

γ -Conicein.

	synthetisch	natürlich	Mischprobe
Goldsalz ¹⁾	69—70°		
Platinsalz ²⁾	171° schwache, 185° starke Sinterung, 187° sinkt zusammen, 188° schmilzt unter Schäumen.		
Pikrat ³⁾	sintert 71°	73°	73°
	sinkt zusammen 74.5°	75°	75°
	trübe 75°	76°	
	klar 75.5°	76 1/4°	75.5°
Zinnsalz ⁴⁾	sintert schwach 211°, stärker unter Schwärzung 214°, beginnt zu schmelzen 229°, schmilzt 232°, schäumt 234°		
Beuzoylprodukt	sintert 55°	56°	55°
	sinkt zusammen 56.5°	58°	58°
	flüssig 58°	59.5°	59°
<i>p</i> -Anisoylverbindung ⁵⁾	sintert 73°	73°	
	sinkt zusammen 74.5°	75°	75.5°
	klar 75.5°	76.5°	76.5°

Übrigens verschwindet die rote Farbe des Chlorhydrats fast völlig, wenn man die verdünnte Lösung einige Tage stehen läßt.

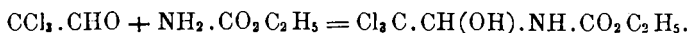
Hrn. Dr. A. Albert bin ich wiederum für eifrige und erfolgreiche Unterstützung zu bestem Dank verpflichtet.

591. Otto Diels und Carl Seib: Über Chloral-urethan.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 16. Oktober 1909.)

Durch direkte Kondensation von Chloral mit Urethan entsteht nach den Beobachtungen von Bischoff⁶⁾ Chloral-urethan:



Diesem läßt sich, wie Moscheles⁷⁾ gefunden hat, 1 Mol. Wasser entziehen unter Bildung des sogenannten Anhydro-chloral-urethans:



¹⁾ Ältere Angaben: 67—69°, 69—70°.

²⁾ v. Braun: 195°; Löffler: 192°.

³⁾ Ältere Angaben: 62°, 72—73°, 78°.

⁴⁾ Aus Alkohol. Ältere Angaben: 215° unter beginnender Zersetzung.

⁵⁾ Ältere Angabe: 80°.

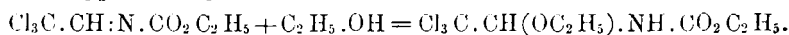
⁶⁾ Diese Berichte **7**, 631 [1874].

⁷⁾ Diese Berichte **24**, 1803 [1891].

Hantzsch¹⁾ hat dann angegeben, daß es gelingt, aus dem letzteren durch Behandlung mit Natriumäthylat 1 Mol. Salzsäure abzuspalten und so zum Dichloräthylen-urethan zu gelangen:

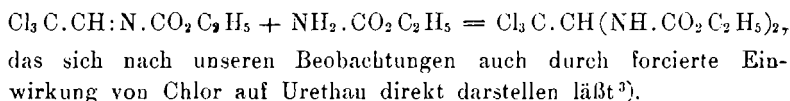


Diese Verbindung sollte den Ausgangspunkt für unsere Untersuchungen bilden, allein es zeigte sich alsbald, daß sie eine völlig andere Zusammensetzung besitzt, als ihr von ihrem Entdecker zugeschrieben worden ist²⁾. Wir haben gefunden, daß es sich bei der Einwirkung des Natriumäthylats keineswegs um eine Salzsäure-Entziehung, sondern vielmehr um eine Anlagerung von Äthylalkohol an die Doppelbindung handelt:



Analog verhält sich das Anhydroprodukt gegen Methylalkohol: Es wird in diesem Falle Methylalkohol an die Doppelbindung addiert: $\text{Cl}_3\text{C}.\text{CH}:\text{N}.\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_3.\text{OH} = \text{Cl}_3\text{C}.\text{CH}(\text{OCH}_3).\text{NH}.\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5.$

Daß das Anhydrochloralurethan überhaupt zu Additionsreaktionen sehr geneigt ist, beweist sein Verhalten gegen Urethan, sowie Malonester, die beide angelagert werden. Im ersteren Falle entsteht so das bisher noch unbekannte Chloral-diurethan:



¹⁾ Diese Berichte **27**, 1248 [1894].

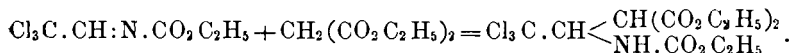
²⁾ Wir halten es bei der völligen Übereinstimmung der Eigenschaften des von Hantzsch beschriebenen »Dichloräthylen-urethans« mit unserem Äthylchloral-urethan für ausgeschlossen, daß die Verbindungen verschieden von einander sind. Es bleibt daher nur noch übrig, die analytische Zusammensetzung der beiden Stoffe mit einander zu vergleichen. Am besten lassen sich die Verhältnisse aus einer Tabelle ersehen.

	Dichloräthylen-urethan nach Hantzsch		Äthyl-chloralurethan nach Diels und Seib	
	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
C	32.8	32.1	31.50	31.76
H	2.74	—	4.66	4.53
N	7.69	7.7	5.28	5.29
Cl	39.01	38.7	40.29	40.26

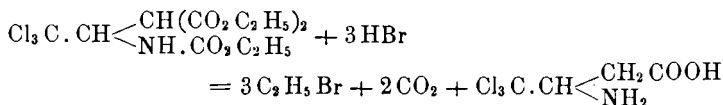
Es geht daraus hervor, daß die analytischen Werte abgesehen vom Wasserstoff nicht besonders von einander differieren. Leider hat Hr. Hantzsch versäumt, diese Zahl anzuführen, die den Beweis für die Unrichtigkeit seiner Formel erbringt.

³⁾ Vergl. auch Diels und Ochs, diese Berichte **40**, 4571 [1907].

Malonester wird unter der Wirkung von Kaliumäthylat gleichfalls in derselben Weise addiert,

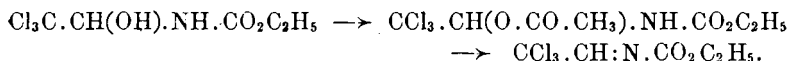


Der entstehende Ester läßt sich durch starken Bromwasserstoff derart verseifen, daß neben Bromäthyl auch Kohlendioxyd sowohl vom Malonester- wie vom Urethanrest abgespalten wird:

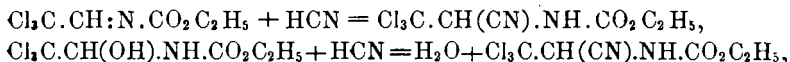


Die resultierende, gechlorte Aminosäure wurde nicht näher untersucht.

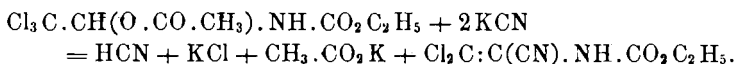
Die Bildung des Anhydro-chloralurethans aus Chloralurethan vollzieht sich unter der Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Kalilauge, ohne daß der Reaktionsmechanismus bisher aufgeklärt worden wäre. Es war von vornherein wahrscheinlich, daß eine Acetylverbindung als Zwischenprodukt auftritt, die dann bei der gleichzeitigen Behandlung mit Alkali Essigsäure verliert und in das Anhydroprodukt übergeht:



Diese Vermutung läßt sich experimentell bestätigen, denn es gelingt ohne Schwierigkeit, Chloralurethan zu acetylieren und durch Verseifung des Acetylkörpers zum Anhydro-chloralurethan zu gelangen. Wir konnten diese Acetylverbindung noch zu einer anderen Synthese verwerten. Denn während es uns nicht gelungen ist, an die Doppelbindung des Anhydro-chloralurethans Blausäure anzulagern oder Chloralurethan selbst mit Blausäure unzusetzen:

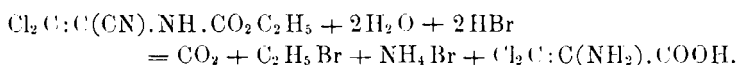


zeigt es sich, daß man die Nitrilgruppe auf einem anderen Wege, nämlich bei der Behandlung der Acetylverbindung mit Cyankalium ohne Schwierigkeit einführen kann. Allerdings findet hierbei gleichzeitig eine Abspaltung von Salzsäure statt, so daß sich der Reaktionsverlauf etwa folgendermaßen formulieren läßt:



Die Verseifung dieses Nitrils läßt sich wiederum mit stärkster Bromwasserstoffsäure durchführen, ja sie verläuft sogar mit besonderer Leichtigkeit. Allerdings ist es uns bis jetzt nicht möglich gewesen,

die Zusammensetzung und Struktur des Reaktionsproduktes vollkommen außer Frage zu stellen, doch glauben wir immerhin folgenden Reaktionsverlauf als ziemlich sicher bezeichnen zu dürfen:



Das Reaktionsprodukt ist ausgezeichnet durch ein sehr eigentümliches Verhalten gegen Alkali. Es wird dadurch bereits in der Kälte, schneller beim Erwärmen mit tief violettblauer Farbe gelöst. Diese schlägt dann sehr schnell in kirschrot und schließlich hell eosinrot um, während gleichzeitig ein Salz abgeschieden wird.

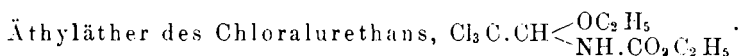
Die Aufklärung dieser Reaktion, ebenso wie die weitere Bearbeitung der hier kurz beschriebenen Verbindungen soll den Gegenstand weiterer Untersuchungen bilden.

Chloral-urethan.

60.3 g Urethan werden bei gewöhnlicher Temperatur mit 100 g Chloral versetzt und etwa 50 ccm rauchende Salzsäure hinzugefügt. Unter starker Erwärmung entsteht zunächst eine klare Lösung. Alsbald indessen beginnt die Flüssigkeit, sich durch Abscheidung von Krystallen zu trüben, und nach 4—5 Stunden ist der Gefäßinhalt zu einem festen Krystallkuchen erstarrt. Dieser wird in einer Reibschale gut zerrieben, auf der Nutsche abgesaugt und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Die Ausbeute an Chloralurethan ist annähernd quantitativ.

Anhydro-chloralurethan.

20 g trocknes und fein zerriebenes Chloralurethan werden bei 0° mit 167.5 ccm Normalnatronlauge durchgeschüttelt und allmählich 8.7 g Essigsäureanhydrid hinzugefügt. Unter lebhafter Reaktion verwandelt sich das Chloralurethan in eine reichliche Menge weißer, voluminöser Flocken. Man läßt die Reaktionsmasse noch einige Zeit in Eiswasser stehen, schüttelt öfters um und saugt, nachdem die alkalische Reaktion verschwunden ist, ab. Zur Reinigung wird das Anhydro-chloralurethan am besten aus siedendem Alkohol oder Aceton umkrystallisiert.



15 g Chloralurethan-anhydrid werden in 500 ccm absolutem Alkohol gelöst, mit einer Lösung von 1.5 g Natrium in 30 ccm Alkohol vermischt und die Reaktionsflüssigkeit wenige Minuten auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Wird zu stark und zu lange erwärmt, so bildet sich reichlich Chloroform. Verdünnt man nunmehr mit viel

Wasser (3—4 l), so fällt ein Öl aus, das nach längerem Stehen im Eisschrank zu schön ausgebildeten Krystallplättchen erstarrt. Durch Hinzufügen von Kochsalz läßt sich die Ausbeute befördern. Die Krystalle werden auf einer kleinen Nutsche abgesaugt und getrocknet. Die Ausbeute beträgt 3 g. Die Verbindung läßt sich bequem durch Destillation im luftverdünnten Raum destillieren und geht dann unter 13 mm Druck bei 134° als farbloses, lichtbrechendes, das Glas schwierig benetzendes Öl über, das stark nach Nelken riecht und schwer beweglich ist. Beim Abkühlen erstarrt es sofort zu schönen, aus der Flüssigkeit hervorstwachsenden Krystallrosetten.

0.1508 g Sbst.: 0.1742 g CO₂, 0.0621 g H₂O. — 0.1152 g Sbst.: 5.2 ccm N (18°, 775 mm). — 0.2800 g Sbst.: 0.4562 g AgCl.

C₇H₁₂O₃NCl₃. Ber. C 31.76, H 4.53, N 5.29, Cl 40.26.

Gef. » 31.50, » 4.66, » 5.28, » 40.29.

Im Capillarrohr schmilzt die Substanz bei 37°.

Die Molekulargewichtsbestimmungen führten zu folgenden Resultaten:

0.6921 g Sbst., 28.75 g Benzol: 0.45° Depression. — 0.4310 g Sbst.: 15.95 g Benzol, 0.507° Depression. — 0.4614 g Sbst.: 18.85 g Eisessig: 0.346° Depression. — 0.6960 g Sbst.: 23.22 g Eisessig: 0.38° Depression.

C₇H₁₂O₃NCl₃. Ber. Mol.-Gew. 264.5. Gef. Mol.-Gew. 262.1, 261.7, 276.2, 274.

Die Verbindung ist in Wasser kaum löslich, dagegen mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht wird sie von Alkohol, Äther, Petroläther, Benzol, Aceton und Chloroform aufgenommen.

Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure.

5 g Substanz werden in 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure gelöst und in einem Destillierkölbchen erhitzt. Hierbei wird Chloral abgespalten, das man unter Kühlung auffängt. Die Ausbeute beträgt 3 g, ist also so gut wie quantitativ. Im Rückstand läßt sich das gebildete Ammoniak beim Übersättigen mit Alkali nachweisen.

Methyläther des Chloral-urethans, Cl₃C.CH(OCH₃).NH.CO₂C₂H₅.

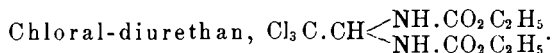
10 g Chloralurethan-anhydrid werden in etwa 500 ccm Methylalkohol gelöst und mit einer Lösung von 1.4 g Natrium in 20 ccm Methylalkohol vermischt. Man erwärmt alsdann vorsichtig einige Minuten auf 50°, kühlt ab und verdünnt mit 2—3 l Wasser. Es scheidet sich ein Öl ab, welches alsbald zu gut ausgebildeten, sternförmig gruppierten Krystallblättchen erstarrt. Die Krystalle werden auf einer kleinen Nutsche abgesaugt und gut getrocknet. Zur Reinigung wird die Substanz im luftverdünnten Raume destilliert, wobei sie unter 22 mm Druck bei etwa 137° als stark lichtbrechendes, schwer bewegliches Öl übergeht, das alsbald zu schönen Krystallrosetten erstarrt. Die Ausbeute beträgt 4—5 g.

0.2103 g Sbst.: 0.2225 g CO₂, 0.0670 g H₂O. — 0.2286 g Sbst.: 10.8 ccm N (15°, 750 mm). — 0.1916 g Sbst.: 0.3284 g AgCl.

C₆H₁₀O₃NCl₃. Ber. C 28.74, H 3.99, N 5.58, Cl 42.52.

Gef. » 28.86, » 3.56, » 5.43, » 42.33.

Im Capillarrohr erhitzt, schmilzt die Verbindung bei 64°. Ihre Löslichkeitsverhältnisse sind sehr ähnlich denen der beschriebenen Äthylverbindung.



10 g Urethan werden in 120 ccm absolutem Äther gelöst und mit 2.6 g Natriumdraht 4—5 Stunden am Rückflußkühler im gelinden Sieden erhalten, bis die gesamte Menge des Metalls in weißes Natriumurethan verwandelt ist. Diese Suspension gießt man in einen 3—4-l-Kolben und fügt eine Auflösung von 24 g Chloralurethan-anhydrid in Äther hinzu. Das Reaktionsgemisch wird 20 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt, bis alles in Lösung gegangen ist. Wird alsdann der Äther bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum abgedunstet, so scheiden sich reichlich Krystalle ab, die auf der Nutsche abgesaugt werden. Der Niederschlag wird mit Eiswasser verrieben, mit wenig kalter verdünnter Salzsäure neutralisiert und abermals abgesaugt. Man gewinnt so eine Substanz, die sich leicht aus wenig siedendem Aceton umkrystallisieren läßt und dann schön ausgebildete, nadelartige Krystalle bildet.

Die Ausbeute beträgt 12—14 g.

0.1590 g Sbst.: 0.1828 g CO₂, 0.0600 g H₂O. — 0.0910 g Sbst.: 7.4 ccm N (22°, 765 mm). — 0.1326 g Sbst.: 0.1861 g AgCl.

C₈H₁₃O₄N₂Cl₃. Ber. C 31.21, H 4.22, N 9.1, Cl 34.66.

Gef. » 31.33, » 4.21, » 9.2, » 34.78.

Der Schmelzpunkt des Chloral-diurethans liegt bei 172°.

Weitere Darstellungsmethoden für Chloral-diurethan.

1. 10 g Urethan werden in einem kleinen Kölbchen auf dem Wasserbad geschmolzen und ein kleines Stückchen Jod hinzugefügt. Hierauf leitet man möglichst bei Sonnenlicht mehrere Stunden Chlor in die Schmelze ein. Es entweicht Salzsäure, und alsbald scheiden sich Krystalle aus, die schließlich den Gefäßinhalt zum Erstarren bringen. Man saugt den Krystallbrei auf der Nutsche ab, wäscht gründlich mit kaltem Wasser aus, trocknet und krystallisiert das Produkt aus siedendem Aceton um. Ausbeute 6—8 g.

2. 6 g Urethan werden in 5 g Chloral gelöst und 3—4 Tropfen konzentrierte Schwefelsäure hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch erwärmt sich stark und erstarrt schließlich fast vollständig zu einem

Krystallbrei, der abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und zur Reinigung aus siedendem Aceton umkrystallisiert wird.

Anlagerung von Malonester an Chloralurethan-anhydrid.

Entstehung der Verbindung $\text{Cl}_3\text{C} \cdot \text{CH} \begin{cases} \text{NH} \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2 \text{H}_5 \\ \text{CH}(\text{CO}_2 \text{C}_2 \text{H}_5)_2 \end{cases}$

10 g gut getrocknetes und fein zerriebenes Anhydro-chloralurethan werden mit 7.3 g frisch destilliertem Malonester vermischt und etwa 30 ccm absoluter Äther hinzugefügt. Zu dieser Suspension läßt man bei 0° eine ätherische Lösung von Kaliumäthylat (aus 1.7 g Kalium, 4.2 g absolutem Alkohol und 20 ccm Äther) langsam zufließen. Nachdem das Reaktionsgemisch zunächst durch Bildung von Kaliummalonester erstarrt ist, wird es bei weiterem Schütteln in Eiswasser wieder dünnflüssig und nimmt eine schwach gelbe Farbe an. Man dampft nunmehr bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum den Äther ab und erhält dann ein schwach gefärbtes, zähflüssiges Öl, das unter Vermeidung jeder Erwärmung im Scheidetrichter mit etwa 12 ccm verdünnter Schwefelsäure durchgeschüttelt wird. Zur Lösung des abgeschiedenen Kaliumsulfats fügt man Eiswasser hinzu und trennt das zu Boden sinkende Öl von der wäßrigen Schicht. Bei der Destillation im luftverdünnten Raum geht zuerst wenig Malonester über, dann unter 12 mm Druck ein bei 198—199° konstant siedendes Öl, welches schwach gelb gefärbt ist und einen angenehmen, aromatischen Geruch besitzt. Die Ausbeute beträgt etwa 35% der Theorie.

0.1618 g Sbst.: 0.2236 g CO₂, 0.0634 g H₂O. — 0.1548 g Sbst.: 5 ccm N (17°, 740 mm). — 0.1112 g Sbst.: 0.1296 g AgCl.

C₁₂H₁₈O₆NCl₃. Ber. C 38.04, H 4.75, N 3.69, Cl 28.13.

Gef. » 37.79, » 4.38, » 3.54, » 28.16.

Verseifung des Malonester-Additionsprodukts.

Bildung der Aminosäure $\text{Cl}_3\text{C} \cdot \text{CH} \begin{cases} \text{NH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \end{cases}$

10 g der eben beschriebenen Substanz werden mit 12 ccm Eisessig-Bromwasserstoff (bei 0° gesättigt) 30 Stunden auf etwa 95—100° erwärmt. Nach dieser Zeit wird das Bombenrohr gut abgekühlt und vorsichtig geöffnet. Der Inhalt des Rohrs besteht aus einer reichlichen Quantität kompakter Krystalle und einer stark braun gefärbten, dicken Flüssigkeit. Die Krystalle werden auf Glaswolle abgesaugt und dann auf Ton abgepreßt. Im Filtrat läßt sich das bei der Reaktion in reichlicher Menge gebildete Bromäthyl beim Verdünnen mit Wasser durch den Geruch nachweisen. Die Ausbeute an der krystallisierten Substanz beträgt 4.5 g. 3 g dieser Verbindung —

welche das bromwasserstoffsäure Salz der Aminosäure darstellt — werden mit 4 ccm 33-prozentiger Kalilauge kurze Zeit auf 60–70° erwärmt. Man läßt dann abkühlen und säuert in der Kälte tropfenweise mit 50-prozentiger Essigsäure an. Nach einigen Minuten trübt sich die Lösung unter Abscheidung einer weißen, schön krystallisierten Substanz, die zur Reinigung am besten aus Acetessigester umkrystallisiert wird.

0.1380 g Sbst.: 0.1194 g CO₂, 0.0400 g H₂O. — 0.1068 g Sbst.: 6.2 ccm N (18°, 752 mm). — 0.0830 g Sbst.: 0.1720 g AgCl.

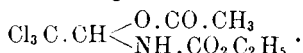
C₄H₆O₂NCl₃. Ber. C 23.24, H 2.90, N 6.77, Cl 51.56.

Gef. » 23.60, » 3.24, » 6.61, » 51.24.

Beim Erhitzen im Capillarrohr schmilzt die Substanz unter starker Bräunung und Gasentwicklung bei 189°.

Sie ist in Wasser schwer löslich, wird dagegen außerordentlich leicht von Alkohol, Äther und Methylalkohol aufgenommen. Aus dem oben erwähnten bromwasserstoffsäuren Salz läßt sich die freie Säure auch so gewinnen, daß man ersteres in wenig heißem Wasser löst und mit einer genügenden Menge Natriumacetat versetzt.

Acetylverbindung des Chloral-urethans,



50 g Chloralurethan werden mit 50 g Acetylchlorid am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Alsbald setzt eine ziemlich stürmische Reaktion ein, und unter starker Salzsäure-Entwicklung entsteht eine klare Lösung. Man erwärmt alsdann unter häufigem Umschütteln noch etwa 3 Stunden auf dem Wasserbad, dampft hierauf das überschüssige Acetylchlorid ab und destilliert den Rückstand — ein farbloses, zähflüssiges Öl — unter vermindertem Druck. Zuerst geht eine geringe Menge Acetylchlorid über, dann steigt das Thermometer rasch, und bei 15 mm Druck geht ein bei 165° siedendes, schwer bewegliches, stark lichtbrechendes Öl über, das nach längerem Stehen im Vakuum über Phosphorpentoxyd krystallinisch erstarrt. Zur Reinigung kann man die Substanz in wenig absolutem Äther lösen und durch Zusatz von Petroläther wieder zur Abscheidung bringen. Die Ausbeute beträgt etwa 80% der Theorie.

0.2105 g Sbst.: 0.2330 g CO₂, 0.0687 g H₂O. — 0.0760 g Sbst.: 3.3 ccm N (18°, 760 mm). — 0.1474 g Sbst.: 0.2296 g AgCl.

C₇H₁₀O₄NCl₃. Ber. C 30.16, H 3.50, N 5.02, Cl 38.26.

Gef. » 30.19, » 3.65, » 5.01, » 38.51.

Der Schmelzpunkt des Acetylkörpers liegt bei 47–49°.

Er ist in den meisten Lösungsmitteln sehr leicht löslich. Mit verseifenden Agenzien wird nicht Chloralurethan zurückgebildet, sondern es entsteht Anhydro-chloralurethan. Werden 10 g Acetylverbindung mit 37.5 ccm kalter *n*-Natronlauge verrieben, so erhält man 7.5 g des erwähnten Anhydrokörpers, der nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol oder Aceton bei 163° schmilzt.

Verhalten des Acetyl-chloralurethans gegen Cyankalium.

Entstehung des Nitrils $\text{Cl}_2\text{C}:\text{C} \begin{matrix} \text{CN} \\ \text{NH} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$.

30 g Acetyl-chloralurethan werden mit 30 ccm gesättigter, wäßriger Cyankaliumlösung unter Hinzufügung von etwa 2 Dutzend dicker Glasperlen 3—4 Stunden bei 0° geschüttelt. Das Reaktionsgemisch erwärmt sich leicht und färbt sich gelb bis dunkelbraun. Gleichzeitig beobachtet man die Abscheidung einer reichlichen Menge von Krystallen. Man versetzt das Reaktionsgemisch mit wenig Wasser, äthert mit etwa 1/2 l Äther aus und schüttelt die ätherische Schicht wiederholt mit Tierkohle durch, bis sie nahezu farblos geworden ist. Dampf man nunmehr den Äther auf dem Wasserbad bis fast zur Trockne ein, so erhält man eine Krystallmasse, die zunächst scharf abgepreßt wird. Zur weiteren Reinigung löst man die Substanz in warmem Alkohol, schüttelt mit Tierkohle, filtriert und fügt zu dem heißen Filtrat vorsichtig warmes Wasser bis zur Entstehung eines bleibenden Niederschlags hinzu. Beim Erkalten der Lösung scheiden sich dann schöne, weiße, verfilzte Nadeln aus. Eventl. muß das Umkrystallisieren nach der eben beschriebenen Methode noch 1—2-mal wiederholt werden. Die Ausbeute leidet beträchtlich durch die unständliche Reinigung. Aus 25 g Acetylverbindung erhält man 17 g Rohprodukt und nach wiederholtem Umkrystallisieren 10 g reine Substanz.

0.1466 g Sbst.: 0.1865 g CO₂, 0.0389 g H₂O. — 0.1221 g Sbst.: 0.1632 g AgCl. — 0.1670 g Sbst.: 19.7 ccm N (21°, 756 mm).

C₆H₆O₂N₂Cl₂. Ber. C 34.45, H 2.89, N 13.35, Cl 33.49.

Gef. » 34.69, » 3.04, » 13.29, » 33.08.

Im Capillarrohr erhitzt, schmilzt das Nitril bei 113—114°.

Es ist in den meisten organischen Lösungsmitteln recht leicht löslich.

Verseifung des Nitrils.

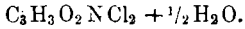
Entstehung der Aminosäure $\text{Cl}_2\text{C}:\text{C} \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{COOH} \end{matrix} (?)$

5 g des Nitrils werden mit 15 ccm eisgekühlter, bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure in einem Einschlußrohr, das in einer Kältemischung steht, unter häufigem Schütteln digeriert. Nach einiger Zeit

geht der Hauptteil der Krystalle in Lösung, während sich an der Oberfläche der Flüssigkeit ein leicht bewegliches Öl abscheidet und sich kleine, körnige Krystalle bilden. Alsdann beobachtet man eine deutliche Gasentwicklung, und das Öl verwandelt sich in eine durch Gasentwicklung zerklüftete Krystallmasse. Zur Vervollständigung der Reaktion überläßt man das Rohr 17 Stunden sich selbst, wobei man für gute Eiskühlung Sorge zu tragen hat. Nach dieser Zeit beobachtet man im Rohr eine Ölschicht, die oben auf der Flüssigkeit schwimmt und am Boden des Rohres eine reichliche Menge derber Krystalle. Beim Öffnen des Rohres entweicht eine reichliche Menge von Kohlensäure. Die Flüssigkeit wird alsdann auf Glaswolle abgesaugt — das Gewicht der Krystalle, die aus reinem Bromammonium bestehen, beträgt 4.2 g — und im Filtrat die zwei Schichten im Scheidetrichter von einander getrennt. Die obere Schicht wird mit Wasser gewaschen, getrocknet und dann destilliert. Der Sdp. 38° zeigt das Vorhandensein von Bromäthyl an. Die untere Schicht wird bei 0.4 mm Druck eingedampft, wobei man mit der Temperatur nicht über etwa 40° gehen darf. Der Destillationsrückstand besteht aus einem gelb bis gelbbraun gefärbten Öl, in das eine geringe Menge von Ammoniumbromid eingebettet ist. Man äthert aus und schüttelt den Äther mit wenig Natriumbicarbonat durch, um Spuren von Bromwasserstoff zu entfernen. Hierauf wird filtriert und der Äther verdampft. Der Rückstand stellt ein fast geruchloses, sehr zähflüssiges Öl vor, welches bei längerem Stehen und häufigem Reiben zu kleinen, sechsseitigen Täfelchen erstarrt. Hierbei spielt offenbar die Luftfeuchtigkeit eine Rolle, denn wenn man das Öl mit wenigen Tropfen Wasser vermischt und dann sich selbst überläßt, so erstarrt das Ganze etwa im Laufe eines Tages zu einem dicken Krystallbrei, der zweckmäßig auf Ton getrocknet wird. Zur Reinigung werden die Krystalle — wenn auch unter erheblichen Verlusten — aus wenig siedendem Wasser umkrystallisiert. Man erhält dann gut ausgebildete, über einander geschichtete, sechsseitige Täfelchen, deren Schmelzpunkt nicht sehr scharf ist. Bereits bei 80° beginnt die Substanz zu sintern und schmilzt klar bei 113° . Wird die Verbindung aus Alkohol umkrystallisiert, so beginnt die Masse bei 50° zu sintern und schmilzt unscharf gegen 70° . Wahrscheinlich handelt es sich um ein Produkt, das sowohl Wasser wie Alkohol anzieht und damit schön krystallisierende Additionsverbindungen liefert.

Die Ausbeute ist nur gering. Aus 15 g des Nitrils erhält man nur etwa 2–3 g des schön krystallisierenden, bei 113° schmelzenden Produkts.

0.1672 g Sbst.: 0.1368 g CO₂, 0.0293 g H₂O. — 0.1678 g Sbst.: 0.1340 g CO₂, 0.0346 g H₂O. — 0.1143 g Sbst.: 8.3 ccm N (22°, 754 mm). — 0.1588 g Sbst.: 11.7 ccm N (24°, 752 mm). — 0.1068 g Sbst.: 0.1900 g AgCl. — 0.1162 g Sbst.: 0.2096 g AgCl.



Ber. C 21.82, H 2.42, N 8.48, Cl 43.03.

Gef. » 22.29, 21.78, » 1.96, 2.30, » 8.10, 8.09, » 44.60, 43.99.

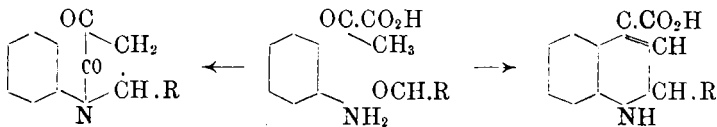
Sehr eigentümlich ist das Verhalten sowohl des ursprünglichen Öls, wie des Wasser- resp. Alkohol-Additionsprodukts gegen Alkali. Es entsteht zunächst bereits in der Kälte, schneller bei ganz gelindem Erwärmen eine tiefviolettblaue Färbung, die ziemlich vergänglich ist und bald in Kirschrot, dann Purpurrot und schließlich in helles Eosinrot übergeht. Gleichzeitig beobachtet man eine krystallinische Abscheidung, die wahrscheinlich aus Halogenalkali besteht.

592. W. Borsche: Neue Cinchoninsäure-Synthesen.

[Aus dem Allgemeinen Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 20. Oktober 1909.)

Wenn ein Aldehyd unter geeigneten äußeren Bedingungen mit Brenztraubensäure und einem primären aromatischen Amin zusammentrifft, so kann, wie ich vor kurzem gezeigt habe¹⁾, die Reaktion zwischen diesen drei Komponenten im allgemeinen in zweifacher Richtung verlaufen: entweder unter Bildung eines Pyridinringes — es entsteht eine Dihydrocinchoninsäure, oder unter Bildung eines Pyrrolringes — es entsteht ein »Oxolactam« (Diketopyrrolidin):



In meiner früheren Mitteilung¹⁾ habe ich mich bemüht, unter Berücksichtigung dieser zuerst von Döbner studierten, aber nur zum Teil richtig erkannten Verhältnisse seine Beobachtungen über die Cinchoninsäure-Bildung zu ergänzen, indem ich eine Anzahl bisher noch nicht untersuchter Amine dazu heranzog und zu ermitteln versuchte, in welcher Weise Variationen in der Konstitution dieser Komponente

¹⁾ Diese Berichte 41, 3884 [1908].