

Hitze erstarrte Produkt aus 25 ccm kochendem Alkohol um, wobei das noch unbekannte

Salicyl-phthalimid, $\text{OH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}:\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{O}_2$,
(0.9 g) in langen Nadeln vom Schmp. 175—176° anschoß.

Diese (0.6 g) wurden in 15 ccm Alkohol mit Zinnstücken und 3 ccm rauchender Salzsäure auf dem Wasserbade etwa 2 Stunden gelinde gekocht, dann mit Dampf der Alkohol verjagt und das hinterbliebene, anfangs ölige, bald erstarrte Produkt aus 5 ccm siedendem Alkohol in farblosen, rhombischen Tafeln erhalten. Sie sintern von 155°, schmelzen bei 159—160° und sind das erwartete Salicyl-phthalimidin, $\text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}\langle\begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CH}_2 \end{smallmatrix}\rangle\text{C}_6\text{H}_4$.

0.1502 g Subst.: 0.4167 g CO_2 , 0.0752 g H_2O .

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{NO}_2$. Ber. C 75.32, H 5.44.

Gef. » 75.65, » 5.56.

Die Substanz schmilzt also 2—3° höher als das oben erwähnte, nicht ganz reine, gelb gefärbte Produkt; doch sind beide identisch, da eine Mischprobe bei 155° sinterte und bei 156—157° schmolz.

Hrn. Dr. Paul Goldacker habe ich für unermüdliche Mitarbeit wiederum bestens zu danken.

95. Karl Raske: Über die Einwirkung von Cyanammonium resp. Cyankallium und Chlorammonium auf gechlorte Aldehyde.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 26. Februar 1912.)

Die α -Amino- β -chlor-propionsäure, welche aus dem *d, l*-Serinmethylester-chlorhydrat durch Behandlung mit Acetylchlorid und Phosphorpentachlorid gewonnen werden kann¹⁾, wird durch Natriumamalgam in schwach schwefelsaurer Lösung in *d, l*-Alanin²⁾ und durch Erhitzen mit einer wäßrigen Lösung von Bariumhydrosulfit in inaktives Cystein resp. Cystin³⁾ übergeführt. Die Ausdehnung dieser Versuche auf die übrigen Aminosäuren wurde durch die schwierige Beschaffung des Ausgangsmaterials in hohem Maße erschwert. Ich habe deshalb den Versuch unternommen, die *d, l*- α -Amino- β -chlor-

1) E. Fischer und W. A. Jacobs, B. 40, 1057 [1907].

2) E. Fischer und K. Raske, B. 40, 3717 [1907].

3) E. Fischer und K. Raske, B. 41, 893 [1908].

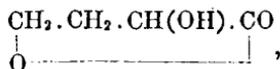
propionsäure unter Vermeidung des Umweges über das Serin nach der Streckerschen Methode aus dem Monochlor-acetaldehyd darzustellen.

Von den verschiedenen Variationen der Streckerschen Synthese erschien mir das Verfahren von Zelinsky und Stadnikoff¹⁾ für den vorliegenden Fall am aussichtsreichsten. Diese beiden Forscher schüttelten eine ätherische Lösung des Aldehyds mit einer wäßrigen Lösung von Cyankalium und Chlorammonium und verseiften das entstandene Nitril mit Salzsäure. Sie erhielten so aus dem Acetaldehyd in guter Ausbeute *d, l*-Alanin. Bei Anwendung des Verfahrens auf den Monochlor-acetaldehyd ist jedoch das Resultat ein anderes. Es entsteht nicht die erwartete α -Amino- β -chlor-propionsäure, sondern Chlor-milchsäure.

Glinsky²⁾³⁾ hat durch Einwirkung von Cyankalium auf chlorierten Acetaldehyd einen Körper erhalten, den er Cyanchlorhydrin des Äthylglycerins nennt und für den er die Formel $\text{CH}_2\text{Cl}.\text{CH}(\text{OH}).\text{CO}.\text{CH}_2.\text{CN}$ aufstellt, während Butlerow²⁾ ihn als einen ätherartigen Körper von der Formel $\text{CH}_2\text{Cl}.\text{CH}(\text{CN}).\text{O}.\text{CO}.\text{CH}_2$ ansieht. Diese Substanz zerfällt unter der Einwirkung wäßriger Haloidsäuren in Chlor-milchsäure und Essigsäure.

Es ist mir nicht gelungen, bei der Einwirkung von Cyankalium und Chlorammonium auf Monochlor-acetaldehyd einen derartigen Körper in analysenreinem Zustande zu isolieren, ebensowenig das erwartete Nitril. Es muß deshalb zunächst dahingestellt bleiben, ob der Verlauf der Reaktion in beiden Fällen derselbe ist. Das Endresultat ist aber bei meinen Versuchen jedenfalls dasselbe, wie bei Glinsky. Es entsteht sowohl durch die Einwirkung von Cyankalium wie durch ein Gemisch von Cyankalium und Chlorammonium auf Monochlor-acetaldehyd β -Chlor-milchsäure.

Verwendet man statt des Chloracetaldehyds den β -Chlor-propionaldehyd, so entsteht an Stelle der zu erwartenden α -Amino- γ -chlor-propionsäure, allerdings in wesentlich schlechterer Ausbeute, die bisher unbekannte α -Oxy- γ -chlor-buttersäure. Diese Säure ist ausgezeichnet durch die große Leichtigkeit, mit welcher in ihr das Chlor abgespalten wird. Die dabei entstehende α, γ -Dioxy-buttersäure geht, wenn man sie isoliert, sofort fast quantitativ in ihr Lacton,



¹⁾ B. 41, 2061 [1908].

²⁾ B. 6, 1256 [1873].

³⁾ Z. 13, 513 [1870].

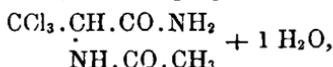
über, welches durch Kochen mit Alkali leicht aufgespalten werden kann.

Wie gering die Neigung der chlorierten Aldehyde zur Bildung von Aminonitrilen resp. Aminosäuren ist, geht aus dem Verhalten des Chlorals hervor. Von diesem kennen wir eine wohlcharakterisierte, schön krystallinische Verbindung mit Ammoniak¹⁾, welche verhältnismäßig beständig ist und durch Erwärmen mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid leicht acetyliert werden kann¹⁾.

Dieses acetylierte Chloral-ammoniak ist identisch mit dem Chloral-acetamid, welches von Jacobsen²⁾ und Wallach³⁾ aus Acetamid und Chloral resp. Chloralhydrat erhalten worden ist. Es ist eine recht beständige Verbindung, welche sich aus Wasser oder Alkohol gut reinigen läßt. Schiff vermochte durch Erhitzen mit Acetylchlorid im geschlossenen Rohr auf 120° sie weiter zu acetylieren, so daß auch der Wasserstoff des Hydroxyls durch die Acetylgruppe ersetzt wurde. Diese zweite Acetylgruppe konnte durch Behandlung mit Wasser wieder abgespalten und so das ursprüngliche einfach acetylierte Chloral-ammoniak zurückerhalten werden.

Bei einer derartig stabilen Verbindung erschien die Aminogruppe genügend festgelegt zu sein, um der Einwirkung der Blausäure resp. der Salzsäure Widerstand entgegenzusetzen zu können.

Der Versuch hat diese Vermutung nicht bestätigt. Nach der Behandlung des Chloral-acetamids mit Blausäure und Salzsäure ließ sich ein Körper isolieren, dessen Analyse zwar auf das Amid der gesuchten Acetyl- α -amino- β -trichlor-propionsäure:



stimmte, dessen genauere Untersuchung jedoch ergab, daß es sich um eine Verbindung von Trichlor-milchsäureamid und Acetamid handelt.

Während bei den Versuchen mit Chlor-acetaldehyd und β -Chlor-propionaldehyd unter den gewählten Versuchsbedingungen keine Ammoniak-anlagerung erreicht werden konnte, wurde bei dem Chloral sogar die bereits angelagerte und acetylierte Aminogruppe abgespalten.

Da die Einwirkung von Cyankalium und Chlorammonium auf den Chlor-acetaldehyd zu der bekannten β -Chlor-milchsäure führt, welche auf anderem Wege sehr viel leichter erhalten werden kann, so beschränke ich mich darauf, die Arbeitsweise für den β -Chlor-propionaldehyd zu beschreiben, zumal für die Darstellung der

¹⁾ Schiff, B. 10, 165 [1877]. ²⁾ A. 157, 245 [1871].

³⁾ B. 5, 251 [1872].

α -Oxy- γ -chlor-buttersäure die Reaktion dieses Aldehyds mit Cyankalium und Chlorammonium auch ein präparatives Interesse hat. Nach der üblichen Methode für die Darstellung von α -Oxysäuren, durch Anlagerung von Blausäure an β -Chlor-propionaldehyd, läßt sich die α -Oxy- γ -chlor-buttersäure nur schwierig erhalten. Bei Zimmertemperatur erfolgt keine Reaktion, schon bei 37° verwandelt sich jedoch das Gemisch von Blausäure und Aldehyd in ein braunschwarzes, lockeres Pulver. Es ist mir zwar gelungen, nach der Methode von Bouveault¹⁾ durch Verwendung von Triäthylamin als Katalysator eine Vereinigung von β -Chlor-propionaldehyd und Blausäure bei Zimmertemperatur zu erreichen, hierbei entstehen jedoch auch sehr leicht braunschwarze Produkte, und man erhält im besten Falle keine wesentlich bessere Ausbeute, wie bei der Verwendung von Cyankalium und Chlorammonium.

Einwirkung von Cyankalium und Chlorammonium
auf β -Chlor-propionaldehyd.

α -Oxy- γ -chlor-buttersäure, $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{COOH}$.

Der zu den folgenden Versuchen notwendige β -Chlor-propionaldehyd wurde nach dem Verfahren von Grimaux und Adam²⁾ aus reinem, aus Alkohol umkrystallisiertem Para- β -chlor-propionaldehyd durch zweimalige Destillation unter gewöhnlichem Druck hergestellt und, damit die sehr leicht eintretende Polymerisation nach Möglichkeit vermieden blieb, sofort verarbeitet.

Wird zu dem Aldehyd, welcher in ca. der zehnfachen Menge gewöhnlichen Äthers gelöst ist, eine konzentrierte, wäßrige Lösung von etwas mehr als 1 Mol. Chlorammonium hinzugegeben und unter Kühlung durch Eis und stetem Umschütteln eine konzentrierte, wäßrige Lösung von 1 Mol. Cyankalium hinzutropfen gelassen, so trübt sich zunächst die ätherische Schicht, wird aber bei weiterem Schütteln wieder fast klar. Zur Vervollständigung der Reaktion schüttelt man zweckmäßig einige Stunden bei Zimmertemperatur auf der Maschine. Wird dann die ätherische Schicht abgehoben und mit Chlorcalcium getrocknet, so hinterbleibt nach dem Verdunsten des Äthers ein gelb gefärbtes Öl.

Behandelt man dies mit konzentrierter Salzsäure, so geht es zum größten Teil in Lösung. Da hierbei eine mäßige Wärmeentwicklung stattfindet, empfiehlt es sich, durch Eiswasser zu kühlen. Eine vollkommene Lösung wird nicht erreicht. Auch bei Verwendung von einem großen Überschuß an Salzsäure (auf 25 g Aldehyd 300 ccm konzentrierte Salzsäure) und halbstündigem Schütteln bleibt etwa der zehnte Teil der öligen Flüssigkeit un-

¹⁾ A. ch. 1910, 3, 419.

²⁾ Bl. [2] 36, 23 [1881].

gelöst. Ich vermute, daß diese unlösliche Substanz zum größten Teil aus unverändertem β -Chlor-propionaldehyd besteht.

Die salzsaure Lösung, welche zuerst hellgelbbraun gefärbt ist, wird beim Stehen allmählich dunkler und sieht nach 24 Stunden schwarzbraun aus. Um die Verseifung zu vervollständigen, verdünnt man mit der gleichen Menge Wasser und erwärmt $\frac{3}{4}$ Stunden auf dem Wasserbad. Der nach dem Eindampfen unter vermindertem Druck bleibende Rückstand wird mit Äther erschöpft. Die ätherische Lösung hinterläßt beim Verdunsten des Äthers einen braunen Syrup, welcher bei mehrtägigem Stehen im Vakuumexsiccator sich in einen braunen Krystallkuchen verwandelt. Dieses Produkt wiegt etwa halb so viel wie der angewandte Aldehyd, enthält aber noch ziemlich viel Sirup. Durch wiederholtes Aufstreichen auf Ton und Umkrystallisieren aus Chloroform wird das Präparat rein erhalten. Der Verlust bei dieser Reinigung ist jedoch ein recht erheblicher. Bei Verwendung von 25 g β -Chlor-propionaldehyd betrug die Ausbeute an reiner Substanz nur ca. 1.8 g.

Zur Analyse wurde das zweimal aus Chloroform umkrystallisierte Präparat im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

Die Substanz ist stickstofffrei und zeigt bei der Analyse die Zusammensetzung der α -Oxy- γ -chlor-buttersäure.

0.1705 g Sbst.: 0.2166 g CO₂, 0.0781 g H₂O. — 0.1493 g Sbst.: 0.1558 g AgCl (nach dem Glühen mit Kalk).

C₄H₇ClO₃ (138.50). Ber. C 34.66, H 5.09, Cl 25.60.

Gef. » 34.65, » 5.12, » 25.80.

Die Säure ist fast unlöslich in Petroläther, dagegen leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und heißem Chloroform. Die ätherische Lösung wird durch Petroläther ölig gefällt. Beim langsamen Verdunsten der ätherisch-petrolätherischen Mutterlauge erhält man dicke, rhombische Platten von mehreren Millimetern Größe. Die in der Hitze hergestellte Chloroformlösung bleibt beim Abkühlen in einer Kältemischung klar. Beim Impfen scheidet sich jedoch fast die ganze Substanz in Form von zarten, rhombischen Plättchen ab, welche bei 58° nach vorherigem Sintern schmelzen.

Da es bei wiederholten Versuchen bisweilen vorkam, daß die Krystallisation des Rohproduktes auch trotz erfolgter Impfung ausblieb, wurde später das Verfahren insofern abgeändert, als die Säure in Form ihres Ammoniumsalzes abgeschieden wurde.

Zu dem Zweck wird die ätherische Lösung mit alkoholischem Ammoniak versetzt, solange noch eine Fällung entsteht. Diese ist zuerst ölig, verwandelt sich aber beim Reiben bald in ein krystallinisches Pulver, dessen Gewicht bei Verwendung von 33 g Aldehyd 15 g beträgt. Dieses Ammoniumsalz wird in Wasser gelöst, filtriert, mit einem Überschuß von verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure zerlegt und die Flüssigkeit wiederholt ausgeäthert. Der nach dem Verdunsten des Äthers zurückbleibende Sirup krystallisiert beim Aufheben im Exsiccator meist im Verlauf einiger Stunden.

Die Krystalle werden durch Aufstreichen auf Ton und Umkrystallisieren aus Chloroform gereinigt.

Bei dieser Arbeitsweise ist die Ausbeute etwas besser, doch werden im günstigsten Fall auch nur ca. 8 % der Theorie an reiner, umkrystallisierter Säure gewonnen.

Ammoniumsalz der α -Oxy- γ -chlor-buttersäure. Das, wie vorher erwähnt, zur Abscheidung der Säure benutzte unreine Ammoniumsalz läßt sich durch Auflösen in kaltem, absolutem Alkohol und Fällen mit Äther reinigen. Leichter erhält man es in reinem Zustande, wenn man von der reinen α -Oxy- γ -chlor-buttersäure ausgeht, diese in trockenem Äther löst und die ätherische Lösung tropfenweise mit konzentriertem, alkoholischem Ammoniak versetzt. Das Ammoniumsalz krystallisiert dann sofort in Form von zarten Blättchen, welche meist unregelmäßige Begrenzung, zuweilen dreieckige Formen zeigen. Zur Analyse wurde 6 Stunden im Vakuum über Phosphor-pentoxyd getrocknet.

0.1433 g Sbst.: 10,9 ccm N (20°, 753 mm).

$C_4H_{10}ClNO_3$ (155.54). Ber. N 9.01. Gef. N 8.65.

Das Ammoniumsalz ist sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol und unlöslich in Äther.

Die nicht zu verdünnte, wäßrige Lösung gibt mit Silbernitrat einen dicken Niederschlag des Silbersalzes. Dieses zersetzt sich außerordentlich schnell. Unmittelbar nach der Fällung löst es sich klar in verdünnter Salpetersäure auf. Schon nach wenigen Minuten bleibt dabei eine nicht unbedeutende Menge Chlorsilber ungelöst.

α, γ -Dioxy-buttersäure. Lacton, $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO$.

$$\begin{array}{c} | \\ O \text{-----} \end{array}$$

Die α -Oxy- γ -chlor-buttersäure verliert in wäßriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur langsam, beim Kochen sehr schnell Chlor.

Kocht man eine Lösung von 1 g α -Oxy- γ -chlor-buttersäure in 20 ccm Wasser am Rückflußkühler, so ist nach einer Stunde alles Chlor abgespalten, und die Flüssigkeit enthält neben Salzsäure α, γ -Dioxy-buttersäure. Zu deren Isolierung habe ich das Verfahren benutzt, welches E. Fischer und H. Scheibler für die β -Oxybuttersäure anwandten¹⁾. Dabei geht jedoch die Säure fast vollständig in ihr Lacton über.

Die Flüssigkeit wird mit der berechneten Menge (14.4 ccm) n -Natronlauge versetzt und unter vermindertem Druck eingedampft. Zu dem Rückstand fügt man 3 ccm 5- n -Schwefelsäure und soviel trocknes Natriumsulfat, daß ein trocknes Pulver entsteht. Aus diesem läßt

¹⁾ E. Fischer und H. Scheibler, Sitzungsber. d. Königl. Preuß. Akademie d. Wissensch. 1911, 566.

sich durch längeres Behandeln mit Äther im Extraktionsapparat die Säure vollständig extrahieren. Nachdem dann der Äther verdunstet ist, erhält man einen farblosen, mit spärlichen nadelförmigen Kristallen durchsetzten Sirup, welcher bei Verwendung von 1 g α -Oxy- γ -chlor-buttersäure 0.85 g wiegt. Dieser besteht in der Hauptsache aus dem Lacton der α, γ -Dioxy-buttersäure, verunreinigt durch eine geringe Menge Säure. Das Lacton geht beim Kochen seiner wäßrigen Lösung, besonders bei Gegenwart von Alkali, quantitativ in die α, γ -Dioxy-buttersäure über.

0.8103 g des Sirups, in Wasser gelöst, wurden unter Verwendung von Phenolphthalein als Indicator mit *n*-Natronlauge titriert. Schon nach Zugabe von 0.5 ccm *n*-Natronlauge trat deutliche Rotfärbung auf. Hinzufügen von 9 ccm *n*-Natronlauge und Erhitzen auf dem Wasserbad $\frac{1}{2}$ Stunde lang.

Nach dem Abkühlen wurde der Überschuß des Alkalis mit *n*-Salzsäure zurücktitriert. Verbraucht 1.15 ccm *n*-Salzsäure, mithin verbraucht durch die Substanz 7.85 ccm *n*-Natronlauge, wovon 0.5 ccm gleich ca. 6 % durch die beigemengte Säure neutralisiert sind. Berechnet für 0.8103 g Lacton 7.9 ccm *n*-Natronlauge.

Das Resultat war im wesentlichen dasselbe, als aus der Flüssigkeit in der vorher beschriebenen Weise durch Eindampfen unter vermindertem Druck, Versetzen des Rückstandes mit Schwefelsäure und Natriumsulfat und Extrahieren mit Äther die Säure zurückgewonnen wurde.

0.7786 g Sbst. in Wasser gelöst. Indicator Phenolphthalein. Nach Zusatz von 0.6 ccm *n*-Natronlauge Rotfärbung. Erhitzen mit 10 ccm *n*-Natronlauge $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbad. Nach dem Abkühlen Titrieren mit *n*-Salzsäure. Verbraucht 2.7 ccm *n*-Salzsäure, mithin verbraucht durch die Substanz 7.3 ccm *n*-Natronlauge, wovon 0.6 ccm gleich ca. 8 % durch die freie Säure neutralisiert sind. Berechnet für 0.7786 g Lacton 7.6 ccm *n*-Natronlauge.

Dasselbe Lacton entsteht auch aus dem vorher beschriebenen Ammoniumsalz der α -Oxy- γ -chlor-buttersäure, wenn man es bei Zimmertemperatur aufhebt. Geringe Verunreinigungen, insbesondere Spuren von Wasser, scheinen dabei beschleunigend zu wirken, aber die Reaktion geht auch bei vollständigem Ausschluß von Feuchtigkeit vor sich.

2.5 g des reinen Ammoniumsalzes wurden im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd aufgehoben. Nach acht Wochen war die Substanz zum Teil in einen farblosen Sirup übergegangen. Nach vier Monaten war die Umwandlung beendet. Das entstandene Ammoniumchlorid, welches durch Äther leicht von dem Sirup getrennt werden konnte, wog 0.8 g, was der Theorie entspricht. Das in Äther lösliche Lacton erwies sich als vollkommen identisch mit den vorher beschriebenen.

Calciumsalz, $[\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{COO}]_2\text{Ca}$. Das Calciumsalz der α,γ -Dioxy-buttersäure entsteht aus dem Lacton durch einstündiges Kochen mit Kalkmilch. Entfernt man den überschüssigen Kalk in der Hitze durch Kohlensäure und dampft auf dem Wasserbad ein, so erhält man einen zähen Sirup, welcher sich durch Alkohol zunächst in klebrige Flocken, beim längeren Stehen und Reiben in ein krystallinisches Pulver verwandelt. Das Gewicht des so erhaltenen Calciumsalzes ist ungefähr dasselbe, wie das des angewandten Lactons. Es ist sehr leicht löslich in Wasser, dagegen unlöslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

Zur Analyse wurde noch einmal in wenig Wasser gelöst, filtriert und mit Alkohol gefällt.

Die im Vacuumexsiccator über Chlorcalcium getrocknete Substanz verlor beim Trocknen über Phosphorpentoxyd bei 100° und 15 mm Druck 2 Mol. Wasser.

0.1430 g Subst.: Gewichtsverlust 0.0164 g.

$(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_4)\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$ (314.27). Ber. H_2O 11.46. Gef. H_2O 11.47.

0.1790 g Subst. (getrocknet): 0.2258 g CO_2 , 0.0857 g H_2O . — 0.1283 g Subst.: 0.0263 g CaO .

$(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_4)_2\text{Ca}$ (278.24). Ber. C 34.50, H 5.07, Ca 14.42.

Gef. » 34.40, » 5.36, » 14.66.

Einwirkung von Blausäure auf Chloral-acetamid.

Werden 40 g Chloral-acetamid, 120 ccm absoluter Alkohol und 50 g 20-prozentige Blausäure (entsprechend 10 g oder ca. 2 Mol. wasserfreier Blausäure) gemischt und am Rückflußkühler auf dem Wasserbad erhitzt, so geht das Chloral-acetamid sehr bald in Lösung. Nachdem das Erhitzen 7—8 Stunden fortgesetzt ist, bleibt die Flüssigkeit beim Abkühlen vollkommen klar. Dauert das Erhitzen kürzere Zeit, so wird nicht alles Chloral-acetamid verbraucht. Nach 4 Stunden konnten etwa 20 % des Ausgangsmaterials wiedergewonnen werden. Das gebildete Nitril wird durch allmähliges Eingießen des Reaktionsproduktes in die doppelte Menge mit Eis gekühlter, konzentrierter Salzsäure verseift. Nachdem die Flüssigkeit noch bei 0° mit gasförmiger Salzsäure gesättigt und zwei bis drei Tage bei Zimmertemperatur aufgehoben ist, wird unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft und der Rückstand mit etwa 200 ccm absoluten Alkohols ausgelaut. Dabei bleibt die Hauptmenge des entstandenen Chlorammoniums zurück. Wird das stark sauer reagierende, alkoholische Filtrat mit Ammoniak neutralisiert, so scheidet sich eine reichliche Menge von Chlorammonium ab. Der Rest des entstandenen Salmiaks bleibt zurück, wenn man den Alkohol unter vermindertem Druck abdestilliert und den Rückstand mit einem Gemisch von 1 Tl. Alkohol und 2 Tln. Äther auslaut. Wenn man nun das alkoholisch-

ätherische Filtrat eindampft, so erhält man einen hellbraun gefärbten Sirup, in dem sich meist sehr bald schöne, sechseckige Blättchen abscheiden; nach 24-stündigem Aufheben im Vakuumexsiccator ist gewöhnlich die ganze Masse krystallinisch erstarrt. Bisweilen verzögert sich die Krystallbildung, tritt aber dann sofort ein, wenn man mit einem Krystall von einem früheren Versuch impft. Die den Krystallen anhaftende sirupöse Beimischung entfernt man am besten durch Aufstreichen auf Ton.

Die Ausbeute an diesem Produkt beträgt nach dem Trocknen auf Ton im Vakuumexsiccator ca. 25 g.

Denselben Körper erhält man, wenn man diese Reaktion mit Chloralacetamid in wäßriger Lösung vor sich gehen läßt. Nur empfiehlt es sich wegen der Schwerlöslichkeit des Chloral-acetamids in Wasser (es sind für 10 g Chloral-acetamid etwa 240 ccm Wasser erforderlich), einen größeren Überschuß von Blausäure anzuwenden, damit diese nicht zu verdünnt ist, und, damit zu große Flüssigkeitsmengen vermieden bleiben, vor dem Behandeln mit Salzsäure das Reaktionsprodukt auf dem Wasserbad stark zu konzentrieren. Dabei läßt es sich aber nicht vermeiden, daß die Substanz sich zum Teil mit den Wasserdämpfen verflüchtigt, wodurch die Ausbeute erheblich schlechter wird.

Zur Reinigung wird das Rohprodukt aus Chloroform oder Benzol umkrystallisiert, wobei man schöne, perlmutterglänzende, meist sechseckige Blättchen erhält, welche bei 88—89° ohne Zersetzung zu einem farblosen Öl schmelzen. Die Verbindung ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, schwerer in Chloroform und Benzol und schwer löslich in Petroläther. Die wäßrige Lösung reagiert neutral. Mit Natronlauge entwickelt sie in der Kälte langsam, beim Erwärmen sehr schnell und reichlich Ammoniak. In der Kälte entsteht mit Platinchlorid kein Niederschlag. Erwärmt man jedoch, so tritt sehr bald eine reichliche Abscheidung von Platinsalmiak auf.

Zur Analyse wurde das zweimal aus Chloroform umkrystallisierte Präparat eine Stunde im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 78° getrocknet, wobei bereits ein erheblicher Teil der Substanz in den kälteren Teil des Apparates sublimierte.

0.1901 g Sbst.: 0.1646 g CO₂, 0.0618 g H₂O. — 0.1620 g Sbst.: 15.4 ccm N (18°, 758 mm). — 0.2012 g Sbst.: 0.3467 g AgCl (Carius).

C₅H₉N₂Cl₃O₃ (251.44). Ber. C 23.86, H 3.61, N 11.14, Cl 42.30.

Gef. » 23.61, » 3.67, » 10.99, » 42.60.

Die Konstitution dieser Verbindung ergibt sich aus folgenden Versuchen:

1. Durch Salzsäure wird die Verbindung bei Zimmertemperatur sofort in Trichlor-milchsäureamid und Acetamid zerlegt. Wird

die salzsaure, alkoholische Lösung mit Äther versetzt, so fällt das Hydrochlorid des Acetamids krystallinisch aus, während das Trichlor-milchsäureamid in Lösung bleibt und nach Verdunsten des Alkohols und Äthers als ein Sirup erhalten werden kann, welcher langsam krystallinisch erstarrt. Beide Körper konnten durch Schmelzpunkt und Analyse identifiziert werden.

2. Die Verbindung kann auch erhalten werden, indem man beliebige Mengen von Trichlor-milchsäureamid und Acetamid zusammen aus Chloroform oder Benzol umkrystallisiert.

Die beobachtete Verbindung des Trichlor-milchsäureamids mit dem Acetamid scheint, soweit bisher die Untersuchungen reichen, die einzige krystallinische Verbindung zu sein, welche dieser Körper mit Amiden liefert.

Wenn man ein Gemisch von gleichen Molekülen Benzamid und Trichlor-milchsäureamid aus Benzol umkrystallisiert, so erhält man derbe Prismen, welche unter dem Mikroskop einheitlich aussehen. Bei weiterem Umkrystallisieren aus Benzol geht aber der Schmelzpunkt allmählich in die Höhe, und beim Umkrystallisieren aus Wasser erhält man neben den Prismen des Trichlor-milchsäuresamids deutliche Blättchen (Benzamid).

Erwärmt man molekulare Mengen von Trichlor-milchsäureamid und Formamid gelinde auf dem Wasserbad, so entsteht ein farbloser Sirup, welcher keine Neigung zur Krystallisation zeigt.

In Pyridin ist Trichlor-milchsäureamid ebenfalls sehr leicht löslich. Durch wiederholtes Verreiben des sirupösen Produktes mit Petroläther läßt sich jedoch das Pyridin vollkommen entfernen, und die übrig bleibenden Krystalle zeigen nach dem Umkrystallisieren aus Benzol den Schmelzpunkt des Trichlor-milchsäureamids.

96. M. Scholtz: Die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf α -Picolin.

[Aus dem Chem. Institut der Universität Greifswald; pharmazeut. Abteilung.]
(Eingegangen am 24. Februar 1912.)

Die Einwirkung von α -Picolin auf Aldehyde ist von Ladenburg und seinen Schülern sehr ausführlich untersucht worden. Die Reaktionsfähigkeit des zum Stickstoff α -ständigen Methyls, die hierbei zutage trat, ließ vermuten, daß es sich auch gegen andere Reagenzien nicht indifferent verhalten würde. So ließ sich bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid die Bildung eines Ketons der Formel $C_3H_4(CH_2.CO.ClI_2)N$ erwarten. Tatsächlich reagiert α -Picolin mit Essigsäureanhydrid beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 200—