten Verbindungen. Von stickstoffhaltigen Substanzen dieser Art haben wir in der Literatur nur die folgenden gefunden: Amid, Mono- und Dimethylamid, Mono- und Diäthylamid, Allylamid, Anilid, *o*- und *p*-Toluidid, *m*-Nitro-*p*-toluidid, Piperidid, mono- und disubstituierten Harnstoff und monosubstituiertes Äthylendiamin. Die meisten dieser Verbindungen sind von Cloëz<sup>1)</sup> durch Einwirkung der entsprechenden

<sup>1)</sup> Ch. Cloëz, Ann. d. Chem. 122, 120.

Basen auf das Perchloraceton erhalten worden, nur einige durch direkte Einwirkung von Trichloressigester bzw. Trichloracetylchlorid auf die Basen.

Die Trichloracetylgruppe ist sehr unbeständig. Ätzende und kohlen saure Alkalien wirken zersetzend darauf ein, und selbst die (weitgehend dissoziierte) wäßrige Lösung der Alkalisalze erleidet schon bei geringer Erwärmung teilweise Zersetzung. Solche bewirken auch tertiäre organische Basen, wie Dimethylanilin<sup>1)</sup>, Pyridin, Chinolin, während primäre und sekundäre Substitutionsprodukte liefern. Diese Verhältnisse etwas eingehender zu untersuchen und besonders auch die Einführung des Trichloracetylrestes in physiologisch an sich wirksame Substanzen zu versuchen, haben wir uns zur Aufgabe gestellt.

Die Trichloracetylderivate der niederen aliphatischen Basen, wie des Methylamins<sup>2)</sup> und Äthylamins<sup>3)</sup>, bilden sich ähnlich wie das Trichloracetamid aus Trichloressigester und wäßrigen Lösungen der Amine bei Zimmertemperatur. Diese Darstellungsweise versagt jedoch alsbald, wenn die Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur nicht mehr vor sich geht, da in der Wärme fast alle Basen den Ester zersetzen. Dieser Fall tritt bereits bei den sekundären aliphatischen, primären aromatischen und sekundären gemischten Aminen ein. In allen diesen Fällen muß an Stelle des Esters das reaktionsfähigere Chlorid benutzt werden. Dieses reagiert zumeist so lebhaft, daß durch ein indifferentes Verdünnungsmittel und zuweilen auch noch durch anfängliche Kühlung die Heftigkeit des Prozesses gemildert werden muß, Wesentlich schwächer als bei primären aromatischen Aminen, selbst wenn deren Basizität, wie beim Phenetidid, durch geeignete Substituenten in *p*-Stellung abgeschwächt ist, erfolgt die Reaktion bei sekundären Alkylarylaminen.

Die Nitrogruppe in der *o*- oder *p*-Stellung in primären aromatischen Aminen erschwert gleichfalls die Reaktion mit Trichloracetylchlorid, so daß die Reaktion zu ihrer Beendigung mehrstündiges Erwärmen erfordert. Aus den erhaltenen Nitrotrichloracetylaniliden die entsprechenden Aminoverbindungen darzustellen, gelang nicht, da in allen Fällen die  $\text{CCl}_3$ -Gruppe in  $\text{CH}_3$  umgewandelt wurde. Die hierbei entstehende Salzsäure verseifte bei der *p*-Verbindung gleichzeitig, so daß hier stets salzsaures *p*-Phenylen-diamin entstand. Dies gilt nicht nur für starke Reduktionsmittel, wie Zinnchlorür und Salzsäure, sondern auch für so gelinde, wie

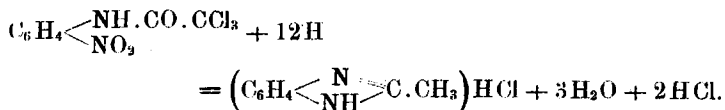
<sup>1)</sup> H. Silberstein, diese Berichte **17**, 2664 [1884].

<sup>2)</sup> Franchimont, und Klobbie, Rev. trav. chim. Pays-Bas. **6**, 234 [1887].

<sup>3)</sup> Wallach, Ann. d. Chem. **214**, 1225.

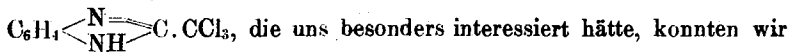
Zinkstaub und Essigsäure; auch der Ersatz dieser Säure durch Trichloressigsäure änderte nichts daran.

Bei der Reduktion eines *o*-Nitroarylamids treten andere Umsetzungen zutage. Mit starken Reduktionsmitteln, wie Zinn und Salzsäure, wird, wie bei der *p*-Verbindung, salzsaures Diamin erhalten. So erhielt Friederici<sup>1)</sup> bei der Reduktion von *m*-Nitro-*p*-Trichloracetoluidid *m*-, *p*-Toluylendiamindichlorhydrat. Mit schwachen Reduktionsmitteln jedoch, wie Zinkstaub und Essigsäure, erfolgt keine Verseifung, sondern man erhält aus *o*-Nitrotrichloracetanilid Methylbenzimidazol:



Hieraus schien hervorzugehen, daß erst die Reduktion der Nitrogruppe mit darauffolgender Ringbildung und dann die der Trichloracetylgruppe erfolgt, da erwiesenermaßen Salzsäure verseifend wirkt, in diesem Falle jedoch nach der Ringbildung eine Verseifung nicht mehr möglich ist. Demnach sollte es möglich sein, die Reduktion auf die Nitrogruppe zu beschränken; es zeigt sich aber, daß, wenn man selbst nur die hierfür berechnete Menge Zinkstaub nimmt, noch ehe alles eingetragen ist, schon ionisiertes Chlor auftritt, d. h. die  $\text{CCl}_3$ -Gruppe ebenfalls reduziert wird. Man erhält auch dann neben unzersetztem *o*-Nitrotrichloracetanilid nur Methylbenzimidazol, das durch die physikalischen Eigenschaften und eine Stickstoffbestimmung identifiziert wurde.

Die auf diesem Wege nicht erhältlichen Mono-trichloracetylphenylendiamine suchten wir nun durch direkte Substitution dieser Diamine zu gewinnen. Hierbei entstanden aber, selbst beim *o*-Phenylendiamin und bei Verwendung von nur 1 Mol. Chlorid auf 2 Mol. Base, ausschließlich die diacylierten Verbindungen. Die Anhydroverbindung des Monoacyl-*o*-phenylendiamins, also Trichlormethylbenzimidazol,



auch nicht, wie es sonst vielfach geschieht, durch Erhitzen der Diacylverbindung gewinnen. Diese erwies sich vielmehr als eine außerordentlich beständige Substanz, die beim Erhitzen z. T. unzersetzt sublimiert. Ebenso wenig gelang die Darstellung des betreffenden Oxazols aus acyliertem *o*-Aminophenol<sup>2)</sup>. Dessen Trichloracetylderivat ist

<sup>1)</sup> Friederici, diese Berichte **11**, 1971 [1878].

<sup>2)</sup> Ladenburg, diese Berichte **9**, 1524 [1876].

leicht erhältlich und kann nach Schotten-Baumanns Methode unter Ersatz des gewöhnlich benutzten Natriumhydroxyds durch Ammoniak (weil jenes den Trichloracetylrest zersetzt) noch benzoyliert werden; diese Verbindung ist aber Wasser entziehenden Mitteln gegenüber in der Kälte sehr beständig, während sie in der Wärme in ihre Komponenten, Aminophenol und Trichloressigsäure bezw. deren Spaltungsprodukte, zerfällt.

Wie gegen aromatische Diamine, verhält sich das Trichloracetylchlorid auch gegen wasserfreies Hydrazin. Es werden ohne Rücksicht auf die Mengenverhältnisse beide Aminogruppen durch je ein Acyl substituiert. Hydrazinhydrat wirkt auf Trichloressigester wie kaustisches Alkali zersetzend ein. Phenylhydrazin wirkt auf das Chlorid in der Kälte nicht ein, in der Wärme zersetzend. Ebenso verhält sich *p*-Bromphenylhydrazin. Erst nach Eintritt einer sehr stark sauren Gruppe, wie  $\text{NO}_2$ , in den Phenylrest, gelingt die Darstellung eines Trichloracetylderivates, das schwach saure Eigenschaften besitzt. Solche Derivate wurden ferner aus Benzhydrazid, Semicarbazid und selbst noch aus  $\beta$ -Benzoylphenylhydrazin erhalten; die letzterwähnte Verbindung muß man wohl als  $\alpha$ -Trichloracetyl- $\beta$ -benzoylphenylhydrazin betrachten<sup>1)</sup>.

Die Darstellung des Trichloracetazids gelang nicht. Die übliche Darstellung aus primärem Hydrazid und salpetriger Säure<sup>2)</sup> konnte nicht Verwendung finden, da, wie erwähnt, ein solches Hydrazid der Trichloressigsäure nicht zur Verfügung stand. Curtius und Heidenreich<sup>3)</sup> haben den Stickstoffkohensäureester  $\text{N}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$  aus Chlorkohlensäureester und Stickstoffammonium erhalten. Wir haben dementsprechend Trichloracetylchlorid sowohl auf freie Stickstoffwasserstoffsäure als auch auf deren Salze einwirken lassen. Die freie Säure, dargestellt nach Wislicenus<sup>4)</sup>, blieb selbst in Gegenwart kondensierender Mittel (Aluminiumchlorid) ohne Wirkung; ebenso das Natriumsalz, während mit dem Ammoniumsalz eine unerwartete Umsetzung, nämlich zu Trichloracetamid, Azoid und Salzsäure, eintrat. Die beiden stark sauren Radikale  $\cdot\text{CO} \cdot \text{CCl}_3$  und  $\cdot\text{N} \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \parallel \\ \text{N} \end{array}$  scheinen also nicht fähig zu sein, sich miteinander zu vereinigen.

1) Vergl. Michaelis und Schmidt, diese Berichte **20**, 1716 [1887].

2) Th. Curtius, Journ. f. prakt. Chem. [2] **50**, 275 [1894].

3) Journ. f. prakt. Chem. [2] **52**, 480 [1895].

4) Diese Berichte **25**, 2084 [1892].

## Experimenteller Teil.

Trichloressigsäure-äthylester. Die von Clermont<sup>1)</sup> vorgeschlagene Darstellung aus Säure, Alkohol und Schwefelsäuremonohydrat führt sehr schnell zum Ziele, aber nur mit mangelhafter Ausbeute, etwa 50—60 % der Theorie. Weit bessere Ausbeute, ungefähr 90 %, erhält man durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in ein gekühltes Gemisch molekularer Mengen von absolutem Alkohol und Trichloressigsäure, bis die Flüssigkeit sich in zwei Schichten getrennt hat. Man wäscht den Ester mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion, trocknet über Chlorcalcium und destilliert: der reine Ester geht unter gewöhnlichem Druck bei 166° über.

Trichloracetyl-chlorid wurde nach dem Verfahren von Delacre<sup>2)</sup> durch mehrtägiges Erhitzen von Trichloressigsäure mit Phosphortrichlorid auf dem Wasserbade und Destillation der abgegossenen Flüssigkeit gewonnen. Das Chlorid geht unter gewöhnlichem Druck bei 116—118° über.

Trichloracetyl-*p*-phenetidin,  $C_6H_4(OC_2H_5).NH.CO.CCl_3$ .

Trichloracetylchlorid (1 Mol.), mit dem 3—4-fachen Vol. wasserfreiem Äther verdünnt, läßt man langsam und unter guter Kühlung zu in gleicher Weise verdünntem *p*-Phenetidin (2 Mol.) tropfen. Nach beendeter Einwirkung wird aus der vom abgeschiedenen salzsauren Phenetidin filtrierten Flüssigkeit der Äther verdunstet und der Rückstand aus Alkohol, zweckmäßig unter Zusatz von etwas Zinkstaub, da sonst die Substanz sich leicht rötlich färbt, umkrystallisiert. Die Verbindung bildet rhombische Täfelchen vom Schmp. 132°; leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol, schwerer in Äther; in Wasser ganz unlöslich.

0.2160 g Sbst.: 0.3379 g  $CO_2$ , 0.0702 g  $H_2O$ . — 0.2276 g Sbst.: 10.8 ccm N (24.5°, 761 mm). — 0.2192 g Sbst.: 0.3340 g AgCl.

$C_{10}H_{10}O_2NCl_3$ . Ber. C 42.48, H 3.57, N 4.97, Cl 37.65.

Gef. » 42.66, » 3.64, » 5.31, » 37.68.

Trichloracetyl-methylanilin,  $C_6H_5.N(CH_3).CO.CCl_3$ .

Die Reaktion ist hier weniger heftig, so daß die Verdünnung der Reagenzien mit Äther unterbleiben kann und, während zu Beginn die spontan eintretende Erhitzung noch äußere Kühlung erforderlich macht, schließlich mehrere Stunden auf dem Wasserbade erhitzt werden muß. Das Gemisch wird dann mit 2 Vol. Äther versetzt, die filtrierte Lösung im Vakuum verdunstet, auf Ton abgepreßt und aus 50-prozentiger Essigsäure umkrystallisiert. So erhält man feine weiße Nadeln vom Schmp. 55°. In Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Eisessig ist die Verbindung äußerst leicht löslich, so daß sie erst nach völligem

<sup>1)</sup> Compt. rend. **133**, 737 [1901].

<sup>2)</sup> Bull. Acad. roy. Belgique **1902**, 189.

Verdunsten des Lösungsmittels als krystallinisch erstarrender Rückstand hinterbleibt. In Wasser ist sie unlöslich.

0.2213 g Sbst.: 0.3490 g CO<sub>2</sub>, 0.0701 g H<sub>2</sub>O. — 0.2030 g Sbst.: 10.0 ccm N (21°, 759 mm). — 0.2037 g Sbst.: 0.3458 g AgCl.

C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>ONCl<sub>3</sub>. Ber. C 42.78, H 3.20, N 5.56, Cl 42.13.

Gef. » 42.98, » 3.55, » 5.60, » 41.97.

Trichloracetyl-*p*-nitranilin, C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>(NO<sub>2</sub>).CO.CCl<sub>3</sub>.

Als Lösungsmittel wurde hier trocknes Benzol oder Toluol gewählt. Die Reaktion zwischen *p*-Nitranilin und Trichloracetylchlorid ist anfangs trotz dieser Verdünnung sehr lebhaft, läßt aber bald nach und muß schließlich durch mehrstündiges Erhitzen am Rückflußkühler beendet werden. Die Lösung wird heiß filtriert, das Lösungsmittel abdestilliert, der krystallinisch erstarrende Rückstand sorgfältig getrocknet, fein zerrieben und zur Entfernung des durch Krystallisation nicht abtrennbaren Nitranilins wiederholt mit verdünnter Salzsäure ausgezogen. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man dann prismatische Säulen, die in größeren Stücken schwachgelblich, in kleineren nahezu farblos erscheinen und bei 147° ohne Zersetzung schmelzen. Sie sind leicht löslich in Alkohol und Benzol, weniger in Chloroform und Äther, unlöslich in Wasser.

0.2452 g Sbst.: 0.3038 g CO<sub>2</sub>, 0.0464 g H<sub>2</sub>O. — 0.2729 g Sbst.: 23.3 ccm N (18°, 774 mm). — 0.2051 g Sbst.: 0.3128 g AgCl.

C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>. Ber. C 33.86, H 1.78, N 9.91, Cl 37.52.

Gef. » 33.79, » 2.12, » 10.05, » 37.70.

Trichloracetyl-*o*-nitranilin, C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>(NO<sub>2</sub>).CO.CCl<sub>3</sub>.

Nach 3—4-stündigem Erhitzen der Lösung von *o*-Nitranilin (2 Mol.) in wasserfreiem Äther mit Trichloracetylchlorid (1 Mol.) wurde die Lösung vom ausgeschiedenen Chlorhydrat abgesaugt und im Vakuum verdunstet. Es hinterblieb eine sirupöse Masse, die beim Verreiben mit Wasser fest wurde. Sie wurde nun auf porösem Ton abgepreßt, verrieben, mit verdünnter Salzsäure ausgezogen und aus Alkohol umkrystallisiert. Es resultierten lange gelbe Nadeln vom Schmp. 65°, sehr leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Diese Verbindung scheint viel leichter zersetzlich zu sein, als die *p*-Verbindung; denn ein Versuch, sie gleich dieser in siedender Benzollösung darzustellen, führte nicht zum Ziele. Zur Analyse wurde sie im Vakuumexsiccator über Phosphorperoxyd und Chlorzink getrocknet.

0.2075 g Sbst.: 0.2592 g CO<sub>2</sub>, 0.0365 g H<sub>2</sub>O. — 0.2168 g Sbst.: 19.8 ccm N (23.5°, 754 mm). — 0.1804 g Sbst.: 0.2735 g AgCl.

C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>. Ber. C 33.86, H 1.78, N 9.91, Cl 37.52.

Gef. » 34.07, » 1.97, » 10.19, » 37.48.

*Bis-trichloracetyl-p-phenylendiamin*,  $C_6H_4(NH.CO.CCl_3)_2$ .

Zu der Lösung von freiem *p*-Phenylendiamin (1 Mol.) in trockenem Benzol ließen wir ein Gemisch von Trichloracetylchlorid (1 Mol.) mit dem gleichen Volumen trockenem Benzol fließen. Das Gemisch erwärmte sich unter Abscheidung einer scheinbar amorphen Masse. Nach Vollendung der Reaktion durch etwa 8-stündiges Erhitzen am Rückflußkühler wurde heiß filtriert, der Rückstand mit heißem Benzol gewaschen<sup>1)</sup>, durch Erwärmen von Benzol völlig befreit, fein gepulvert und mit heißem Wasser zur Entfernung des Chlorhydrates ausgezogen. Der nun verbliebene Rückstand lieferte beim Umkrystallisieren aus Eisessig weiße, lebhaft glänzende Blättchen, die bei 264° unter Zersetzung schmolzen, unlöslich in Wasser, Äther und Chloroform, schwer löslich in Benzol und Alkohol.

0.2038 g Sbst.: 0.2268 g CO<sub>2</sub>, 0.0321 g H<sub>2</sub>O. — 0.1887 g Sbst.: 12.1 ccm N (24°, 759 mm). — 0.1850 g Sbst.: 0.979 g AgCl.

$C_{10}H_6O_2N_2Cl_6$ . Ber. C 30.09, H 1.52, N 7.04, Cl 53.33.  
Gef. » 30.35, » 1.76, » 7.18, » 53.18.

*Bis-trichloracetyl-o-phenylendiamin*,  $C_6H_4(NH.CO.CCl_3)_2$ .

Die Darstellung und Reinigung dieser Verbindung erfolgte in ähnlicher Weise, wie die der vorigen. Sie krystallisiert aus Alkohol in schönen, weißen Nadeln, die bei 233—234° unter Bräunung und Zersetzung schmelzen, unlöslich in Wasser, schwer löslich in Chloroform. Äther, Benzol, leicht in heißem Alkohol. Sie ist auch in der Hitze recht beständig. Durch längeres Erhitzen auf 200° erzielten wir keine Imidazolbildung; vielmehr wurde ein Teil der Substanz völlig zersetzt, während ein anderer in langen, seideglänzenden Nadeln unverändert sublimierte.

0.2051 g Sbst.: 0.2260 g CO<sub>2</sub>, 0.0305 g H<sub>2</sub>O. — 0.1937 g Sbst.: 12.4 ccm N (22°, 754 mm). — 0.1789 g Sbst.: 0.3850 g AgCl.

$C_{10}H_6O_2N_2Cl_6$ . Ber. C 30.09, H 1.52, N 7.04, Cl 53.33.  
Gef. » 30.05, » 1.66, » 7.19, » 53.12.

*Trichloracetyl-o-aminophenol*,  $C_6H_4(OH).NH.CO.CCl_3$ .

Die Umsetzung von Trichloracetylchlorid mit *o*-Aminophenol erfolgt in ätherischer Lösung sehr glatt. Aus der vom abgeschiedenen Chlorhydrat abfiltrierten Lösung hinterbleibt nach Abdestillieren des Äthers eine poröse Masse, die nach Anreiben mit Wasser erstarrt und dann aus Alkohol in feinen, weißen, seideglänzenden Nadeln

<sup>1)</sup> Die Benzollösung enthält nur geringe Mengen des Acylierungsproduktes neben unveränderter Base.

vom Schmp. 161—162° krystallisiert die sich leicht in Chloroform und Äther lösen.

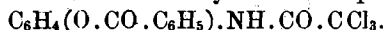
0.1837 g Sbst.: 0.2544 g CO<sub>2</sub>, 0.0411 g H<sub>2</sub>O. — 0.2020 g Sbst.: 9.8 ccm N (21°, 758 mm). — 0.1890 g Sbst.: 0.3213 g AgCl.

C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>NCl<sub>3</sub>. Ber. C 37.73, H 2.38, N 5.52, Cl 41.80.

Gef. » 37.77, » 2.50, » 5.51, » 42.03.

Bei längerem Erhitzen auf etwa 160° erleidet die Substanz vollständige Zersetzung unter Gasentwicklung. Im Einschlußrohr mit konzentrierter Salzsäure erhitzt zerfiel sie in die Komponenten. Aus der Reaktionsmasse konnte nach Neutralisieren mit Ammoniak durch Äther *o*-Aminophenol vom Schmp. 170° ausgezogen werden. Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische oder Eisessiglösung blieb ohne Wirkung. Auch die von Einhorn<sup>1)</sup> für intramolekulare Wasserabspaltung empfohlene Einwirkung von Phosphorpentachlorid in Chloroformlösung lieferte nicht das erwartete Oxazol.

Benzoessäure-trichloracetyl-*o*-aminophenylester,



Diese Verbindung wurde durch Schütteln der vorigen mit 10-prozentiger Ammoniakflüssigkeit und Benzoylchlorid gewonnen. Unter Erwärmung bildeten sich hierbei zwei Flüssigkeitsschichten, von denen die untere beim Abkühlen mit Wasser erstarrte. Sie wurde zerrieben, mehrmals mit Ammoniakwasser, dann mit Wasser gewaschen, schließlich mit 40—50° warmer, konzentrierter Salzsäure verrieben und mit solcher ausgewaschen, auf Ton abgepreßt und aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so weiße, lebhaft glänzende, rhombische Tafeln, die ohne Zersetzung bei 104—105° schmelzen, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther.

0.2041 g Sbst.: 0.3753 g CO<sub>2</sub>, 0.0537 g H<sub>2</sub>O. — 0.2058 g Sbst.: 7.4 ccm N (23°, 755 mm). — 0.2092 g Sbst.: 0.2533 g AbCl.

C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>NCl<sub>3</sub>. Ber. C 50.21, H 2.81, N 3.92, Cl 29.67.

Gef. » 50.15, » 2.95, » 4.02, » 29.93.

*Bis*-trichloracetylhydrazin. CCl<sub>3</sub>·CO·NH·NH·CO·CCl<sub>3</sub>.

Wasserfreies Hydrazin wurde nach den Angaben von Lobry de Bruyn<sup>2)</sup> durch wiederholte Destillation mit Bariumoxyd in Wasserstoff unter vermindertem Druck dargestellt. Es wurde mit dem gleichen Volumen absoluten Äthers überschichtet und unter guter Kühlung und ständigem Rühren allmählich mit 1 Mol. Trichloracetylchlorid, in abso-

<sup>1)</sup> Einhorn, Ann. d. Chem. **265**, 211 [1891].

<sup>2)</sup> Lobry de Bruyn, Rec. trav. chim. Pays-Bas **15**, 174 [1896].



lutem Äther gelöst, versetzt, wobei das sich vielfach klumpig zusammenballende salzsaure Hydrazin mit einem plattgedrückten Glasstabe tunlichst zerkleinert wurde. Nach beendeter Reaktion wurde die abfiltrirte ätherische Lösung verdunstet, der Rückstand mit etwas Wasser angerieben, wobei er krystallinisch erstarrte, auf Ton abgepreßt und aus verdünntem Methylalkohol oder Chloroform umkrystallisiert. Man erhält so weiße, quadratische Säulen vom Schmp. 195°, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, unlöslich in Wasser.

Da auch bei sorgfältigstem Arbeiten die Ausbeute nach diesem Verfahren nur etwa 40 % der Theorie betrug, wurde versucht, die Verbindung aus leichter zugänglichem Material zu gewinnen. Es wurde Trichloracetylchlorid mit fein gepulvertem Hydrazinsulfat erhitzt. Bei etwa 4-stündigem Erhitzen im Einschlußrohr auf 150—160° wurden nur kleine Mengen der oben beschriebenen Verbindung erhalten, bei Abänderung der Bedingungen überhaupt keine isolierbare Menge.

0.2408 g Sbst.: 0.1342 g CO<sub>2</sub>, 0.0166 g H<sub>2</sub>O. — 0.1669 g Sbst.: 13.2 ccm N (16°, 750 mm). — 0.1491 g Sbst.: 0.4002 g AgCl.

C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>. Ber. C 14.87, H 0.63, N 8.70, Cl 65.89.

Gef. » 15.20, » 0.77, » 9.09, » 66.36.

#### Trichloracetyl-*p*-nitrophenylhydrazin.

C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(NO<sub>2</sub>).NH.NH.CO.CCl<sub>3</sub>.

Die Darstellung erfolgte durch längeres Erhitzen von *p*-Nitrophenylhydrazin in ätherischer Suspension mit Trichloracetylchlorid am Rückflußkühler. Der Verdampfungsrückstand der ätherischen Lösung wurde, nötigenfalls nach Anrühren mit wenig Wasser, abgepreßt und aus Alkohol oder Benzol umkrystallisiert. Dabei durfte nicht längere Zeit mit dem Lösungsmittel im Sieden erhalten werden, da sonst Zersetzung eintrat. Es resultierten aus Alkohol ziegelrote Nadeln, aus Benzol orangefarbene, hexagonale Tafeln. Beide schlossen reichlich Lösungsmittel ein, von dem sie erst bei längerem Verweilen im Vakuum über Chlorzink und Paraffin befreit werden konnten. Hierbei wurde die Farbe rötlichgelb, und der Schmelzpunkt, der vorher bei etwa 120° lag, stieg auf 164° (unter Zersetzung). Die Verbindung ist ziemlich leicht löslich in Äther, noch leichter in Alkohol und Benzol, nicht in Wasser. Die Lösungen färben die Haut intensiv rotgelb. Sie können als empfindlicher Indicator für Alkali dienen. Die alkoholische Lösung wird schon bei Zusatz von Leitungswasser vorübergehend, von sehr verdünntem Alkalicarbonat dauernd rot gefärbt.

0.2089 g Sbst.: 0.2477 g CO<sub>2</sub>, 0.0442 g H<sub>2</sub>O. — 0.1193 g Sbst.: 14.9 ccm N (21°, 752.5 mm). — 0.2093 g Sbst.: 0.3004 g AgCl.

C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>. Ber. C 32.16, H 2.03, N 14.11, Cl 35.62.

Gef. » 32.34, » 2.37, » 14.08, » 35.48.

*a*-Trichloracetyl- $\beta$ -benzoylhydrazin,  $C_7H_5.CO.NH.NH.CO.CCl_3$ .

Benzoylhydrazin, nach Struve<sup>1)</sup> aus wasserfreiem Hydrazinhydrat und Benzoesäureester bereitet, wurde in alkohol- und wasserfreiem Chloroform gelöst und in der Kälte mit  $\frac{1}{2}$  Mol. Trichloracetylchlorid, mit dem gleichen Volumen Chloroform verdünnt, versetzt, die alsbald beginnende Reaktion schließlich durch einstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade beendet. Die heiß abfiltrierte Chloroformlösung, nötigenfalls noch etwas eingeeengt, scheidet beim Erkalten das neue Produkt in großen, glänzenden Krystallblättchen ab, die nach Umkrystallisieren aus Chloroform bei  $165^\circ$  ohne Zersetzung schmelzen; leicht löslich in Alkohol und Benzol. etwas schwerer in Chloroform und Äther. unlöslich in Wasser.

0.2148 g Sbst.: 0.3002 g  $CO_2$ , 0.0508 g  $H_2O$ . — 0.1973 g Sbst.: 17.3 ccm N. ( $18^\circ$ , 766 mm). — 0.1887 g Sbst.: 0.2905 g AgCl.

$C_9H_7O_2N_2Cl_3$ . Ber. C 38.37, H 2.51, N 9.98, Cl 37.78.  
Gef. » 38.13, » 2.65, » 10.21, » 38.06.

*Symm.* Trichloracetyl-carbaminsäurehydrazid,  
 $NH_2.CO.NH.NH.CO.CCl_3$ .

Semicarbazid, aus käuflichem Chlorhydrat durch Natriumäthylat in Freiheit gesetzt, wurde in alkohol- und wasserfreiem Essigester gelöst und allmählich mit  $\frac{1}{2}$  Mol. Trichloracetylchlorid in demselben Lösungsmittel versetzt. Die in der Kälte beginnende Reaktion wurde durch einstündiges Erhitzen am Rückflußkühler beendet. Die filtrierte Lösung wurde verdunstet, zum Schluß zweckmäßig bei niedriger Temperatur im Vakuum, da sonst leicht durch Überhitzung die Substanz zersetzt wird. Der Rückstand erstarrt zuweilen direkt beim Reiben mit einem scharfkantigen Glasstab; zuweilen, wenn noch überschüssiges Säurechlorid zugegen ist, gelingt dies nicht; es führte dann kräftiges Schütteln mit dem 20—30-fachen Volumen Äther zum Ziele. Das dann abgeschiedene krystallinische Pulver bot der Reinigung einige Schwierigkeit, da es aus den meisten Lösungsmitteln, in denen es überhaupt in genügendem Maße löslich ist, erst nach völligem Verdunsten wieder abgeschieden wird. Schließlich gelangten wir zum Ziele, als wir 1—2 g des Rohproduktes in 3—4 ccm Alkohol lösten, die filtrierte Lösung mit Chloroform bis zur beginnenden Trübung versetzten, diese durch gelindes Erwärmen beseitigten und nun das Gemisch nach Einstellen eines umgekehrten Schmelzpunktsröhrchen in einen Vakuumexsiccator brachten, der schnell und stark evakuiert wurde. Während ein Gemisch von Alkohol und Chloroform absiedet, scheiden sich kleine, farblose, quadratische Säulen ab, die bei  $175^\circ$

<sup>1)</sup> Struve, Journ. für prakt. Chem. [2] 50, 295 [1894].

ohne Zersetzung schmelzen. Sie sind in Alkohol, Eisessig und Benzol spielend leicht löslich, schwer in Wasser und Aceton, unlöslich in Äther und Chloroform.

0.1856 g Sbst.: 0.1118 g  $\text{CO}_2$ , 0.0329 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.0865 g Sbst.: 15 cem N ( $23^\circ$ , 761 mm). — 0.0991 g Sbst.: 0.1925 g AgCl.

$\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_3$ . Ber. C 16.33, H 1.83, N 19.10, Cl 48.23.  
Gef. » 16.43, » 1.98, » 19.54, » 48.03.

$\alpha$ -Phenyl- $\alpha$ -trichloracetyl- $\beta$ -benzoylhydrazin,  
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{.CO.NH.N(C}_6\text{H}_5\text{).CO.CCl}_3$ .

Benzoylphenylhydrazin, in trockenem Benzol gelöst, wurde mit 1 Mol. Trichloracetylchlorid auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt. Nach einiger Zeit trübt sich die Lösung, später klärt sie sich wieder unter Entwicklung von Salzsäure. Nach Beendigung dieser Entwicklung, etwa 3–4 Stunden, wurde das Benzol bis auf ein kleines Volumen abdestilliert und der Rückstand stark gekühlt. Die ausgeschiedene krystallinische Masse wurde abgesaugt und auf porösem Ton getrocknet, dann fein zerrieben und mit heißer, konzentrierter Weinsäurelösung behandelt, bis alles Benzoylphenylhydrazin entfernt war. Dann wurde der Rückstand mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Alkohol umkrystallisiert. Es resultierten glänzende, weiße Nadeln, die bei  $178^\circ$  ohne Zersetzung schmolzen; löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, unlöslich in Wasser.

0.2051 g Sbst.: 0.3777 g  $\text{CO}_2$ , 0.0575 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2332 g Sbst.: 16.8 cem N ( $22^\circ$ , 757 mm). — 0.2012 g Sbst.: 0.2424 g AgCl.

$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_3$ . Ber. C 50.35, H 3.10, N 7.85, Cl 29.75.  
Gef. » 50.22, » 3.14, » 8.13, » 29.79.

Berlin, Chemische Abteilung des Pharmakologischen Instituts.

### 287. Brov Holmberg:

#### Über Ester der Orthotrithioameisensäure.

(Eingegangen am 9. April 1907.)

In einer vor kurzem an die Annalen der Chemie eingesandten Abhandlung habe ich gezeigt, daß Thioglykolsäure sich sehr leicht mit Ameisensäure, Äthylformiat oder Formamid unter Bildung von Methin-tris-thioglykolsäure,  $(\text{HO.CO.CH}_2\text{.S})_3\text{CH}$ , kondensiert. Wie ich jetzt gefunden habe, kondensieren sich auch einfache Mercaptane in derselben Weise mit Ameiseninurederivaten zu Verbindungen von der allgemeinen Formel  $(\text{R.S})_3\text{CH}$ , also zu Estern der Orthotrithio-