

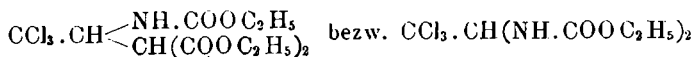
126. Franz Feist: Die Kondensationsprodukte des Chlorals mit Säureamiden.

(Eingegangen am 28. März 1912.)

Aus den seit langem bekannten¹⁾ Kondensationsprodukten des Chlorals mit Säureamiden bzw. Urethanen vom Typus $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{X}$ hat Moscheles²⁾, durch Behandlung mit äquivalenten Mengen Natronlauge und Essigsäureanhydrid oder Benzoylchlorid, Anhydro-Verbindungen hergestellt, welche nach seiner Angabe ein Molekül Wasser weniger als die Ausgangsprodukte enthalten. Er beschrieb folgende derartige Verbindungen:

$\text{CCl}_3 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{COO} \text{C}_2 \text{H}_5$,	Schmp. (nach Moscheles)	143°,
$\text{CCl}_3 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{H}$,	»	193°,
$\text{CCl}_3 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$,	»	207°,
$\text{CCl}_3 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6 \text{H}_5$,	Zersetzungspunkt	142°.

Von diesen ist später das Anhydro-Chloral-urethan am eingehendsten untersucht worden. Zunächst suchte Hantzsch³⁾ ein Stereoisomeres desselben zu finden, um auch in dieser Körpergruppe mit Kohlenstoff-Stickstoff-Doppelbindung das nach der Hantzsch-Wernerischen Theorie mögliche Auftreten geometrischer Isomerie zu bestätigen. Seine Versuche blieben indessen resultatlos. Später hat Diels⁴⁾ das Anhydro-chloralurethan bearbeitet und seine und seiner Mitarbeiter Resultate in zwei interessanten Abhandlungen niedergelegt. Sie erklärten, die Bildung des Anhydro-chloralurethans verlaufe so, daß aus dem primären Kondensationsprodukt mit Essigsäureanhydrid zunächst die Acetylverbindung $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{NH} \cdot \text{COO} \text{C}_2 \text{H}_5$ entstehe, welche dann sofort in alkalischer Lösung, unter Natriumacetatbildung, in $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{COO} \text{C}_2 \text{H}_5$ übergehe. Letztere Formel stützte Diels durch eine Reihe von Additionsreaktionen an die C:N-Doppelbindung. So erhielt er mit Natriumalkoholat die Alkyläther der primären Hydroxylverbindung $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{R}) \cdot \text{NH} \cdot \text{COO} \text{C}_2 \text{H}_5$. Ebenso ließen sich Kalium-malonester und Natriumurethan unter Bildung von



addieren. Alle Produkte wurden durch vollständige Analyse und Molekulargewichtsbestimmung sichergestellt.

¹⁾ Bischoff, B. **7**, 631 [1874]. ²⁾ Moscheles, B. **24**, 1803 [1891]

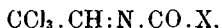
³⁾ Hantzsch, B. **27**, 1248 [1894].

⁴⁾ Diels und Seib, B. **42**, 4062 [1909]; Diels und Gukassianz B. **43**, 3314 [1910].

Nun hatte ich mich, ehe die erste Dielssche Arbeit erschien, ebenfalls mit dem Anhydro-chloralurethan beschäftigt und hatte es mit leichter Mühe in eine isomere Verbindung umwandeln können. Durch liebenswürdigen Entgegenkommen des Hrn. Diels wurde das Arbeitsgebiet zwischen uns derart geteilt, daß Diels die Additions- bzw. Kondensations-Reaktionen des Anhydro-chloralurethans weiter bearbeiten sollte, während mir das Studium der neu aufgefundenen Isomerieverhältnisse reserviert blieb. Diese mehrfach durch andere Arbeiten unterbrochene Untersuchung ist jetzt zu einem gewissen Abschnitt gelangt und hat unerwartete Resultate ergeben.

Die Umwandlung des in reinem Zustand bei 149–150° schmelzenden Anhydro-Chloral-urethans in ein bei 164–165° schmelzendes Isomeres ließ ja zunächst die Erwartung berechtigt erscheinen, daß jetzt die *cis-trans*-Isomerie bei dieser Verbindung nachgewiesen sei. Nun war es merkwürdig, daß in der ganzen Literatur nur eine einzige, noch dazu unvollständige, Analyse des Anhydro-chloral-urethans — Moscheles bestimmte C, H und N — publiziert ist. Auf diese haben sich Hantzsch sowohl als Diels verlassen, weil die aus dieser Verbindung dargestellten Umsetzungsprodukte die angenommene Formel der Ausgangsverbindung zu stützen schienen. Es zeigte sich aber, daß die Analyse und die Formel des Anhydro-chloralurethans von Moscheles falsch sind, und daß überhaupt die von Moscheles beschriebenen Verbindungen sämtlich nicht die ihnen beigelegte Konstitution besitzen.

Die Anhydrierung der primären Kondensationsprodukte des Chlorals mit Urethanen oder Säureamiden verläuft nicht unter Abspaltung eines Moleküls Wasser pro Molekül und Bildung von



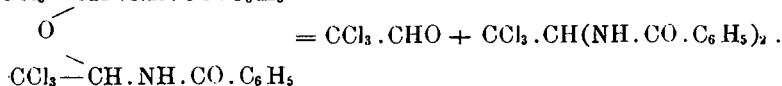
sondern es tritt nur ein halbes Molekül Wasser aus, d. h. es entstehen Verbindungen vom Typus



Meine Mitarbeiter und ich haben eine ganze Anzahl solcher Anhydroverbindungen teils nachgeprüft, teils neu dargestellt und haben stets durch Analyse und Molekulargewichtsbestimmung die neue Formel bestätigt gefunden. Unsere Untersuchungen erstrecken sich bisher auf die Anhydroverbindungen der Kondensationsprodukte des Chlorals mit Methyl-urethan, Äthyl-urethan, Isoamyl-urethan, Formamid, Acetamid und Benzamid¹⁾.

¹⁾ Weitere Untersuchungen sind im Gange.

Diese Anhydride der primären Kondensationsprodukte, die ihrerseits Alkohol-Charakter haben, sind demnach richtige Äther. In Bezug auf Bildung und Verhalten unterscheiden sie sich von den gewöhnlichen Alkyläthern nur graduell, und zwar augenscheinlich aus dem Grunde, weil die Hydroxylgruppen der ihnen zugrunde liegenden Alkohole durch die benachbarten negativen Gruppen CCl_3 und .NH.CO.X besonders aktiviert sind. — Sie entstehen nicht aus den primären Kondensationsprodukten (Alkoholen) nach der Williams'schen Methode mit Schwefelsäure, verblüffend leicht aber auf dem von Moscheles und Diels angewandten Wege mit Natronlauge und Essigsäureanhydrid (oder Benzoylchlorid) in der Kälte aus der intermediär gebildeten Acetyl- resp. Benzoylverbindung des Alkohols¹⁾. Wie die gewöhnlichen Äther sind diese Anhydride neutrale, in Wasser unlösliche, in Äther, Alkohol und anderen organischen Solvenzien lösliche, gegen Permanganat beständige Verbindungen. Sie zeichnen sich, wie bekannt, durch hervorragendes Krystallisationsvermögen aus. In vacuo sind sie größtenteils unzersetzt destillierbar. Eine Ausnahme macht das Anhydro-Chloral-benzamid. — Sowohl das schon von Moscheles beschriebene, als ein neugefundenes isomeres, setzen sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt um in Chloral und Chloral-dibenzamid.

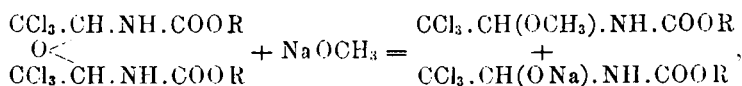


Diese Reaktion widerlegt die frühere Konstitutionsformel $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, welche die Bildung von Chloral unerklärt läßt, und liefert den Beweis für die Ätherformel. — Die analoge Umwandlung des Anhydro-chloralurethans in Chloral-diurethan ließ sich durch Behandlung mit Phosphorpentachlorid erzielen.

Gegen Säuren sind die Anhydro-Verbindungen sehr beständig; so ließ sich z. B. Anhydro-chloralurethan aus seiner Lösung in rauchender Salpetersäure durch Wasser unverändert ausfällen. Auf der anderen Seite sind diese Verbindungen sehr alkaliempfindlich, indem sie weit leichter als die gewöhnlichen Äther zu Alkoholen unter Sprengung der Sauerstoffbrücke hydrolysiert werden (durch längere Einwirkung überschüssigen Alkalis aber total in Chloral und Urethan bzw. deren

¹⁾ In einigen Fällen ließen sich diese Acetyl- bzw. Benzoyl-Verbindungen neben der Anhydro-Verbindung aus dem Reaktionsprodukt isolieren. Sicherlich waren die Zwischenprodukte in geringer Menge in den von Moscheles analysierten Anhydro-Verbindungen enthalten und lieferten ihm die höheren Kohlenstoffwerte, die auf die von ihm aufgestellten Formeln $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{X}$ paßten.

weitere Umsetzungsprodukte (CCl_3H , H.COOH , NH_3 , CO_2 , R.OH), wie bekannt, gespalten werden). So entstehen durch Einwirkung von Natriumalkoholaten, Kaliummalonester, Natriumurethan glatt die von Diels und Seib erzeugten monomolekularen »Additionsprodukte«, z. B.



aber stets unter 50 % Ausbeute, was nun verständlich ist.

Die Anhydro-Verbindungen enthalten zwei gleichartige asymmetrische Kohlenstoff-Systeme — wie die Weinsäuren —, können daher in einer racemischen und einer neutralen Mesof orm existieren. Dagegen ist die anfangs gesuchte geometrische Isomerie mangels einer Kohlenstoff-Stickstoff-Doppelbindung ausgeschlossen. Bisher wurde Isomerie nur, wie schon angedeutet, beim

Anhydro-Chloral-(äthyl)urethan, Schmp. 163—164° und 149—140° und bei

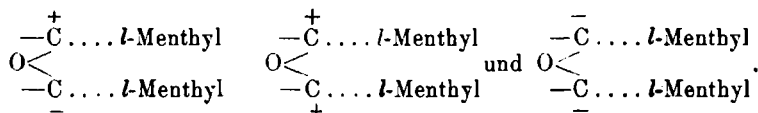
Anhydro-Chloral-benzamid, Schmp. 199—200° und 137—138°

beobachtet. Während die beiden Isomeren des letzteren recht stabil sind, geht die altbekannte niedrig schmelzende Modifikation des Anhydro-Chloral-urethans unter gewissen Umständen sehr leicht in die stabilere neugefundene Form über. Ja es ist unmöglich, in einem mit Keimen der hochschmelzenden Form infizierten Raume die labile Form überhaupt wieder darzustellen (s. exper. Teil). Um so wunderlicher ist es, daß die stabile Form von den bisherigen Bearbeitern¹⁾ des Anhydro-chloralurethans nicht oder nicht häufiger beobachtet worden ist. Bei den übrigen Anhydro-chloral-Kondensationsprodukten (mit Methyl- und Isoamyl-urethan, mit Form- und Acetamid), die bisher nur in einer Modifikation aufgefunden wurden, ist daher zu vermuten, daß die andere unbekannte isomere Form sich durch allzugroße Labilität auszeichnet.

Die Konfigurationsbestimmung der isomeren Formen läßt sich leider auf gewöhnlichem Wege nicht durchführen. Die Spaltung der racemischen Form mit Hilfe der Pasteurschen Methoden ist bei diesen neutralen und durch Alkali leicht zersetzlichen Substanzen ausgeschlossen. Zum Beweise, daß optische Isomerie von Verbindungen mit zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen vorliegt, wurde Chloral mit Menthyl-urethan zu $\text{CCl}_3.\text{CH}(\text{OH}).\text{NH}.\text{COOC}_{10}\text{H}_{19}$ kondensiert. Es entstehen hierbei zwei Isomere, die sich durch die asymmetrische

¹⁾ Diels und Seib haben einmal das hochschmelzende Anhydro-chloral-urethan beim Verseifen des Acetyl-chloralurethans mit verdünnter Natronlauge erhalten. Sie gaben den Schmp. zu 163° an ohne weiteren Kommentar.

Lagerung der Gruppen am Kohlenstoffatom der CH(OH)-Gruppe unterscheiden und, da sie nicht Spiegelbilder sind, sich leicht durch Krystallisation trennen lassen. Die Anhydrierung beider Chloralmenthylurethane stieß jedoch auf bisher unüberwindliche Schwierigkeiten. Zu erwarten wären im Falle des Gelingens hier nämlich drei isomere Anhydroverbindungen, nämlich



Diese Versuche sollen mit Anhydroverbindungen aus anderen asymmetrischen Urethanen oder Säureamiden angestellt werden.

Experimentelles.

Die Kondensation des Chlorals mit Urethanen oder Säureamiden kann auch ohne Anwendung von Salzsäure als Kondensationsmittel durch Mischen und Stehenlassen, eventuell durch halbstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade bewirkt werden.

I. Chloral und Äthyl-urethan.

Die Kondensation von gewöhnlichem Urethan mit Chloral oder auch Chloralhydrat verläuft entsprechend den Angaben von Bischoff, Moscheles und Diels und Seib und liefert das Chloral-urethan, $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{COO} \text{C}_2\text{H}_5$. Schmp. 103° .

Anhydro-Chloral-urethan. Zur Anhydrierung wurde Chloralurethan in eiskalter, titrierter Natronlauge (1 Äqu.) gelöst, dann die äquivalente Menge Essigsäureanhydrid zugesetzt, stark umgeschüttelt, der entstandene Niederschlag rasch abgesaugt und mit viel Wasser gewaschen. Moscheles gab den Schmelzpunkt zu 143° an; Diels und Seib machen keine Angabe darüber. Unsere ersten Darstellungsversuche ergaben ebenfalls ein Produkt, das bei 143° schmolz. Auf der Suche nach einem Isomeren dieses Körpers beobachtete ich nun bald, daß wenn man ihn mit ziemlich konzentrierter Salzsäure verreibt, einige Zeit stehen läßt, dann in Äther aufnimmt und diesen verdunstet, der Schmelzpunkt auf $161\text{--}162^\circ$ gestiegen ist (Näheres s. u.). Nachdem nun öfters diese Umlagerung in die isomere Form — denn als solche erwies sich die hochschmelzende Verbindung — vorgenommen worden war, gelang es nicht mehr in demselben Arbeitsraum, die bekannte, bei 143° schmelzende Form zu erhalten, sondern es entstanden entweder Gemische beider oder bloß die höherschmelzende Modifikation. Die genauere Angabe einiger Versuche möge dies beleuchten:

I. Rohprodukt, Schmp. 146–152°, fraktioniert aus Essigester: 1. 155°, 2. 159–161°, 3. 143–155°, 4. 145–156°. Erste Fraktion nochmals aus Essigester umkrystallisiert, gab Produkte vom Schmp. 161–162°, 163°, 163°. Ebenso Rohprodukt aus Äther krystallisiert: Schmp. 161–163°. — Rohprodukt aus kalt gesättigter Essigesterlösung abdunsten gelassen: Schmp. 145–156°; dies aus Benzol umgelöst: Schmp. 158°, ebenso aus CCl₄: Schmp. 161–163°.

II. Rohprodukt, Schmp. 146–152° mit kaltem Äther ausgelaugt. Rückstand Schmp. 157°; Produkt aus der Lösung Schmp. 135–150°.

III. Rohprodukt anderer Darstellung Schmp. 146–152°, mit kaltem Äther ausgelaugt: Rückstand Schmp. 157°. Lösung: 1. Fraktion 148–154°, 2. Fraktion 156–159°.

IV. Darstellung genau nach Diels. Rohprodukt 147–151°. Aus Aceton: 149–150°, nochmals aus Alkohol: 159–163°, dann aus Aceton: 159–162°, wieder aus Alkohol: 158–160°. — Fraktionierte Krystallisation liefert schließlich konstant bei 161–163° schmelzendes Produkt.

Es erhellt aus diesen Versuchen, daß während des Umkrystallisierens allmählich Isomerisation stattfindet.

Um unter diesen Umständen die niedrigschmelzende Form wieder zu erhalten, war es notwendig, in einem andern, nicht infizierten Arbeitsraum von einem andern Darsteller die Anhydrierung vornehmen zu lassen, und da zeigte sich Folgendes: die niedriger schmelzende Verbindung entsteht glatt, wenn bei der Darstellung jede Spur Säure ausgeschlossen wird. Man muß also dafür sorgen, daß nach Zusatz des Essigsäureanhydrids noch schwach alkalische Reaktion besteht. Die Substanz darf auch nicht über Schwefelsäure, sondern muß über Chlorcalcium getrocknet resp. aufbewahrt werden. So dargestellt, schmilzt sie auch nach öfterem Umkrystallisieren aus reinem Äther oder Essigester konstant bei 149–150°. Spuren von Säure führen sie in das Isomere (Schmp. 161–162°) über; dasselbe passiert, wenn die Substanz längere Zeit neben dem hochschmelzenden Isomeren liegt oder wenn sie aus nicht säurefreiem Essigester umkrystallisiert wird.

Wird aber die umgelagerte Substanz (Schmp. 161–162°) aus Essigester, der zuvor mit etwas Natronlauge geschüttelt wurde, umgelöst, so schmilzt die Substanz dann wieder bei 149–150°. Das Alkali hat also Rückumwandlung in die niedere alkalistabilere Modifikation herbeigeführt¹⁾. Weniger leicht gelingt sie durch Verreiben oder Schütteln der festen hochschmelzenden Verbindung mit konzentrierter Natronlauge, die niedriger schmelzende labile Verbindung kann dagegen auch durch Schütteln der ätherischen Lösung mit etwas Jod oder Schwefelsäure in die stabile Form verwandelt werden.

¹⁾ Diese Versuche verdanke ich der Hilfe von Frl. E. Tiedmann, der ich hierfür auch hier meinen besten Dank ausspreche.

Analysen¹⁾ und Molekulargewichtsbestimmung widerlegen die alte Formel des Anhydro-Chloral-urethans, $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$.

Ber. C 27.49, H 2.75, Cl 48.74, N 6.31. Mol.-Gew. 218.5.

sondern ergeben die Ätherformel $\text{O}(\text{CH}(\text{CCl}_3) \cdot \text{NH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5)_2$.

Ber. C 26.37, H 3.08, Cl 46.81, N 6.15. Mol.-Gew. 455.

Verbindung Schmp. 149 – 150°.

0.1497 g Sbst.: 0.1434 g CO_2 , 0.0515 g H_2O . — 0.1089 g Sbst.: 0.1055 g CO_2 , 0.0391 g H_2O . — 0.1476 g Sbst.: 0.2795 g AgCl. — 0.1505 g Sbst.: 8.3 ccm N (20°, 754.5 mm). — 0.1568 g Sbst. (aus dem hochschmelzenden Isomeren mit NaOH): 0.2966 g AgCl. — 0.1925 g Sbst. (do.): 0.3603 g AgCl. — 0.1395 g Sbst. (do.): 8.4 ccm N (19°, 741 mm).

Gef. C 26.13, 26.42, H 3.82, 3.89, Cl 46.84, 46.80, 46.31, N 6.23, 6.86.

0.0774 g Sbst., 20.02 g C_6H_6 : 0.050° Depression. — 0.0962 g Sbst., 17.50 g Benzol: 0.064° Depression.

Mol.-Gew. Gef. 395.8, 439.3.

Verbindung Schmp. 163—164°.

0.1609 g Sbst.: 0.1572 g CO_2 , 0.0452 g H_2O . — 0.1446 g Sbst.: 0.1424 g CO_2 , 0.0410 g H_2O . — 0.1354 g Sbst.: 0.1336 g CO_2 , 0.0402 g H_2O . — 0.1578 g Sbst.: 0.1574 g CO_2 , 0.0422 g H_2O , 0.0730 g Cl. — 0.2031 g Sbst.: 0.3822 g AgCl. — 0.2024 g Sbst.: 0.3840 g AgCl. — 0.2087 g Sbst.: 0.3950 g AgCl. — 0.2159 g Sbst.: 0.4073 g AgCl. — 0.1512 g Sbst.: 0.2862 g AgCl. — 0.1978 g Sbst.: 0.3712 g AgCl. — 0.1979 g Sbst.: 0.3744 g AgCl. — 0.2002 g Sbst.: 0.3774 g AgCl. — 0.2011 g Sbst.: 0.3800 g AgCl. — 0.1538 g Sbst.: 0.2912 g AgCl²⁾. — 0.1554 g Sbst.: 8.14 ccm N (19°, 759 mm). — 0.1474 g Sbst.: 8.4 ccm N (19°, 754 mm). — 0.1880 g Sbst.: 10.4 ccm N (19°, 754 mm).

Gef. C 26.64, 26.86, 27.04, 27.20.

H 3.12, 3.15, 3.29, 2.97.

Cl 46.26, 46.53, 46.91, 46.80, 46.67, 46.82, 46.41, 46.80, 46.67, 46.75, 46.83.

N 5.94, 6.49, 6.30.

Mol.-Gew.-Bestimmung:

a) kryoskop. in 15.58 g C_6H_6	$\left\{ \begin{array}{l} 0.0456 \text{ g: } \Delta \text{ } 0.031^\circ: \text{ Mol.-Gew.} = 483.4. \\ 0.1037 \text{ »: } \Delta \text{ } 0.061^\circ: \text{ »} = 558.6. \end{array} \right.$
b) in 45 g $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$	
	$\left\{ \begin{array}{l} 0.1272 \text{ g: } \Delta = 0.046^\circ: \text{ Mol.-Gew.} = 389. \\ 0.2540 \text{ »: } \Delta = 0.093^\circ: \text{ »} = 384.2. \end{array} \right.$
in 41.55 g $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$	$\left\{ \begin{array}{l} 0.1478 \text{ »: } \Delta = 0.051^\circ: \text{ »} = 441.5. \\ 0.3006 \text{ »: } \Delta = 0.083^\circ: \text{ »} = 557.7. \end{array} \right.$
in 17.5 g Aceton	$\left\{ \begin{array}{l} 0.1325 \text{ »: } \Delta = 0.034^\circ: \text{ »} = 371.9. \\ 0.2448 \text{ »: } \Delta = 0.061^\circ: \text{ »} = 383.0. \end{array} \right.$

¹⁾ Moscheles fand C 27.27, H 3.10, N 6.18.

²⁾ Die Chlorbestimmungen sind teils nach Pringsheim, teils nach Carius, teils nach der Kalk-Methode ausgeführt.

Das gegenüber der alten ungesättigten Formel im Molekül mehr enthaltene halbe Molekül Wasser läßt sich weder in vacuo bei 90°, noch bei gewöhnlichem Druck bei 110° austreiben.

Unter 25 mm Druck siedet Anhydro-chloralurethan bei 178° mit geringer Zersetzung. Das Destillat schmolz roh bei ca. 135°, nach dem Umlösen aus Äther bei 163°.

Beim Erhitzen der Anhydroverbindung (Schmp. 149—150°) bei gewöhnlichem Druck bis auf 260° siedet die Masse (von 200° an) lebhaft und bräunt sich allmählich, ohne stark nach Chloral zu riechen. Nach Umkrystallisieren aus Ligroin schmilzt die Substanz bei 147—148°, ist also ganz unverändert. — Anhydro-chloralurethan entfärbt weder Soda-Permanganat, noch verbindet es sich mit Brom (in Eisessiglösung). Gegen Säuren ist die Verbindung sehr widerstandsfähig. In verdünnter Salzsäure löst sie sich nicht, auch nicht in konzentrierter. In roter rauchender Salpetersäure löst sie sich sofort, dabei schäumt die Masse und erwärmt sich. Kühlt man aber und fällt nach einer halben Stunde mit Wasser, so ist jede Zersetzung vermieden. Die weiße Fällung (Schmp. roh 130—150°) hat nach einmaligem Umlösen aus Essigester den Schmp. 160—161° und unveränderten Stickstoffgehalt.

0.1462 g Sbst.: 8.9 ccm N (22°, 739 mm).

Gef. N 6.84. Ber. N 6.41.

Anhydro-chloralurethan (2.27 g) mit äquimolekularer Menge (1.04 g) Phosphorpentachlorid gemischt, erwärmt sich gelinde. Nach Zusatz einiger Tropfen Phosphoroxychlorid zur besseren Lösung wird auf dem Wasserbad erwärmt, bis keine Salzsäure entweicht und alles gelöst ist. Beim Erkalten krystallisieren feine Nadelchen (0.9 g) aus, die mit Äther gewaschen und dann aus Äther-Aceton-Gemisch umkrystallisiert wurden. Schmp. 172°. Die Substanz ist identisch mit dem von Diels und Seib beschriebenen Chloral-diurethan, $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{NH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5)_2$, das hiermit auf neuem Wege erzielt ist.

0.2141 g Sbst.: 0.2970 g AgCl.

$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}_3$. Ber. Cl 34.66. Gef. Cl 34.30.

Ich habe Grund anzunehmen, daß die beobachtete Salzsäure-Entwicklung einer sekundären Zersetzungsreaktion entstammt und besser durch Anwendung tieferer Temperatur verhindert wird. Das Chloral-diurethan entsteht aus der Anhydro-Verbindung durch Abspaltung von Chloral bzw., bei Einwirkung von Phosphorpentachlorid, als $\text{CCl}_3 \cdot \text{CHCl}_2$.

Diels und Seib beschrieben die Darstellung des Methyläthers des Chloral-urethans $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OCH}_3) \cdot \text{NH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ aus Anhydro-chloralurethan.

»Wir haben denselben Äther auch aus Chloralurethan (4.7 g), Dimethylsulfat (2.5 g) und methylalkoholischer Lösung von 0.8 g Natron durch einstündiges Erwärmen auf dem Wasserbad und Eingießen in viel Wasser als sofort erstarrende ölige Abscheidung erhalten, die nach Umkrystallisieren aus Ligroin bei 61—65° schmolz«.

Das Anhydro-chloralurethan selbst reagiert nicht mit Dimethylsulfat, ebensowenig mit Phenylisocyanat.

Chloral und Methyl-urethan.

Chloral-methylurethan, $\text{CCl}_3\text{.CH(OH).NH.COOCH}_3$, wird durch Erwärmen von 20 g Chloral mit 10 g carbaminsaurem Methyl auf dem Wasserbad quantitativ erhalten. Das Gemisch wird erst flüssig und erstarrt nach einiger Zeit zu einem harten Kuchen. Man wäscht mit Wasser, trocknet und krystallisiert aus Essigester, eventuell mit Petroläther-Zusatz um. Schmp. 125°.

0.1303 g Sbst.: 0.1031 g CO_2 , 0.0386 g H_2O , 0.0621 g Cl. — 0.1511 g Sbst.: 8.8 ccm N (19 $\frac{3}{4}$ °, 760.8 mm).

$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3\text{NCl}_3$. Ber. C 21.60, H 2.70, Cl 47.79, N 6.30.

Gef. » 21.58, » 3.29, » 47.65, » 6.67.



11.11 g des vorbeschriebenen Kondensationsproduktes werden in 18 ccm (3-n. NaOH + 35 ccm H_2O) in der Kälte gelöst, dann 2.55 g Essigsäureanhydrid auf einmal zugesetzt und stark geschüttelt. Die dicke, weiße, krystallinische Fällung wird abgesaugt. Das Filtrat reagiert alkalisch und scheidet auf Wasser- und auf Essigsäureanhydrid-Zusatz weitere Niederschlagsmengen ab. Diese »saure Fällung« war indessen identisch mit der ersten; es waren keine Isomeren entstanden. Aus hochsiedendem Ligroin krystallisiert die Substanz in wolligen, asbestartig verfilzten Nadelchen. Schmp. 173—174°.

0.1236 g Sbst.: 0.1008 g CO_2 , 0.0308 g H_2O . — 0.1376 g Sbst.: 0.1154 g CO_2 , 0.0334 g H_2O . — 0.1506 g Sbst.: 0.1198 g CO_2 , 0.0394 g H_2O , 0.0742 g Cl

$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{NCl}_3$ (alte Formel).

Ber. C 23.50, H 1.96, Cl 52.00, N 6.85.

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2\text{Cl}_6$ (neue Formel).

Ber. C 22.51, H 2.34, Cl 49.81, N 6.51.

Gef. » 22.24, 22.87, 21.69, » 2.76, 2.69, 2.90, » 49.27, » — .

Mol.-Gew.-Bestimmung: 31.71 g CHCl_3 ; 0.1505 g Sbst.: 0.052° Erhöhung. — 0.3580 g Sbst.: 0.112° Erhöhung. — 0.5805 g Sbst.: 0.184° Erhöhung.

Mol.-Gew. Ber. 426.4. Gef. 334, 368.9, 364.1.

(Die zurückgewonnene Substanz schmolz bei 176°.)

Umlagerungsversuche: Frisch bereitete Anhydro-Verbindung wurde, mit starker Salzsäure verrieben, über Nacht stehen gelassen, dann in Äther aufgenommen. Schmp. 176–180°. Sie wurde dann in vacuo destilliert, wobei sie unter 18 mm Druck bei 222° unzersetzt übergeht. Das erstarrte Destillat schmolz ebenfalls bei 176–180°. Wenn überhaupt, so ist also nur eine geringe Isomerisation erfolgt. Analyse des Destillats:

0.2354 g Sbst.: 0.4710 g AgCl. — 0.1741 g Sbst.: 9.9 ccm N (19°, 765 mm).

Gef. Cl 49.00, N 6.68.

Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt bis auf 200° zersetzt sich ein Teil der Verbindung unter Abgabe von Chloral und Bildung kohligem Rückstandes; der größte Teil erstarrt bei 138° und schmilzt, nach Umlösen aus Ligroin, bei 172° (auch gemischt mit nicht erhitzter Substanz), ist also unverändert.

Durch Behandeln der Anhydro-Verbindung (4 g), gelöst in 100 ccm Methylalkohol, nach der Methode von Diels mit Natrium (0.75 g), in 123 ccm Methylalkohol gelöst, bei ca. 50°, Eingießen in Wasser und Ausäthern erhält man den

Methyläther des Chloral-methylurethans,
 $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OCH}_3) \cdot \text{NH} \cdot \text{COOCH}_3$,

in großen, glänzenden, rechteckigen Krystallplatten mit Zwillingsstreifung (aus Petroläther krystallisiert). Schmp. 67°.

Chloral und Isoamyl-urethan.

Chloral-isoamylurethan, $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{COOC}_5\text{H}_{11}$, aus 10 g Isoamylurethan und 11.24 g Chloral durch halbstündiges Erwärmen. Die klare Schmelze erstarrt beim Abkühlen. Umlösen aus Ligroin. Schmp. 105–106°

0.1416 g Sbst.: 0.1806 g CO_2 , 0.0686 g H_2O , 0.0536 g Cl. — 0.0518 g Sbst.: 0.1947 g CO_2 , 0.0720 g H_2O . — 0.1246 g Sbst.: 0.1597 g CO_2 , 0.0595 g H_2O . — 0.2013 g Sbst.: 0.3110 g AgCl. — 0.1708 g Sbst.: 7.6 ccm N (20°, 742 mm). — 0.1296 g Sbst.: 6.0 ccm N (18.5°, 758 mm).

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3\text{NCl}_3$.

Ber. C 34.50, H 5.03, Cl 38.17, N 5.03.

Gef. » 34.78, 34.98, 34.96, » 5.38, 5.27, 5.34, » 37.85, 38.22, » 5.06, 5.31.

In 30.06 g CHCl_3 gaben 0.2647 g Sbst.: 0.116° Erhöhung; 0.4895 g Sbst.: 0.217° Erhöhung; 0.6339 g Sbst.: 0.280° Erhöhung.

Mol.-Gew. Ber. 278.5. Gef. 277.8, 274.6, 275.6.

Anhydro-Chloral-isoamylurethan aus der vorigen Verbindung (10 g) mit 2 Mol.-Gew. Natronlauge und 1 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid. Das ausfallende Öl wird in Äther aufgenommen, der Ätherrückstand in Petroläther gelöst und die Lösung in vacuo verdunstet.

Es hinterbleibt öliges, von Nadeln durchsetztes Magma. Die abgepreßten, aus Petroläther umkrystallisierten Nadeln schmelzen bei 81°. Die ölige Mutterlauge liefert meist erst nach Monaten weitere Krystallisationen. Isomere waren nicht faßbar.

0.1276 g Sbst.: 0.1671 g CO₂, 0.0569 g H₂O, 0.0502 g Cl. — 0.1383 g Sbst.: 6.6 ccm N (20°, 760 mm).

CCl₃.CH:N.COOC₅H₁₁ (alte Formel).

Ber. C 36.89, H 4.61, Cl 40.81, N 5.38.

O[CH(CCl₃).NH.COOC₅H₁₁]₂ (neue Formel).

Ber. C 35.66, H 4.83, Cl 39.45, N 5.20.

Gef. » 35.71, » 4.95, » 39.34, » 5.46.

Mol.-Gew.-Bestimmung in 37.4 g CHCl₃: 0.2195 g Sbst.: 0.052° Erhöhung. — 0.3607 g Sbst.: 0.087° Erhöhung. — 0.5147 g Sbst.: 0.123° Erhöhung.

Mol.-Gew. Ber. 539. Gef. 413.0, 405.7, 409.5.

Chloral und Menthyl-urethan.

Die Menthyl-urethan-Darstellung aus Mentholnatrium, Phosgen und Ammoniak ist der Firma v. Heyden Nachf. patentiert¹⁾, doch wird es nicht in den Handel gebracht.

Das Mentholnatrium stellt man am besten dar, indem etwas mehr als die äquivalente Menge Natrium mit Menthol im Wasserstoffstrom auf 170° und, wenn die Reaktion träger wird, rasch bis auf 260° erhitzt wird. Bei dieser Temperatur erstarrt die Masse schließlich. Nach dem Abkühlen bis auf ca. 80° rührt man sie mit Benzol durch, wobei sie sich löst, und filtriert unverändertes Natrium durch Watte ab. Die Mentholnatrium-Lösung wird mit Benzol auf das Drei- bis Vierfache verdünnt und unter Kühlung und stetem Umschütteln langsam zu einer (20-prozentigen) Phosgenlösung in Toluol zugegeben, so daß auf 20 g Menthol 60 g Phosgen vorhanden sind. Nach 1—2 Stunden wird ein kräftiger Ammoniakstrom (Bombe) unter Kühlung eingeleitet bis zur Sättigung. Die Lösung muß auch nach einigen Stunden noch stark nach Ammoniak riechen. Der entstandene Niederschlag, bestehend aus Menthol-carbonat, Menthyl-urethan und Salmiak, wird abgesaugt, einmal mit wenig Petroläther gewaschen, dann das Ammoniumchlorid mit Wasser herausgewaschen und der Rückstand getrocknet. Dann wird er mit Petroläther geschüttelt, worin sich das Carbonat löst, während das Urethan unlöslich ist. Dies wird dann aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 165°. Die benzolischen Mutterlauge des ersten Niederschlages werim Vakuum eingengt und die sukzessive abgeschiedenen Krystallisationen wie oben verarbeitet. Ausbeute 70—75 g Menthyl-urethan aus 100 g Menthol.

Chloral-menthylurethan. 30 g Menthylurethan, mit 34 g Chloral (1½ Mol.) zwei Stunden (Wasserbad) erwärmt, geben eine

¹⁾ D. R.-P. 58129; Friedl. III, 851.

klare, beim Erkalten erstarrende Lösung. Das Produkt wird mit Wasser von unverändertem Chloral befreit, getrocknet, aus Benzol umkrystallisiert und dann mehrfach aus Acetonlösung mit Wasser umgefällt. Schmp. 147—148°. Aus den Benzol-Mutterlaugen erhält man ein leichter lösliches, isomeres Chloral-menthylurethan, das nach fraktionierter Reinigung aus Chloroform bei 124—125° schmilzt.

Verbindung Schmp. 147—148°: 0.1500 g Sbst.: 0.2476 g CO₂, 0.0855 g H₂O, 0.0460 g Cl. — 0.1370 g Sbst.: 5.1 ccm N (22°, 762 mm).

CCl₃.CH(OH).NH.COOC₁₀H₁₉. Ber. C 45.06, H 6.35, Cl 30.67, N 4.04.
Gef. » 45.04, » 6.38, » 30.33, » 4.23.

Verbindung Schmp. 124—125°: 0.1374 g Sbst.: 0.2272 g CO₂, 0.0825 g H₂O, 0.0424 g Cl. — 0.2107 g Sbst.: 7.4 ccm N (17°, 760.6 mm).

Gef. C 45.10, H 6.72, Cl 30.85, N 4.07.

Gemischt schmelzen beide Verbindungen bei 124—128°.

Beide spalten sich bei Vakuumdestillation in die Komponenten Chloral (Geruch, Fuchsinreaktion, Silberreduktion) und Menthylurethan (Schmp. 165°). Die beiden Isomeren ließen sich weder durch Salzsäure, noch durch Jod in einander umwandeln.

Bisher ist es nicht gelungen, die Chloral-menthylurethane mit Sicherheit in Anhydro-Verbindungen überzuführen, da sie sich schwer in verdünnter Natronlauge lösen und, falls diese im Überschuß zugegen ist, leicht in die Komponenten zerfallen.

Chloral und Formamid¹⁾.

Das unter der Bezeichnung »Chloralamid« als Schlafmittel verwandte²⁾ Chloral-formamid, CCl₃.CH(OH).NH.CO.H, ist quantitativ durch längeres Stehenlassen der gemischten Komponenten erhältlich. Schmp. 118° (Schering 115—116°).

0.1283 g Sbst.: 0.0879 g CO₂, 0.0305 g H₂O, 0.0712 g Cl.

C₂H₄O₂NCl₃. Ber. C 18.70, H 2.07, Cl 55.32.
Gef. » 18.7, » 2.66, » 55.5.

Hieraus wurde auf die gewöhnliche Weise mit Natronlauge und Essigsäureanhydrid das

Anhydro-Chloral-formamid dargestellt. Das Rohprodukt wird durch Äther von einem Nebenprodukt befreit, dann aus Benzol oder Essigester umkrystallisiert. Rein schmilzt es bei 194.5—195° (Moscheles 193°).

¹⁾ Dies Kapitel wird eben von Hrn. cand. Nissen eingehender bearbeitet. Hier seien nur wenige, hierher gehörige Resultate vorweggenommen.

²⁾ Moscheles, B. 24, 1803 [1891]; Chem. Fabrik Schering D. R.-P. 50586; Friedl. II, 324.

0.1104 g Sbst.: 0.0780 g CO₂, 0.0195 g H₂O, 0.0638 g Cl. — 0.1766 g Sbst.: 0.1287 g CO₂, 0.0318 g H₂O, 0.1013 g Cl. — 0.1263 g Sbst.: 0.0925 g CO₂, 0.0231 g H₂O, 0.0720 g Cl.

CCl₃.CH:N.CO₂H (alte Formel)¹⁾.

Ber. C 20.66, H 1.15, Cl 60.96, N 8.03.

O[CH(CCl₃).NH.CO₂H]₂ (neue Formel).

Ber. C 19.65, H 1.53, Cl 57.97, N 7.54.

Gef. » 19.27, 19.88, 19.97, » 1.98, 2.02, 2.05, » 57.79, 57.36, 57.01, » —.

0.1441 g Sbst., 35.6 g C₂H₄Br₂: 0.075° Erhöhung. — In 15.8 g Aceton: 0.1402 g Sbst.: 0.056° Erhöhung. — 0.2469 g Sbst.: 0.096° Erhöhung. — 0.3423 g Sbst.: 0.134° Erhöhung.

Mol.-Gew. Ber. 336. Gef. 341, 274.4, 278.4, 276.5.

Aus der Anhydro-Verbindung wurde nach Diels'scher Methode der Methyläther des Chloral-formamids dargestellt und, aus Chloroform umkrystallisiert, in glitzernden Prismen erhalten. Schmp. 139°. Leicht löslich in Essigester, Chloroform, Aceton; schwer löslich in Petroläther.

0.1037 g Sbst.: 0.0910 g CO₂, 0.0326 g H₂O. — 0.1306 g Sbst.: 0.1143 g CO₂, 0.0671 g H₂O, 0.0671 g Cl.

CCl₃.CH(OCH₃).NH.CO₂H. Ber. C 23.82, H 2.9, Cl 51.50.

Gef. » 23.70, 23.87, » 3.6, 3.2, » 51.38.

In geringer Ausbeute entsteht der Äther aus Chloral-formamid und Dimethylsulfat.

Chloral und Acetamid.

Aus dem bekannten Chloral-acetamid²⁾, dessen Schmelzpunkt wir wie Jacobsen zu 158—159° fanden (Schiff, Wallach 156°), wird in alkalischer Lösung mittels Essigsäureanhydrid, so daß die alkalische Reaktion bis zum Schluß erhalten bleibt, nur ein Anhydro-Chloral-acetamid erhalten. Moscheles³⁾ gab für dieses den Schmp. 207° an, während ich das sukzessive aus Benzol und Essigester gereinigte Produkt in Nadelchen vom konstanten Schmp. 212—213° erhielt. Es sublimiert bei 120° in Nadelchen, die wiederum bei derselben Temperatur schmolzen. Zur Analyse wurde die Substanz bei 120° getrocknet⁴⁾.

0.1445 g Sbst.: 0.1268 g CO₂, 0.0366 g H₂O. — 0.1450 g Sbst.: 0.1272 g CO₂, 0.0383 g H₂O. — 0.1900 g Sbst.: 0.1715 g CO₂, 0.0505 g H₂O. — 0.1435 g Sbst.: 0.1306 g CO₂, 0.0380 g H₂O, 0.0774 g Cl. — 0.2077 g Sbst.: 0.4503 g AgCl.

¹⁾ Moscheles fand: C 20.52, H 1.91, N 7.80.

²⁾ R. Schiff, B. 10, 168 [1877]; Jacobsen, A. 157, 245; Wallach, B. 5, 251 [1872].

³⁾ B. 24, 1803 [1891].

⁴⁾ Moscheles fand C 25.57, H 2.61, N 7.14.

$\text{CCl}_3 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ (alte Formel).

Ber. C 25.50, H 2.12, Cl 56.42, N 7.43.

$\text{O}[\text{CH}(\text{CCl}_3) \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3]_2$ (neue Formel).

Ber. C 24.34, H 2.53, Cl 53.85.

Gef. » 23.93, 23.92, 24.61, 24.82, » 2.81, 2.93, 2.97, 2.94, » 53.93, 53.60.

0.1345 g Sbst. in 20.2 g Eisessig: 0.070° Depression. — 0.2625 g Sbst. in 20.2 g Eisessig, 0.130° Depression.

Mol.-Gew. Ber. 395. Gef. 370.9, 389.8.

Auf 230° erhitzt, zerfällt die Verbindung; Geruch nach Chloral und Essigsäure.

Chloral-acetamid-Methyläther, $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OCH}_3) \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$.

3 g Chloral-acetamid wurden mit 0.8 g NaOH, in wenig Methylalkohol gelöst, und 2.5 g Dimethylsulfat $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade unter Rückfluß erwärmt, dann der Methylalkohol verjagt und die erkaltete Masse in Wasser gegossen. Der krystallinisch abgeschiedene Methyläther schmolz, aus Ligroin krystallisiert, bei 120°.

0.1750 g Sbst.: 0.1790 g CO_2 , 0.0640 g H_2O . — 0.2050 g Sbst.: 0.3985 g AgCl.

$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2\text{NCl}_3$. Ber. C 27.24, H 3.63, Cl 48.23.

Gef. » 27.89, » 4.06, » 47.71.

Mol.-Gew. 0.1780 g Sbst. } in 19.99 g Benzol { 0.200° Depression.
0.2534 » » } { 0.280° »

Mol.-Gew. Ber. 220.2. Gef. 222.2, 226.2.

Derselbe Äther wurde auch aus der Anhydro-Verbindung nach Diels dargestellt.

Chloral und Benzamid.

Gleiche Moleküle Chloral und Benzamid, ohne Kondensationsmittel erwärmt, lösen sich klar auf, und dann erstarrt die Masse plötzlich zu Chloral-benzamid, Schmp. 150°¹⁾.

0.1475 g Sbst.: 0.2199 g CO_2 , 0.0419 g H_2O , 0.0585 g Cl.

$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2\text{NCl}_3$. Ber. C 40.22, H 2.98, Cl 39.66.

Gef. » 40.66, » 3.15, » 39.66.

Bei der Anhydroisierung dieser Substanz entstanden je nach dem angewandten Verfahren verschiedene Produkte. Moscheles²⁾ erhielt mit Benzoylchlorid und Natronlauge ein »Anhydroprodukt«, das sich bei 142° zersetzte, dem er die Formel $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ gab (gef. C 42.88, H 2.53, N 5.17. Ber. C 43.11, H 2.35, N 5.58).

¹⁾ Wallach, B. 5, 255 [1872]; Pinner und Klein, B. 11, 10 [1878]; Jacobsen, A. 157, 245.

²⁾ B. 24, 1804 [1891].

Dies Produkt war sicherlich ein Gemisch. Tatsächlich bilden sich zwei isomere Anhydro-Verbindungen, die eine bei 199—200°, die andere bei 137—138° (ohne Aufschäumen) schmelzend. Ersteres ist am leichtesten rein isolierbar, um so merkwürdiger ist es, daß diese Modifikation bisher übersehen wurde.

Anfänglich anhydrierten wir mit Natronlauge und Essigsäureanhydrid und krystallisierten die Fällung zuerst aus Alkohol, dann aus Essigester oder aus Aceton und Äther um. Dabei isolierten wir aus dem Gemenge zunächst die hochschmelzende Anhydro-Verbindung (Schmp. 199—200°) und eine bei 143—144° schmelzende Verbindung, welche sich mit dem zum Vergleich neu dargestellten Äthyläther des Chloral-benzamids, $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ (s. d.), identifizieren ließ. Dieser Äther ist jedenfalls durch Einwirkung des als Krystallisationsmittel verwandten Alkohols auf die Anhydro-Verbindung oder unverändertes Chloral-benzamid entstanden.

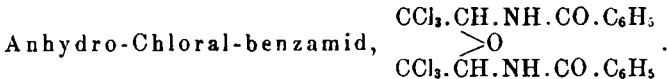
Arbeitete man das Rohanhydrid, ganz ohne Alkohol zu benutzen, auf und krystallisierte nur aus Äther und Aceton um, so konnte, neben dem Anhydroprodukt (199—200°) die Acetyl-Verbindung des Chloral-benzamids, $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{COCH}_3) \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, Schmp. 151° (s. d.), gefaßt werden, welche in geringerer Menge auch bei den ersten Versuchen (s. oben) beobachtet wurde. Die Acetylverbindung ist ja, nach Diels' Auffassung, jeweils das Zwischenprodukt bei der Entstehung der Anhydro-Verbindung bei Anwendung von Essigsäureanhydrid.

Die Behauptung von Moscheles, es existiere ein Anhydrochloralbenzamid vom Zersetzungspunkt 142°, spornte indessen dazu an, in den niedrig schmelzenden Anteilen des rohen Anhydro-Produktes nach diesem Isomeren zu suchen. Um die Bildung des Äthyl- und Acetyläthers des Chloral-benzamids auszuschließen, wurde die Anhydrierung des primären Kondensationsproduktes mit Natronlauge und Benzoylchlorid — wie Moscheles es getan — vorgenommen und bei der Reinigung Alkohol streng ausgeschlossen: 4 g Chloral-benzamid wurden in verdünnter Natronlauge (enthaltend 5 g NaOH) gelöst und mit 0.9 g Benzoylchlorid, mit der 2—4-fachen Menge Äther verdünnt, bei 0° ca. 1½ Stunden geschüttelt. Die Fällung wurde erst mit Wasser gewaschen, dann getrocknet und mit Petroläther gewaschen. Das erzielte Produkt ist ein kompliziertes Gemenge, aus dem durch relative Schwerlöslichkeit in Äther eine Quantität des hochschmelzenden Anhydro-chloralbenzamids abgetrennt werden kann. Der Hauptteil wurde durch langwieriges fraktioniertes Auflösen und Umkrystallisieren aus kaltem Äther und, nachdem mit diesem Mittel keine weitere

Trennung erzielt werden kann, dann aus Schwefelkohlenstoff aufgearbeitet¹⁾. Dabei wurden isoliert:

1. das gesuchte isomere Anhydro-Chloral-benzamid, das aber bei 138° (ohne Zersetzung!) schmilzt.
2. Benzoyl-Chloral-benzamid, CCl₃.CH(O.CO.C₆H₅).NH.CO.C₆H₅, Schmp. 168°.
3. ein bei 118—120° schmelzender Stoff in geringer Menge (unreines Benzamid?).

Im Folgenden seien die einzelnen Produkte besprochen.



Hochschmelzende (stabile) Form, Schmp. 199—200°.

0.1556 g Sbst.: 0.2387 g CO₂, 0.0446 g H₂O. — 0.1560 g Sbst.: 0.2382 g CO₂, 0.0452 g H₂O. — 0.2019 g Sbst.: 0.3310 g AgCl. — 0.1537 g Sbst.: 0.2509 g AgCl. — 0.1499 g Sbst.: 7.0 ccm N (21°, 767 mm). — 0.1517 g Sbst.: 7.2 ccm N (21°, 767 mm).

CCl₃.CH:N.CO.C₆H₅ (alte Formel).

Ber. C 43.11, H 2.39, Cl 42.51, N 5.59.

Obige neue Formel:

Ber. C 41.61, » 2.70, » 41.04, » 5.39.

Gef. » 41.84, 41.64, » 3.18, 3.22, » 40.56, 40.38, » 5.34, 5.43.

Mol.-Gew.-Best.: In 33.92 g C₂H₄Br₂: 0.1437 g Sbst.: 0.052° Erhöhung.
— 0.2311 g Sbst.: 0.084° Erhöhung. — 0.3194 g Sbst.: 0.110° Erhöhung.

Mol.-Gew. Ber. 519. Gef. 514.9, 512.6, 541.

Niedrigschmelzende (labile) Form, Schmp. 137—138°.

0.1481 g Sbst.: 0.2276 g CO₂, 0.0345 g H₂O. — 0.2397 g Sbst.: 0.3932 g AgCl. — 0.2497 g Sbst.: 0.4116 g AgCl. — 0.1577 g Sbst.: 7.5 ccm N (18.5°, 758 mm).

Gef. C 41.91, H 2.59, Cl 40.58, 40.78, N 5.47.

Mol.-Gew.-Best.: In 25.08 g Eisessig: 0.1820 g Sbst.: 0.070° Depression.
— 0.2944 g Sbst.: 0.122° Depression.

Mol.-Gew. Gef. 404.3, 375.2.

Die labile Form läßt sich schwieriger, als dies bei der entsprechenden Modifikation des Anhydro-Chloral-urethans möglich ist, in die hochschmelzende isomere überführen. Einmal gelang es glatt, durch Verreiben mit verdünnter Salzsäure und Aufnehmen in Äther den Schmelzpunkt von 142° auf 197° zu erhöhen. Die ganz reine

¹⁾ Moscheles' Produkt war sicherlich ein solches Gemenge. Probeanalysen von bei 142° schmelzenden Fraktionen gaben den seinen naheliegende Werte.

Substanz (Schmp. 138°), die wohl keine Spur des hochschmelzenden Isomeren enthielt, ließ sich nur allmählich und nicht total umlagern. Durch Behandeln mit konzentrierter Salzsäure stieg der Schmelzpunkt zunächst bloß auf ca. 150°, nachfolgende Einwirkung von Jod in Ätherlösung erhöhte ihn auf 165°.

Im Vakuum von 40 mm destilliert das bei 138° schmelzende Anhydro-Produkt nicht über, sondern zersetzt sich unter lebhaftem Aufschäumen (Abspaltung von Chloral). Der erstarrte Rückstand wurde sukzessive mit Äther, Essigester und Alkohol ausgekocht und aus diesen Lösungsmitteln als einziges Produkt

Chloral-dibenzamid, $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{NH} \cdot \text{CO} \text{C}_6\text{H}_5)_2$, Schmp. 272°, erhalten. Auch schon bei längerem Erhitzen im Trockenschrank auf 105° geht diese Umwandlung vor sich, und man bekommt ein Sublimat dieses Chloral-dibenzamids. Dieselbe Verbindung entsteht auch durch Erhitzen der hochschmelzenden Anhydro-Verbindung (Schmp. 200°) über den Schmelzpunkt. Aus Alkohol oder Aceton krystallisiert sie in weißen verfilzten Nadeln. — Auf die Bedeutung dieser Reaktion als Stütze der Anhydridformel der Anhydro-Verbindungen ist bereits einleitend hingewiesen worden.

0.1154 g Sbst.: 0.2195 g CO_2 , 0.0405 g H_2O , 0.0335 g Cl. — 0.1103 g Sbst.: 7.1 ccm N (19°, 752 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_3$. Ber. C 51.71, H 3.50, Cl 28.61, N 7.54.
Gef. » 51.87, » 3.89, » 29.03, » 7.29.

Mol.-Gew.-Best.: In 47.86 g $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$: 0.1545 g Sbst.: 0.070° Erhöhung. — 0.2685 g Sbst.: 0.115° Erhöhung. — 0.3568 g Sbst.: 0.160° Erhöhung.

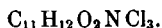
Mol.-Gew. Ber. 371.5. Gef. 291.4, 308.3, 294.4.

Chloral-benzamid-Methyläther, $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{O} \text{CH}_3) \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.
a) aus der Anhydro-Verbindung (3 g) mit Natrium (0.2 g) in (150 ccm) Methylalkohol bei 50°; fällt beim Eingießen in Wasser sofort fest aus. Der Rest wird durch Kochsalz ausgesalzen. Ausbeute ca. 2 g. Feine Nadeln (aus Ligroin). Schmp. 105—106°. Destilliert bei 22 mm Druck unzersetzt bei ca. 200°.

b) aus Chloral-benzamid (5 g) mit Dimethylsulfat (2.35) und Natronlauge (0.75 g); in Methylalkohol über Nacht stehen lassen, dann in vacuo zur Trockne dunsten; Rückstand mit absolutem Äther ausgezogen. Ungelöst bleibt Benzamid (Schmp. 127°); aus der Ätherlösung erhält man neben etwas Benzamid den Methyläther nach längerem Umkrystallisieren rein vom Schmp. 105°.

Chloral-benzamid-Äthyläther, $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, aus der Anhydro-Verbindung, nach Diels' Methode bereitet, hat den Schmp. 144—145° und ist identisch mit dem als Nebenprodukt bei der Anhydrierung gefundenen Stoff.

0.1573 g Sbst.: 0.2546 g CO₂, 0.0637 g H₂O. — 0.1537 g Sbst.: 0.2506 g CO₂, 0.0529 g H₂O. — 0.1353 g Sbst.: 0.2196 g CO₂, 0.0586 g H₂O. — 0.1492 g Sbst.: 0.2157 g AgCl. — 0.1560 g Sbst.: 0.2276 g AgCl. — 0.1536 g Sbst.: 6.5 ccm N (19.5°, 777 mm).



Ber. C 44.56, H 4.05, Cl 35.85, N 4.72.
Gef. » 44.14, 44.46, 44.26, » 4.49, 3.82, 4.81, » 35.77, 36.09, » 5.03, 4.94.

Die Verbindung ist unlöslich in verdünntem Alkali. Bei längerem Erhitzen (115°) sublimiert sie unverändert, und im Vakuum (15 mm) siedet sie bei ca. 210° fast unzersetzt.

Acetyl-Chloral-benzamid, CCl₃.CH(O.COCH₃).NH.CO.C₆H₅ (Nebenprodukt der Anhydrierung mit Essigsäureanhydrid), glitzernde Kriställchen (aus Ligroin). Schmp. 151°, leicht löslich in Äther, Aceton usw. Destilliert bei 25 mm Druck bei 163–165°.

0.1352 g Sbst.: 0.2111 g CO₂, 0.0452 g H₂O, 0.0465 g Cl. — 0.1744 g Sbst.: 6.9 ccm N (20°, 745 mm).

C₁₁H₁₀O₂NCl₃. Ber. C 42.55, H 3.22, Cl 34.23, N 4.51.

Gef. » 42.58, » 3.71, » 34.39, » 4.44.

Mol.-Gew.-Best.: In 31.06 g CHCl₃: 0.1923 g Sbst.: 0.080° Erhöhung. — 0.3863 g Sbst.: 0.172° Erhöhung. — 0.5869 g Sbst.: 0.250° Erhöhung.

Mol.-Gew. Ber. 310.5. Gef. 283.2, 265.1, 276.6.

Benzoyl-Chloral-benzamid, CCl₃.CH(O.CO.C₆H₅).NH.CO.C₆H₅, als Nebenprodukt bei der Anhydrierung mit Benzoylchlorid erhalten. Atlasglänzende, verfilzte Nadeln (aus Schwefelkohlenstoff). Schmp. 168°.

0.1515 g Sbst.: 0.2841 g CO₂, 0.0453 g H₂O, 0.0434 g Cl. — 0.1463 g Sbst.: 5.1 ccm N (18.5°, 761 mm).

C₁₆H₁₂O₂NCl₃. Ber. C 51.54, H 3.22, Cl 28.59, N 3.75.

Gef. » 51.14, » 3.32, » 28.64, » 4.03.

An diesen im Laufe der letzten 3 Jahre angestellten, mehrfach unterbrochenen Versuchsreihen beteiligten sich zu verschiedenen Zeiten als meine Privatassistenten die HHrn. Dr. Dr. Müller, Leskien, Neresheimer, Hesse und Bergell, welchen ich für ihre Hilfe besten Dank sage.

Kiel, Chem. Inst. der Universität.