

Wasser bald krystallinisch erstarrt. Die Krystalle werden abfiltriert und wiederholt mit Wasser gewaschen. Sie zeigen einen scharfen Schmelzpunkt bei 124°, unlöslich in Wasser, löslich in Äther, sehr leicht in Alkohol.

0.1214 g Sbst.: 16.8 ccm N (23°, 758 mm).

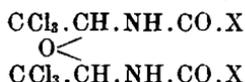
$C_9H_{19}N$, $C_8H_7N_3O_7$. Ber. N 15.13. Gef. N 15.47.

174. Franz Feist: Die Kondensationsprodukte des Chlorals mit Säureamiden. II.

[Mitbearbeitet von Frederick Nissen und Georg Stadler.]

(Eingegangen am 31. März 1914.)

Die in der ersten Abhandlung¹⁾ beschriebenen Kondensationsprodukte des Chlorals mit Methyl-, Äthyl- und Menthyl-urethan, Benzamid, Acetamid und Formamid von der allgemeinen Formel $CCl_3.CH(OH).NH.CO.X$ gaben übereinstimmend bei der Behandlung mit Natronlauge und Essigsäureanhydrid bzw. Benzoylchlorid Anhydroverbindungen ätherartiger Natur vom Typus:



und nicht ungesättigte Verbindungen $CCl_3.CH:N.CO.X$, wie Moscheles zuerst behauptet hatte. In dieser zweiten Abhandlung sollen die Chloral-Verbindungen des Form- und Acetamids bzw. deren Anhydroverbindungen noch etwas eingehender behandelt, außerdem aber das unerwartete Verhalten der Derivate des Chlorals mit Oxamäthan, mit Harnstoff und mit Thioharnstoff beschrieben werden²⁾.

Was zunächst die

Bildung von Anhydroverbindungen

anbetrifft, so lag kein Grund vor, vorauszusetzen, daß Chloral-oxamäthan, $CCl_3.CH(OH).NH.CO.COO C_2H_5$, anders als die früher beschriebenen Chloral-Säureamide reagieren würde. Diese Verbindung

¹⁾ B. 45, 945 [1912].

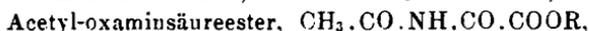
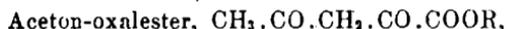
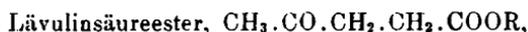
²⁾ Die Versuchsergebnisse über Chloral-formamid, Chloral-acetamid, Dichloral-harnstoff und Dichloral-thioharnstoff sind in der Dissertation von Fr. Nissen (Kiel 1912) »Zur Kenntnis der Anhydrierung der Kondensationsprodukte des Chlorals mit Säureamiden«, diejenigen über Chloral-oxamäthan in der Dissertation von G. Stadler (Kiel 1914) »Zur Kenntnis der Kondensationsprodukte des Chlorals mit Säureamiden« ausführlich veröffentlicht. Einige Verbindungen sind dort noch anders gedeutet als in dieser Abhandlung.

war zuerst von Bischoff¹⁾, dann von Moscheles²⁾ durch Kondensation von Chloral mit Oxamäthan mittels Salzsäure dargestellt worden, Moscheles hat aber keine Anhydroverbindung davon beschrieben, obwohl seine Arbeit gerade auf die Gewinnung dieser Anhydride abzielte. Der Grund hierfür gab sich alsbald darin zu erkennen, daß das Chloral-oxamäthan sehr alkali-empfindlich ist, so daß mittels Natronlauge und Essigsäureanhydrids nicht zu einer Anhydroverbindung zu gelangen ist. Das Alkali verseift primär sehr rasch zu dem bemerkenswert schwer löslichen Natriumsalz der Oxysäure, $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$, welche, in Freiheit gesetzt, selbst wieder sehr unbeständig ist und rasch total zerfällt.

Man war deshalb, um zu einer Anhydroverbindung zu gelangen, auf saure wasser-entziehende Mittel angewiesen. Keines derselben bewirkt jedoch die gesuchte Reaktion, vielmehr wird leicht Alkohol statt Wasser abgespalten, und es entsteht das Chloral-oxaminsäure-lacton, $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}$. Diese Umwandlung ist insofern



interessant, als die — zwar nur in geringer Zahl bekannten — Ester von γ -Oxysäuren im Gegensatz zu den freien Oxysäuren beständige Verbindungen sind. γ -Oxyvaleriansäure-ester zwar liefert beim Destillieren γ -Valerolacton, während ähnlich gebaute Verbindungen wie



welche sämtlich in ihrer Enolform unter Alkohol-Abspaltung Lacton bilden könnten³⁾, unter analogen Bedingungen unverändert blieben, z. B. unzersetzt destillieren. Auch der Ester $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ ⁴⁾ tut dies z. B.

Beim Chloral-oxamäthan gelingt die Umwandlung in das Lacton sowohl durch Behandeln mit eiskalter, konzentrierter Schwefelsäure und Fällen mit Eiswasser, als durch Erwärmen mit Eisessig (während Acetylchlorid lediglich acetyliert), desgleichen durch Einwirkung von Phosphorpentabromid. Letzteres war überraschend, weil wir mit Pentachlorid in ganz normaler Weise die Chlorverbindung $\text{CCl}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ (Tetrachloräthyl-oxamäthan) darstellen konnten. Diese, fast unlöslich in Wasser, ist daher gegen kaltes

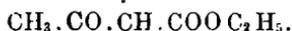
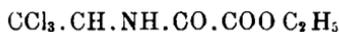
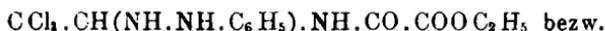
¹⁾ B. 7, 631 [1874]. ²⁾ B. 24, 1805 [1891].

³⁾ Wie es die freien Ketonsäuren, z. B. Lävulinsäure, auch tun.

⁴⁾ Pauly, Gilmour und Will, A. 403, 143 [1914]. Vergl. im übrigen die Betrachtungen von Nef, A. 403, 317 ff. [1914].

Wasser ziemlich unempfindlich; warmes Wasser greift aber unter Salzsäure-Bildung (Fällung mit AgNO_3) an.

Überhaupt ist das für die Hydroxylgruppe eingetretene Chloratom sehr reaktionsfähig, so daß beim Umkrystallisieren des Chlorids aus Alkoholen sofort die resp. Äther des Chloral-oxamäthans, z. B. $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OCH}_3) \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{COO} \text{C}_2\text{H}_5$ entstehen; ebenso gewinnt man mit Anilin, Phenylhydrazin, Natrium-acetessigester leicht die entsprechenden Derivate:



Niemals ist bei diesen Umsetzungen der Chlorverbindung das Lacton beobachtet worden. Die entsprechende Bromverbindung, die nach Obigem mittels Pentabromids nicht entsteht, erhielten wir glatt mittels Phosphortribromids. Das Brom ist auch darin leicht austauschbar und schon mit Silbernitrat ausfällbar. Alkalien spalten das Chlor- und Bromderivat rasch völlig, so daß Lacton auf diesem Wege nicht entsteht. Auch das Lacton selbst ist gegen Alkali, Baryt und Ammoniak sehr empfindlich, so daß die resp. Salze der Oxyssäure nicht daraus dargestellt werden können. Man erhält vielmehr die durch Totspaltung entstehenden Oxalate resp. Oxamid.

Kondensationsprodukte des Chlorals mit Harnstoff sind vor langer Zeit von Jacobsen¹⁾ dargestellt und als Mono- und Dichloral-harnstoff, $\text{CCl}_3 \cdot \text{CHO}$, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ bezw. $2(\text{CCl}_3 \cdot \text{CHO})$, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, formuliert worden.

Es erübrigt wohl zu sagen, daß sie von den Fachgenossen nie anders als — analog den andren Chloral-Säureamiden — als Kondensationsprodukte, $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ und $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CCl}_3$, aufgefaßt worden sind.

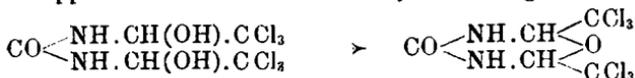
Als drittes Kondensationsprodukt derselben Komponenten schließt sich das Chloral-dicarbamid (Trichloräthyliden-dicarbamid), $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2)_2$, von Pinner und Lifschütz²⁾ an. Ganz neuerdings³⁾ wurden diese Harnstoffderivate nochmals von Coppin und Titherley beschrieben und die Kenntnis ihres Verhaltens insofern erweitert, als sie fanden, daß Monochloral-harnstoff (Trichloroxyäthyl-carbamid), mit (2 Mol.) Natronlauge und (1 Mol.) Essigsäureanhydrid

¹⁾ A. **157**, 245 [1871].

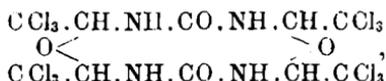
²⁾ B. **20**, 2346 [1887]. ³⁾ Soc. **105**, 32 [1914].

behandelt, die Anhydroverbindung $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ Trichlor-äthyliden-carbamid (Schmp. 234°) liefert also eine Verbindung, die als erste wirklich dem Typus angehören würde, den Moscheles für die Anhydride der Chloral-Säureamide aufstellte.

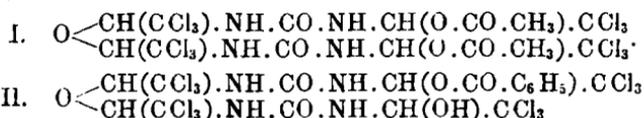
Dichloral-harnstoff verhält sich nun anders. Man hätte erwarten können, daß durch Austritt eines Mols Wasser aus den zwei $\text{CH} \cdot \text{OH}$ -Gruppen eines Moleküls die Anhydridbildung im Sinne:



verlaufen werde, d. h. unter Schließung eines pyron-ähnlichen Anhydrid-Sechsrings, die sich ja im allgemeinen sehr leicht bilden. Dieser Ringschluß ließ sich indessen auf keine Weise bewirken; ebensowenig entsteht (durch Austritt zweier Mol. Wasser aus 2 Molekülen) ein Doppeläther der Form:



obwohl Analoga für die Bildung solch großer Doppelanhydrid-Ringe bereits vorliegen¹⁾. Die Anhydrisierung des Dichloral-harnstoffs erfolgt vielmehr so, daß 2 Molekeln nur wiederum 1 Mol. Wasser abgeben. Es entsteht bei Anwendung von Alkali und Essigsäureanhydrid die Diacetylverbindung (I), bei Anwendung von Benzoylchlorid das Monobenzoylderivat (II) des einfachen Ätheranhydrids.



Mannigfache Versuche, mit stärkeren (sauren) wasser-entziehenden Mitteln das innere Anhydrid des Dichloral-harnstoffs (den Sechsring) zu gewinnen, führten, wie gesagt, nicht zum Ziel: beim Erhitzen mit Chlorzink auf 160° oder mit Kaliumbisulfat bis auf 202° blieb es in der Hauptsache unverändert. Kochendes Acetylchlorid wirkt leicht ein, ebenso Phosphorpentachlorid schon in der Kälte. Über die dabei entstehenden, z. T. sehr komplizierten Verbindungen wird weiterhin noch berichtet.

Chloral und Thioharnstoff. Nencki und Schaffer²⁾ hatten durch Schmelzen äquimolekularer Mengen Chloralhydrat und Thioharnstoff im Sinne der Gleichung:



¹⁾ Vergl. Franke, M. 17, 100 [1896].

²⁾ J. pr. [2] 18, 430 [1878].

das sog. Hexachlor-di-äthylidenthioharnstoff-ammoniak erhalten und ihm die Formel

$$\begin{array}{l} \text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{NH} \\ \text{CCl}_3 \cdot \text{CH} \quad \quad \quad \text{N} \end{array} \text{CS} \text{ gegeben.}$$

Wir erhielten beim Kondensieren von 2 Mol. Chloral mit 1 Mol. Thioharnstoff bei ca. 65° ein andres Produkt, welches aber in seinem Bau eine große Verwandtschaft zu obiger Substanz besitzt. Es entstand nicht, wie wir erwarteten, das normale Kondensat $[\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{NH}]_2 \text{CS}$, sondern eine in ihrem ganzen Verhalten der Konstitutionsformel $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{CCl}_3$ entsprechende Verbindung. Demnach spaltet sich schon bei der Kondensation des Chlorals mit Thioharnstoff 1 Mol. Wasser ab, und das Produkt ist in seiner einen Molekülhälfte ein Anhydrid nach Moschelesschem Typus oder entsprechend dem Anhydrid des Monochloral-harnstoffs von Coppin und Titherley, in der andren Hälfte ist es die normale Hydroxylverbindung, die sich aber mittels Alkalis und Essig-anhydrids nun nicht weiter anhydrieren läßt. — Gemäß ihrer Formel reduziert die Verbindung Permanganat, addiert Brom, ebenso Chlor bezw. Chlorwasserstoff und gibt mit Acetylchlorid nur ein gleichfalls ungesättigtes Monoacetyl-derivat.

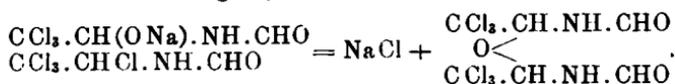
Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Chloral-Kondensationsprodukte und ihre Anhydroderivate.

Da sich Phosphorpentachlorid öfters als gutes Anhydrierungsmittel bewährt hat, wurde seine Einwirkung auf die Chloral-Kondensationsprodukte untersucht und ebenso die auf die Anhydroverbindungen, bei deren Konstitutionsaufklärung es bereits gute Dienste geleistet hatte¹⁾.

Die Verbindungen $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{X}$ gehen meistens normal, unter Austausch des Hydroxyls gegen Chlor, in Chloride $\text{CCl}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{X}$ über, deren neues Chloratom — im Gegensatz zu dem der CCl_3 -Gruppe — sehr locker gebunden ist. So sind manche dieser Chloride, z. B. $\text{CCl}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{H}$, sehr unbeständig und zersetzen sich nach kurzer Zeit vollkommen. Andre, wie vom Chlorid des Chloral-oxamäthans schon berichtet wurde, sind in Berührung mit Eiswasser wenigstens kürzere Zeit beständig. Immer aber läßt sich beim Erwärmen mit Silbernitrat-Lösung das Chlor als Chlorsilber ausfällen. Bei vorsichtiger Behandlung mit Alkali (Titration) kann die ursprüngliche Hydroxylverbindung zurückerhalten werden (z. B. aus obigem Formyl-chlorid). Auch das Produkt aus Dichloral-

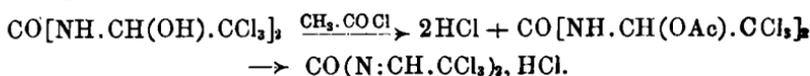
¹⁾ B. 45, 947, 952 [1912].

thioharnstoff (s. o.) und Pentachlorid gibt, mit Wasser umgesetzt: $\text{CS}[\text{NH}.\text{CH}(\text{OH}).\text{CCl}_3]_2$, aq, das also wenigstens auf diesem Umweg zu erlangen ist. Neben der Hydroxylverbindung entsteht gelegentlich in kleiner Menge die Anhydroverbindung. Dies ist wohl so zu verstehen, daß primär entstehendes $\text{CCl}_3.\text{CH}(\text{ONa}).\text{NH}.\text{CO}.\text{X}$ mit unverändertem Chlorid reagiert, z. B.:

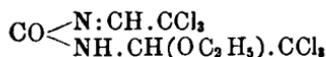


Mit Alkoholen setzen sich die Chloride glatt zu Alkyläthern um, ebenso reagieren sie mit Anilin, Natracetessigester usw. unter Austausch des Chlors.

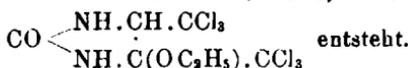
Kompliziert verläuft die Pentachlorid-Wirkung auf Dichloral-harnstoff. Auch hier entsteht zuerst wohl das Dichlorid, das aber sofort Salzsäure verliert und in $\text{CCl}_3.\text{CHCl}.\text{NH}.\text{CO}.\text{N}:\text{CH}.\text{CCl}_3$ übergeht, welches selbst noch sehr unbeständig und schwer zu fassen ist, indem es schon bei gewöhnlicher Temperatur weiter Salzsäure abgibt. Eventuell wäre es deshalb auch einfach als Chlorhydrat ($\text{CO} \begin{array}{l} \text{N}:\text{CH}.\text{CCl}_3 \\ \text{N}:\text{CH}.\text{CCl}_3 \end{array} + \text{HCl}$) zu formulieren. — Dieselbe Verbindung ist, wenn auch nicht rein, in dem sirupösen Produkt der Einwirkung von Acetylchlorid auf Dichloral-harnstoff enthalten, vermutlich unter Mithilfe der sich bildenden Salzsäure durch Essigsäure-Abspaltung aus dem primär entstehenden Diacetylderivat entstanden:



Wird dies Produkt nämlich zur Reinigung mit Alkohol behandelt, so entsteht ein krystallisiertes Umwandlungsprodukt $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_6$, welches als dem Hydrochlorid entsprechendes Äthoxyderivat:

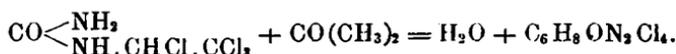


aufzufassen wäre, wenn es nicht beständig gegen Permanganat wäre. Deshalb muß wohl angenommen werden, daß aus dem Hydrochlorid zuerst $\text{CO} \begin{array}{l} \text{NH}.\text{CH}(\text{OH}).\text{CCl}_3 \\ \text{NH}.\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5).\text{CCl}_3 \end{array}$ und daraus unter Wasserabgabe



Behandelt man das mittels Phosphorpentachlorids gewonnene Chlorhydrat mit Alkali (Titration), so fällt eine schwer lösliche, hochschmelzende »Base« sehr zersetzlicher Natur aus, die je nach der Art der

weiteren Behandlung leicht in nicht krystallisierende, komplizierte Körper sich verwandelt, die durch partiellen Abbau und neue Kondensationen entstehen, und über deren Natur ich mich nur unter Reserve aussprechen möchte. Wird die Base aus Alkohollösung mit Wasser gefällt und nachher aus Benzol oder Schwefelkohlenstoff umgelöst, so erhält man den bei 242° schmelzenden Diäthyläther des Dichloral-harnstoffs, $\text{CO}[\text{NH}.\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5).\text{CCl}_2]_2$, der aus Dichloral-harnstoff mit Natriumäthylat nicht direkt darstellbar war. Dagegen entsteht bei mehrmaligem Lösen der Base in heißem Aceton und Fällen mit Wasser eine über 230°, ohne zu schmelzen, sich zersetzende Verbindung $\text{C}_6\text{H}_8\text{ON}_2\text{Cl}_4$, welche nach dem Atomverhältnis von C, N und Cl aus dem Körper $\text{CO} \begin{cases} \text{N}=\text{CH}.\text{CCl}_3 \\ \text{NH}.\text{CHCl}.\text{CCl}_3 \end{cases}$ durch Abspaltung von Chloral und Kondensation des Restes mit Aceton zustande gekommen sein kann:



Von der Aufstellung einer Konstitutionsformel möchte ich absehen.

Die Wirkung des Phosphorpentachlorids auf die Anhydroverbindungen ist verschiedenartig je nach der Art ihres Säureamid-Komponenten. Anhydro-chloral-urethan wird dabei in Chloral-diurethan übergeführt (vergl. 1. Abhandlung); es wird bei dieser Reaktion also ein Chloral-Rest aus dem Anhydrid abgespalten:



Anhydro-chloral-acetamid dagegen ist indifferent gegen Pentachlorid und wird selbst nach längerem Kochen unverändert quantitativ aus der Reaktionsmasse wiedergewonnen. Anhydro-chloral-formamid wiederum reagiert bei 80° heftig mit Pentachlorid, und aus der beim Erkalten erstarrten Reaktionsmasse läßt sich durch Waschen mit Äther und Umlösen aus Eisessig eine prächtig krystallisierende, bei 400° noch nicht schmelzende Substanz isolieren, die in Wasser nicht löslich ist, sich aber durch die Silbernitrat-Probe als salzsaures Salz zu erkennen gibt. Die daraus mit Alkali (Titration) freigemachte Base (Schmp. 157°) hat die Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_8\text{ON}_2\text{Cl}_7$; das Salz enthält ein Mol. Salzsäure mehr. Mit Rücksicht auf die Indifferenz des Anhydro-chloral-acetamids muß hier beim Formamid-Derivat das Phosphor-pentachlorid auf den Formamidrest eingewirkt haben in der Art, daß die beiden Sauerstoffatome der Formylreste zunächst durch je zwei Chloratome ersetzt, dann im ganzen drei Mol. Chlorwasserstoff unter Ringschluß abgespalten wurden im Sinne des Schemas:

0.1981 g Subst. verbrauchen 9.5 ccm (ber. 1 Cl = 9.5 ccm). — 0.2126 g Subst.: 11.2 ccm (ber. 10.1 ccm).

Dabei entsteht durch Austausch von Chlor gegen Hydroxyl Chloralformamid zurück, daneben ein wenig Anhydro-chloral-formamid, welches bei der Titration direkt ausfiel (Schmp. 194.5°), während das Chloralformamid durch Ausäthern der titrierten Lösung zu gewinnen ist. Nach Lösen in Essigäther und Fällen mit Petroläther zeigte es den richtigen Schmp. 118°. Eine Analyse bestätigte den Befund.

0.1268 g Subst.: 0.0878 g CO₂, 0.0292 g H₂O, 0.0698 g Cl.

C₃H₄O₂NCl₃ (192.5). Ber. C 18.70, H 2.07, Cl 55.32.

Gef. » 19.32, » 2.58, » 55.05.

Anilino-chloral-formamid, CCl₃.CH(NH.C₆H₅).NH.CHO, entsteht, analog der Alkaliwirkung, beim Erwärmen (1/2 Stde.) des Chlorids mit Anilin-Überschuß auf dem Wasserbade. Beim Verrühren mit Äther schied sich Anilin-chlorhydrat als Krystallbrei ab. Die Ätherlösung mit verdünnter Salzsäure von Anilin befreit, hinterließ ein weißes Pulver, das nach Umkrystallisieren aus Schwefelkohlenstoff bei 98—99° schmolz. Die Verbindung ist, außer in Petroläther und Wasser, in allen Solvenzien leicht löslich.

0.1201 g Subst.: 0.1794 g CO₂, 0.0444 g H₂O, 0.0484 g Cl. — 0.1421 g Subst.: 12.65 ccm N (18.5°, 760 mm).

C₉H₉ON₂Cl₃ (267.5). Ber. C 40.45, H 3.40, Cl 39.81, N 10.48.

Gef. » 40.74, » 4.14, » 40.30, » 10.24.

Malonester-chloral-formamid, CCl₃.CH[CH(COO C₂H₅)₂].NH.CHO. 6 g Tetrachloräthyliden-formamid mit der molekularen Menge Natriummalonester in ätherischer Lösung unter Rückfluß gekocht, bis zur Beendigung der Kochsalz-Abscheidung (3—4 Stunden), filtriert, mit verdünnter Salzsäure durchgeschüttelt und der Äther verdampft, lieferten ein dickes Öl, aus welchem im Vakuum über Schwefelsäure einzelne große Tafeln auskrystallisierten. Im Hochvakuum (0.7 mm) destillierte es ohne Zersetzung bei 172° als dickes Öl, das nach längerem Stehen vollständig erstarrte. Gereinigt wurde durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser. Schmp. 65—66°.

0.1021 g Subst.: 0.1362 g CO₂, 0.0470 g H₂O, 0.0385 g Cl. — 0.1635 g Subst.: 6.15 ccm N (20°, 765.5 mm).

C₁₀H₁₄O₃NCl₃ (334.5). Ber. C 35.91, H 4.19, Cl 31.91, N 4.19.

Gef. » 36.38, » 5.15, » 31.83, » 4.32.

Auch Pyridin und Dimethyl-anilin nehmen Chlor aus dem Tetrachloräthylformamid heraus, es ließen sich aber keine wohldefinierten Umsetzungsprodukte damit erzielen.

Anhydro-chloral-formamid und Phosphorpentachlorid. 2.4 g Anhydroverbindung mit 1.5 g (2 Mol.) Phosphorpentachlorid und wenigen Tropfen Phosphoroxychlorid unter Feuchtigkeitsausschluß er-

wärmt, reagieren bei ca. 80° unter Salzsäure-Entbindung. Die Masse wird flüssig, erstarrt aber nach beendeter Reaktion unter Aufblähen zu einem harten Kuchen. Man verrührt mit Äther und saugt die abgeschiedene weiße Masse ab, die aus Eisessig in prächtigen durchsichtigen Tafeln krystallisiert. Ausbeute 20—40 %. Die Verbindung zersetzt sich bei 400° noch nicht, ist löslich in Methylalkohol, Eisessig, Aceton (schwer), unlöslich in Wasser, Äther, Petroläther, Chloroform und Benzol, reduziert Fehlingsche Lösung nicht und gibt mit Silbernitrat dicke Chloridfällung.

0.1446 g Sbst.: 0.0947 g CO₂, 0.0326 g H₂O¹⁾. — 0.1378 g Sbst.: 0.0895 g CO₂, 0.0214 g H₂O²⁾. — 0.1580 g Sbst.: 0.4472 g AgCl. — 0.1673 g Sbst.: 0.4741 g AgCl. — 0.0967 g Sbst.: 6 ccm N (23°, 762.7 mm).

C₆H₅ON₂Cl₇ + HCl (404).

Ber. C 17.82, H 0.99, Cl 70.30, N 6.93.

Gef. » 17.86, 17.71, » 2.47, 1.74, » 70.02, 70.10, » 7.00.

Die Molekulargewichtsbestimmung des Salzes in Eisessig (28.8 g) ergab natürlich etwa das halbe Mol.-Gew.: 0.1249 g Sbst.: $\Delta = 0.068^\circ$. — 0.2797 g Sbst.: $\Delta = 0.152^\circ$. — 0.4427 g Sbst.: 0.266°.

Ber. 404. Gef. 161.4, 161.6, 146.2.

Titration: 0.1798 g Sbst.: 3.95 ccm $\frac{1}{10}$ -KOH (ber. 1 Mol. HCl: 4.40 ccm). — 0.4748 g Sbst.: 10.95 ccm (ber. 11.75 ccm). — 0.1183 g Sbst.: 3.70 ccm (ber. 2.90 ccm).

0.1104 g Sbst. mit AgNO₃ gefällt: 0.0398 g AgCl.

Ber. 1 HCl 8.78. Gef. 1 HCl 8.92.

CCl₃.CH.N:CH

Beim Titrieren mit Alkali fällt die freie Base

$\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{CCl}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{N} : \text{CCl} \end{array}$

aus. Sie war schwer durch zweimaliges Fällen der alkoholischen Lösung mit Wasser und nachfolgendes Umkrystallisieren aus Schwefelkohlenstoff zu reinigen. Schmp. 157°.

0.1308 g Sbst.: 0.0955 g CO₂, 0.0228 g H₂O. — 0.1363 g Sbst.: 0.0989 g CO₂, 0.0262 g H₂O, 0.0917 g Cl. — 0.2162 g Sbst.: 0.5943 g AgCl. — 0.1656 g Sbst.: 11.5 ccm N (21°, 758 mm).

C₆H₅ON₂Cl₇ (367.5).

Ber. C 19.59, H 0.82, Cl 67.62, N 7.62.

Gef. » 19.91, 19.79, » 1.95, 1.56, » 67.28, 68.00, » 7.89.

Mol.-Gew. in (39.1 g) Äthylbromid: 0.0725 g Sbst.: $\Delta = 0.035^\circ$. — 0.1465 g Sbst.: 0.068°. — 0.2328 g Sbst.: 0.110°.

Ber. 367.5. Gef. 334.8, 348.2, 342.1.

Leitet man Chlorwasserstoff in die Ätherlösung der Base, so fällt das Chlorhydrat wieder aus.

¹⁾ Nach Dennstedt.

²⁾ Nach Liebig.

Dimethyl-anilin, Pyridin, Natrium-malonsäureester setzen aus dem Chlorhydrat lediglich die Base in Freiheit. Natronlauge, ebenso Natriumamalgam in schwefelsaurer Lösung, zerstören die Base gänzlich. Mit Natriummethylat (nach Diels Methode) gibt die Base kein Methylderivat.

Chloral und Acetamid.

Über Chloral-acetamid, dessen Methyläther und über Anhydrochloral-acetamid s. I. Abhandlung.

Anhydro-chloral-acetamid und Phosphorpentachlorid, gleiche Mol. und einige Tropfen Phosphoroxychlorid, schmelzen bei 60—70° unter starker Salzsäure-Entwicklung zu einer leicht beweglichen hellgelben Flüssigkeit zusammen. Das Oxychlorid wird im Vakuum verjagt; aus der Ätherlösung des schmierigen Rückstandes krystallisiert die unveränderte Anhydroverbindung in guter Ausbeute wieder aus (Schmp. 212°). Der Versuch wurde mehrfach variiert (der Rückstand mit Eiswasser behandelt) stets mit gleichem Erfolg.

Anhydro-chloral-acetamid und salpetrigsaure Gase liefern ein lockeres Stickoxyd-Additionsprodukt, $O[CH(CCl_3).NH.CO.CH_3]_2 + NO$.

In die gekühlte Äther-Alkohol-Lösung von 0.5 g Anhydro-chloral-acetamid wird Salpetrigsäure-Gas eingeleitet; die Lösung wird dunkelgrün. Nach Verdunsten des Lösungsmittels im Vakuum über Schwefelsäure tritt explosionsartige Entwicklung von Stickoxyd ein. Der Rückstand ist die Anhydroverbindung (Schmp. 212°).

0.2 g Anhydroverbindung, in absolutem Äther suspendiert, löst sich beim Einleiten von nitrosen Gasen auf; Lösung smaragdgrün. Der Äther wird bei gewöhnlicher Temperatur durch einen trocknen Luftstrom verflüchtigt, wobei große, durchsichtige Krystalle erhalten werden, die bei 135—136° unter starker Gasentwicklung schmelzen und an der Luft Stickoxyd abgeben. Am nächsten Tag war der Schmelzpunkt bereits 190°.

0.1574 g Sbst.: 0.1272 g CO_2 , 0.0437 g H_2O . — 0.1138 g Sbst.: 0.0938 g CO_2 , 0.0374 g H_2O , 0.0560 g Cl. — 0.1587 g Sbst.: 12.2 ccm N (19°, 772.9 mm). — 0.1576 g Sbst.: 12.1 ccm N (19°, 768.7 mm).

$(C_8H_{10}O_3N_2Cl_6 + NO)$ (425).

Ber. C 22.43, H 3.03, Cl 49.76, N 9.81.

Gef. » 22.04, 22.48, » 3.11, 3.68, » 49.21, » 8.96, 8.98.

Beim Umkrystallisieren der Substanz aus Äther krystallisiert zurückgebildetes Anhydro-chloral-acetamid in federförmigen Krystallen aus. Schmp. 212°.

0.1295 g Sbst.: 0.1172 g CO_2 , 0.0370 g H_2O , 0.0695 g Br.

$C_8H_{10}O_3N_2Cl_6$ (395). Ber. C 24.34, H 2.53, Cl 53.86.

Gef. » 24.67, » 3.20, » 53.67.

Chloral und Oxamäthan

lassen sich, ohne Anwendung der von Bischoff¹⁾ und Moscheles¹⁾ benutzten Kondensationsmittel (Schwefelsäure oder Salzsäure), durch mehrstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade leicht zu Chloral-oxamäthan, $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, verbinden, welches, am besten aus Alkohol umkrystallisiert, bei 121° schmilzt. Es siedet bei 23 mm Druck bei 182° größtenteils unzersetzt. In Äther und Chloroform, sowie heißem Alkohol leicht löslich, schwer in Wasser, Benzol und Ligroin.

0.1308 g Sbst.: 0.1302 g CO_2 , 0.0382 g H_2O . — 0.1772 g Sbst.: 0.2880 g AgCl . — 0.1274 g Sbst.: 6.0 ccm N (20° , 753 mm).

$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4\text{NCl}_3$ (264.5). Ber. C 27.22, H 3.02, Cl 40.26, N 5.29.
Gef. » 27.15, » 3.26, » 40.19, » 5.34.

Wird zu einer Lösung dieser Verbindung in Aceton eine äquivalente Menge Natron, in wenig Wasser gelöst, zugesetzt oder zur alkoholischen Lösung der Substanz die entsprechende Menge Natrium, in Alkohol gelöst, so fällt sofort das auch in Wasser ziemlich schwer lösliche Natriumsalz der Chloral-oxaminsäure aus.

0.1385 g Salz: 0.0892 g CO_2 , 0.0282 g H_2O .

$\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4\text{NCl}_3\text{Na} + \text{H}_2\text{O}$ (276.5). Ber. C 17.35, H 1.80.
Gef. » 17.57, » 2.27.

Auch schon beim Schütteln des Chloral-oxamäthans mit 10-prozentiger Sodalösung (ca. 12 Stunden) wird dies partiell verseift unter Abscheidung eines in konzentrierter Lösung schwer löslichen Natriumsalzes. Dies wurde abgesaugt, mit Alkohol und Äther sorgfältig gewaschen und danu unter Äther mit sehr verdünnter Schwefelsäure zerlegt. Der Äther hinterläßt ein farbloses Öl, das im Exsiccator bald zu weißer Masse erstarrt.

Mit Petroläther gewaschen und nochmals aus Äther umgelöst, schmilzt das Produkt frisch dargestellt bei 133° , ist in Wasser, Alkohol, Eisessig leicht, in Chloroform und Ligroin wenig löslich, reagiert sauer, gibt mit Soda wieder das schwer lösliche Natriumsalz und ist beständig gegen Permanganat. Aus der Analyse ergibt sich die Bruttoformel $(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4\text{NCl}_3)_x$.

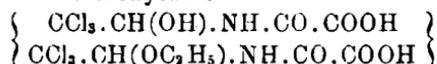
0.1257 g Sbst.: 0.1060 g CO_2 , 0.0262 g H_2O . — 0.1886 g Sbst.: 0.3276 g AgCl .

$(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4\text{NCl}_3)_x$ (250.5)_x. Ber. C 23.95, H 2.39, Cl 42.51.
Gef. » 23.53, » 2.38, » 42.95.

0.1704 g Sbst. verbrauchen 7.0 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Sodalösung (ber. auf 501 – 2 Aqu.: 6.8 ccm).

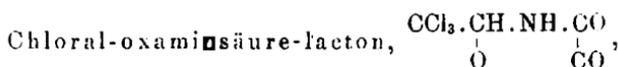
¹⁾ loc. cit.

Diese Formel entspricht einer äquivalenten Verbindung von 1 Mol. Oxysäure und 1 Mol. Äthoxysäure:



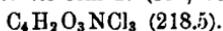
aus dem Salz $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{ONa}) \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{COONa}$, letztere entstanden durch Alkylierung mittels des entstandenen Alkohols.

In wäßriger Lösung des Natriumsalzes erzeugen Bleiacetat sowie Mercuronitrat dicke, weiße Fällungen, Silbernitrat einen krystallinischen, in heißem Wasser unter partieller Zersetzung löslichen Niederschlag, Kupfersulfat nach einiger Zeit eine weiße Salzabscheidung. Das Barium- und das Mercurisalz sind löslich. Die freie Säure ist nicht sehr beständig; beim Erwärmen mit Sodalösung zerfällt sie (Chloral-Geruch), ebenso beim Erhitzen über den Schmelzpunkt. Zum Teil geht sie dabei in ihr inneres Anhydrid, das noch zu beschreibende Lacton (Schmp. 235°) über. Dies entsteht auch bei ganz gelindem Erwärmen des Chloral-oxamäthans mit überschüssiger verdünnter Soda und nachfolgendem Ansäuern mit Salzsäure. Äther entzieht es der Lösung als Öl, das beim Reiben fest wird und nach dem Umkrystallisieren aus Xylol den richtigen Schmelzpunkt hat. Diesem



begegneten wir zuerst in den Eisessig-Mutterlaugen bei der Reinigung des rohen Chloral-oxamäthans als Umwandlungsprodukt desselben und konnten es deshalb durch Kochen mit wenig Eisessig aus diesem gewinnen. In weit besserer Ausbeute und sofort rein erhält man es aber durch Auflösen des Chloral-oxamäthans in der 5–6-fachen Menge eiskalter, konzentrierter Schwefelsäure und Eingießen der Lösung in Eiswasser. Schließlich ist das Lacton in guter Ausbeute durch Behandeln des Chloral-oxamäthans mit Phosphorpentabromid gewinnbar. Man erwärmt gleiche Mole beider Stoffe auf dem Wasserbade; die Masse verflüssigt sich, während Brom und Bromwasserstoff entweichen. Das Produkt wird mit Petroläther oder besser mit Eiswasser verrührt, abgesaugt und aus Eisessig umkrystallisiert. In reinem Zustand schmilzt das Lacton unter Aufschäumen bei 236–237°.

0.1340 g Sbst.: 0.1106 g CO_2 , 0.0163 g H_2O . — 0.1610 g Sbst.: 0.1310 g CO_2 , 0.0188 g H_2O . — 0.1320 g Sbst.: 0.1064 g CO_2 , 0.0156 g H_2O . — 0.2027 g Sbst.: 0.3993 g AgCl (Carius). — 0.1374 g Sbst.: 0.2700 g AgCl (Pringsheim). — 0.1358 g Sbst.: 7.2 ccm N (13°, 743 mm). — 0.1302 g Sbst.: 7.8 ccm N (19°, 766 mm).



Ber. C 21.97, H 0.91, Cl 48.74, N 6.40.
Gef. » 22.00, 22.19, 21.98, » 1.36, 1.30, 1.32, » 48.70, 48.61, » 6.14, 6.94.

Das Lacton ist unlöslich in Wasser, Petroläther, Chloroform, schwer löslich in kaltem Äther, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff. Es reagiert sauer, löst sich in Soda und wird aus dieser konzentrierten Lösung durch Salzsäure gefällt. Mit Natronlauge läßt es sich ziemlich scharf kalt titrieren, der Lactonring öffnet sich also sehr leicht. [0.2783 g verbrauchen 12.3 ccm n_{10} -NaOH (ber. 12.7 ccm).] Beim Erwärmen mit Alkali zerfällt das Molekül unter Abspaltung von Chloral und Chloroform. Mit Alkali bei gelinder Wärme neutralisiertes Lacton gibt auf Zusatz von Silbernitrat bereits Fällung von Silberoxalat; ebenso erhält man Bariumoxalat-Fällung beim Erwärmen des Lactons mit Barytwasser und sogar schon beim Neutralisieren mit Ammoniak in der Kälte fällt nach kurzer Zeit Oxamid aus.

Acetyl-chloral-oxamäthan, $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, entsteht durch Erhitzen von Chloral-oxamäthan mit überschüssigem Acetylchlorid am besten im Rohr auf 100° . Nach Verjagen des Acetylchlorids bleibt es als Öl zurück, das beim Verreiben mit Wasser erstarrt. Mit Sodalösung und Wasser gewaschen und aus wenig verdünntem Methylalkohol umkristallisiert, schmilzt es bei $60-61^\circ$.

0.1550 g Subst.: 0.1800 g CO_2 , 0.0478 g H_2O . — 0.1472 g Subst.: 0.2060 g AgCl (Pringsheim). — 0.1750 g Subst.: 0.2446 g AgCl (Carius). — 0.1474 g Subst.: 5.0 ccm N (16° , 764 mm).

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_5\text{NCl}_3$ (306.5). Ber. C 31.32, H 3.26, Cl 34.74, N 4.56.
Gef. » 31.67, » 3.45, » 34.62, 34.57, » 4.36.

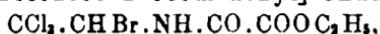
Die Verbindung siedet unzersetzt bei 176° unter 23 mm Druck, ist unlöslich in Alkali, löslich in heißem Wasser, Chloroform, Aceton und Benzol, wenig löslich in Essigester, unlöslich in Petroläther. Sie entfärbt weder Brom noch Permanganat.

Tetrachloräthyl-oxamäthan, $\text{CCl}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, wird bereitet durch Mischen gleicher Molekelmengen von Chloral-oxamäthan und Phosphorpentachlorid. Die heftige Reaktion, wobei Salzsäure-Ströme entweichen, wird erst durch Kühlen gemäßigt, dann auf dem Wasserbad in Gang gehalten, bis das ganze Gemisch verflüssigt ist. Nach dem Erkalten wird mit Eisstückchen versetzt und mit Wasser tüchtig verrieben. Das abgeschiedene feste Produkt kristallisiert aus mittelsiedendem Ligroin in weißen Nadelchen. Schmp. $53-54^\circ$.

0.1321 g Subst.: 0.1244 g CO_2 , 0.0389 g H_2O . — 0.1430 g Subst.: 0.2892 g AgCl . — 0.1457 g Subst.: 6.5 ccm N (18° , 758.5 mm).

$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_5\text{NCl}_4$ (283). Ber. C 25.44, H 2.47, Cl 50.18, N 4.94.
Gef. » 25.68, » 3.29, » 50.03, » 5.14.

[1.1.1-Trichlor-2-brom-äthyl]-oxamäthan,



entsteht durch Einwirkung von Phosphortribromid (nicht aber mit Pentabromid, s. oben) auf Chloral-oxamäthan bei Wasserbad-Wärme. Man verfährt wie bei der Darstellung des Chlorids, verreibt das flüssige Rohprodukt mit Ligroin und krystallisiert aus Petroläther um. Schöne Krystalle. Schmp. 62—63°.

0.1347 g Sbst.: 0.1082 g CO₂, 0.0261 g H₂O. — 0.1632 g Sbst.: 0.3116 g AgCl + AgBr.

C₆H₇O₂NCl₂Br (327.5). Ber. C 21.98, H 2.13, Cl 32.52, Br 24.43.
Gef. » 21.91, » 2.16, » 32.87, » 24.63.

Das Bromid ist leicht löslich in Äther, Alkohol, Aceton, Chloroform, unlöslich in Wasser, zersetzt sich aber rasch damit.

In beiden Halogenverbindungen ist das Halogen leicht austauschbar. Silbernitrat fällt sofort Halogensilber aus. Um so bemerkenswerter ist, daß Magnesium, auch aktiviertes und in Gegenwart von großem Jodüberschuß, keine Organomagnesium-Halogenverbindung bildet. Dagegen läßt sich das Halogenatom leicht ersetzen bei der Einwirkung von Alkoholen, Anilin, Phenylhydrazin, Natracetessigester, wobei folgende Derivate entstehen:

Chloral-oxamäthan-methyläther,



entsteht beim Umlösen des Chlorids aus Methylalkohol, gut krystallisierend. Schmp. 66°.

0.1211 g Sbst.: 0.1352 g CO₂, 0.0390 g H₂O. — 0.1834 g Sbst.: 0.2866 g AgCl. — 0.1509 g Sbst.: 6.8 ccm N (19.5°, 758 mm).

C₇H₁₀O₄NCl₃ (278.5). Ber. C 30.15, H 3.59, Cl 38.24, N 5.02.
Gef. » 30.44, » 3.57, » 38.64, » 5.17.

Molekulargewichtsbestimmung in 35.09 g CHCl₃: 0.3246 g *d* = 0.101°, 0.6136 g *d* = 0.232°, 0.8422 g: 0.305°.

Mol.-Gew. Ber. 278.5. Gef. 328.8, 270.6, 282.5.

Chloral-oxamäthan-äthyläther, CCl₃·CH(OC₂H₅)·NH·CO·COO C₂H₅, analog mit Äthylalkohol. Weiße Kryställchen (aus Ligroin). Schmp. 34—35°.

0.0773 g Sbst.: 0.0942 g CO₂, 0.0343 g H₂O.

C₈H₁₂O₄NCl₃ (292.5). Ber. C 32.82, H 4.10.
Gef. » 33.23, » 4.93.

Beide Äther sind flüchtig mit Wasserdampf.

Anilino-chloral-oxamäthan, CCl₃·CH(NH·C₆H₅)·NH·CO·COO C₂H₅.

1 Mol. (1 g) Chlorid mit 2 Mol. (0.7 g) Anilin gemischt, erwärmen sich stark (Äther-Zusatz). Das erstarrte Produkt wird mit Wasser gewaschen und aus Chloroform schön krystallisiert erhalten. Schmp. 172°, schwer löslich in Äther und Ligroin.

0.1333 g Sbst.: 0.2055 g CO₂, 0.0442 g H₂O. — 0.1732 g Sbst.: 0.2212 g AgCl. — 0.2138 g Sbst.: 15.5 ccm N (19°, 754 mm).

C₁₂H₁₃O₃N₂Cl₃ (339.5). Ber. C 42.41, H 3.83, Cl 31.37, N 8.25.
Gef. » 42.05, » 3.70, » 31.59, » 8.26.

Phenylhydrazino-chloral-oxamäthan,
CCl₃.CH(NH.NH.C₆H₅).NH.CO.COOC₂H₅,

aus 1 g Chlorid und 1 g Phenylhydrazin, Waschen mit Salzsäure, Umkrystallisieren aus Chloroform und Waschen mit Alkohol. Weiße Kryställchen. Schmp. 125°.

0.1390 g Sbst.: 13 ccm N (20°, 760.4 mm). — 0.1596 g Sbst.: 0.1920 g AgCl.

C₁₂H₁₄O₃N₂Cl₃ (354.5). Ber. N 11.84, Cl 30.04.
Gef. » 11.37, » 29.76.

Acetessigester-chloral-oxamäthan,
CCl₃.CH[CH(COCH₃).COOC₂H₅].NH.CO.COOC₂H₅.

Zu der aus 4 g Acetessigester mit 0.67 g Natrium unter Äther bereiteten Natriumverbindung wird eine Ätherlösung von 5 g Chlorid zugegeben und 6—7 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Nach Zusatz von Eiswasser und verdünnter Schwefelsäure wird die abgetrennte Ätherschicht verdunstet, wobei ein hellgelbes Öl hinterbleibt, das nach Wochen zu weißen Krystallblättchen erstarrt. Aus Petroläther umkrystallisiert. Schmp. 64—65°.

0.1541 g Sbst.: 0.2195 g CO₂, 0.0594 g H₂O.
C₁₂H₁₆O₆NCl₃ (376.5). Ber. C 38.25, H 4.25.
Gef. » 38.35, » 4.31.

Dichloral-harnstoff, CO[NH.CH(OH).CCl₂]₂.

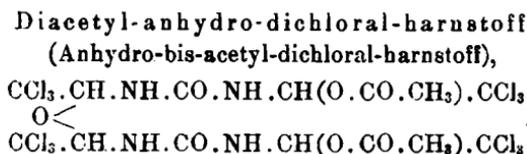
10 g pulverisierter Harnstoff und 60 g Chloral mit einigen Tropfen Wasser, ohne weitere Kondensationsmittel in der Kälte einige Stunden der Ruhe überlassen und noch 1/2 Stunde auf dem Wasserbad erwärmt, erstarren zu einem harten Kuchen, der zur Entfernung von unverändertem Material und Monochloral-harnstoff mit heißem Wasser gewaschen und aus Äther umkrystallisiert wird. Schmp. 194° (Jacobsen 190°, Coppin und Titherley 196°).

0.1380 g Sbst.: 0.0875 g CO₂, 0.0240 g H₂O. — 0.1702 g Sbst.: 0.4113 g AgCl.

C₆H₆O₂N₂Cl₆ (355). Ber. C 16.90, H 1.69, Cl 60.00.
Gef. » 16.94, » 1.93, » 59.78.

Die Verbindung ist aus konzentrierter schwefelsaurer Lösung durch Wasser (Eis) unverändert fällbar, ebenso bleibt ein großer Teil

unverändert beim Erhitzen mit Chlorzink auf 140° oder mit Kaliumbisulfat auf 202°. Gegen Permanganat ist sie ebenfalls beständig, zerfiel aber vollkommen beim Versuch, sie mit Natrium in methyloalkoholischer Lösung (nach Diels) in ihren Methyläther zu verwandeln.



Zur filtrierten Lösung von 5 g Dichloral-harnstoff in 28.2 ccm *n*-Natronlauge (2 Mol.) wurden allmählich 2.44 g Essigsäureanhydrid zugesetzt. Die entstandene weiße Fällung wird durch mehrmaliges Ausfällen aus Eisessig-Lösung mit Wasser gereinigt. Im Vakuum getrocknet, schmilzt die Substanz bei 137—138°. Außer in Wasser und Petroläther löst sie sich in allen Solvenzien.

0.1362 g Sbst.: 0.1069 g CO₂, 0.0252 g H₂O. — 0.1440 g Sbst.: 0.1137 g CO₂, 0.0281 g H₂O. — 0.1358 g Sbst.: 9.00 ccm N (20°, 761.5 mm). — 0.1794 g Sbst.: 0.3976 g AgCl. — 0.2068 g Sbst.: 0.4593 g AgCl¹⁾.

C₁₄H₁₄O₇N₄Cl₁₂ (776).

Ber. C 21.65, H 1.80, N 7.22, Cl 54.90.

Gef. » 21.41, 21.53, » 2.07, 2.18, » 7.57, » 54.78, 54.94.

Mol.-Gew. in Eisessig (22.4 g): 0.0954 g Sbst.: 0.015°; 0.1792 g Sbst.: 0.027°; 0.2596 g Sbst.: 0.040°.

Ber. 776. Gef. 735.1, 749.6, 733.0.

Monobenzoyl-anhydro-dichloral-harnstoff (Formel s. S. 1176).

Entsprechend der vorigen Verbindung aus 5 g Dichloral-harnstoff, in 14.1 ccm *n*-Natronlauge gelöst, durch Schütteln mit 3.95 g Benzoylchlorid bereitet und zur Reinigung einmal aus Eisessig mit Wasser, dann zweimal aus Toluollösung mit Petroläther gefällt, schmilzt diese Substanz bei 146—147° unter Aufschäumen. Sie entfärbt Permanganat nicht. In alkalischer Lösung zersetzt sie sich bald.

0.1361 g Sbst.: 0.1269 g CO₂, 0.0217 g H₂O. — 0.1146 g Sbst.: 0.1058 g CO₂, 0.0186 g H₂O, 0.0609 g Cl. — 0.1511 g Sbst.: 9.85 ccm N (20°, 761.5 mm).

C₁₇H₁₄O₅N₄Cl₁₂ (796). Ber. C 25.63, H 1.76, Cl 53.52, N 7.04.

Gef. » 25.43, 25.18, » 1.78, 1.82, » 53.14, » 7.45.

Mol.-Gew.-Bestimmung in Eisessig (27.6 g): 0.1505 g Sbst.: 0.019°, 0.2347 g Sbst.: 0.029° Erhöhung.

Ber. 796. Gef. 726.1, 741.8.

¹⁾ Weitere Analysen s. in F. Nissens Dissertation.

Dichloral-harnstoff mit Acetylchlorid (Überschuß) bis zur völligen Auflösung unter Rückfluß gekocht, wobei Salzsäure entweicht, und durch Vakuum-Destillation von unverändertem Acetylchlorid befreit, lieferte ein zähes, im Vakuum nicht destillierbares Produkt. Durch Lösen in Alkohol, Fällern mit Wasser und wiederholtes Umlösen aus verdünntem Alkohol erhält man daraus eine weiße, krystallisierte Substanz, die unter Aufschäumen bei 144–145° schmilzt. Sie ist in allen Solvenzien, bis auf Wasser und Ligroin, löslich; Permanganat wird nicht entfärbt. Betreffs der Konstitution vergl. S. 1178.

0.1199 g Sbst.: 0.1036 g CO₂, 0.0221 g H₂O. — 0.1328 g Sbst.: 0.1146 g CO₂, 0.0314 g H₂O. — 0.1343 g Sbst.: 8.20 ccm N (19°, 759 mm). — 0.1526 g Sbst.: 0.3606 g AgCl.

C₇H₈O₂N₂Cl₆ (365). Ber. C 23.02, H 2.19, N 7.67, Cl 58.35.
Gef. » 23.55, 23.53, » 2.06, 2.64, » 7.02, » 58.43.

Dichloral-harnstoff (10g) und Phosphorpentachlorid (16g) reagieren bei Wasserbad-Wärme unter Salzsäure-Entwicklung. Das Gemenge wird alsbald flüssig, später aber wird die Masse wieder fest. Sie wird mit Ligroin angerührt und die feste, weiße Verbindung abgepreßt. Sie ist sehr unbeständig, gibt ständig Salzsäure ab; mit Wasser, worin sie nicht leicht löslich ist, und Silbernitrat entsteht sofort dicker Niederschlag. Permanganat wird sofort entfärbt. Es liegt also ein salzsaures Salz oder eine Verbindung mit sehr locker gebundenem Chlor vor. Sie zersetzt sich bei 222°, ohne zu schmelzen. Der großen Zersetzlichkeit wegen können die zahlreichen Analysen von verschiedenen Darstellungen keine große Übereinstimmung zeigen.

0.1218 g Sbst.: 0.0726 g CO₂, 0.0144 g H₂O, 0.0854 g Cl. — 0.1414 g Sbst.: 0.0857 g CO₂, 0.0151 g H₂O, 0.1000 g Cl. — 0.1047 g Sbst.: 0.0621 g CO₂, 0.0115 g H₂O, 0.0740 g Cl. — 0.1488 g Sbst.: 9.9 ccm N (21°, 766.3 mm).

CO(N:CII.CCl₂)₂, HCl = C₅H₂ON₂Cl₇ (355.5).

Ber. C 16.87, H 0.84, Cl 69.90, N 7.87.
Gef. » 16.24, 16.53, 16.18, » 1.31, 1.19, 1.22, » 70.01, 70.72, 70.63, » 7.64.

In diesem Salz läßt sich 1 Mol. Salzsäure mit $\frac{1}{10}$ -Natronlauge in der Kälte titrieren; beim Erwärmen mit Alkali-Überschuß wird die Substanz gespalten unter Verbrauch von drei weiteren Mol. Alkali.

0.5707 g Salz, kalt titriert mit 18.3 ccm $\frac{1}{10}$ -NaOH (1 Mol. = 16.05 ccm), mit total 69.4 ccm Lauge erwärmt, mit 4.9 ccm $\frac{1}{10}$ -HCl zurücktitriert. Totalverbrauch: 64.5 ccm $\frac{1}{10}$ NaOH (ber. 4 Mol 64.2 ccm).

Ebenso brauchten 0.4404 g Salz in der Kälte 16.6 ccm $\frac{1}{10}$ -NaOH (1 Mol. ber. 12.67), in der Wärme total 47.2 ccm (4 Mol. 50.68).

Bei Zusatz eines Moleküls Alkali in der Kälte zu dem Salze fällt die freie Base als weißer, amorpher Niederschlag, der sich bei 235° unter Schwarzwerden, aber ohne zu schmelzen, zersetzt. Mög-

licherweise ist sie die Verbindung $\text{CO}(\text{N}:\text{CH}.\text{CCl}_2)_2$. Da keine Kriterien für die Reinheit gegeben waren, wurde sie nicht selbst analysiert.

Wird diese Verbindung aber in heißem Alkohol gelöst, mit Wasser gefällt und dann öfters aus Benzol oder Schwefelkohlenstoff umgelöst, so erhält man einen gut krystallisierenden Körper vom Schmp. 242° , dessen Analysen auf ein Anlagerungsprodukt von 2 Molekülen Alkohol an jene ungesättigte Base, mit andren Worten, den Diäthyläther des Dichloralharbstoffs, $\text{CO}[\text{NH}.\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5).\text{CCl}_2]_2$, hinweisen.

0.1414 g Sbst.: 0.1362 g CO_2 , 0.0424 g H_2O , 0.0732 g Cl. — 0.1287 g Sbst.: 0.1223 g CO_2 , 0.0440 g H_2O . — [0.1632 g Sbst.: 0.3457 g AgCl. — 0.1213 g Sbst.: 8.1 ccm N (20° , 762 mm).

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_6$ (411).

Ber. C 26.27, H 3.40, Cl 51.82, N 6.81.

Gef. » 26.27, 25.92, » 3.24, 3.82, » 51.77, 52.37, » 7.66 (?).

Mol.-Gew., ebulliosk. in Benzol (23.22 g): 0.2061 g, 0.062° ; 0.3720 g, 0.110° ; 0.5070 g, 0.158° .

Ber. 411. Gef. 372.2, 378.7, 359.3.

Ein andres Produkt entsteht aus der Base, wenn sie, statt mit Alkohol behandelt zu werden, viermal in heißem Aceton gelöst und die erkaltete Lösung in viel kaltes Wasser gegossen wird. Die Substanz ist amorph, zersetzt sich, ohne zu schmelzen, über 230° , löst sich leicht in Essigester, Aceton, Alkohol, nicht aber in Schwefelkohlenstoff, Benzol, Petroläther, Äther, Chloroform, Wasser. (Betreffs Konstitution vergl. S. 1179.)

0.1461 g Sbst.: 0.1455 g CO_2 , 0.0350 g H_2O . — 0.1146 g Sbst.: 0.1124 g CO_2 , 0.0268 g H_2O . — 0.1766 g Sbst.: 16.8 ccm N (19° , 755.3 mm). — 0.1219 g Sbst.: 11.6 ccm N (23° , 762.2 mm). — 0.1310 g Sbst.: 13.0 ccm N (21° , 766.3 mm). — 0.2192 g Sbst.: 0.4753 g AgCl. — 0.2132 g Sbst.: 0.4645 g AgCl.

$\text{C}_6\text{H}_8\text{ON}_2\text{Cl}_4$ (266).

Ber. C 27.06, H 3.01, N 10.53, Cl 53.38.

Gef. » 27.16, 26.75, » 2.68, 2.62, » 10.83, 10.73, 11.33, » 53.61, 53.87.

Chloral und Thioharnstoff.

7.5 g Thioharnstoff und 38 g ($2\frac{1}{2}$ Mol.) Chloral lösen sich bei 65° auf dem Wasserbad rasch auf, und nach etwa 20 Minuten ist die Kondensation vollendet. Man verreibt und wäscht die erstarrte Masse mit Wasser, löst zur Reinigung in wenig Äther und fällt mit Petroläther. Schmp. $130\text{--}131^\circ$. Leicht löslich in allen Solvenzien außer Wasser und Ligroin. Zerfällt bei Vakuum-Destillation (13 mm) völlig Entfärbt Brom und Permanganat sofort. Geringes Krystallisations-

vermögen. Die Verbindung enthält 1 Mol. Wasser weniger als dem normalen Kondensationsprodukt entspricht, ist demnach Anhydrodichloral-thioharnstoff, $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{CCl}_3$.

0.1519 g Sbst.: 0.0943 g CO_2 , 0.0313 g H_2O . — 0.1221 g Sbst.: 0.0768 g CO_2 , 0.0233 g H_2O . — 0.1024 g Sbst.: 7.20 ccm N (19°, 750.5 mm). — 0.2302 g Sbst.: 0.5666 g AgCl.

$\text{C}_5\text{H}_4\text{ON}_2\text{Cl}_6\text{S}$ (355). Ber. C 17.00, H 1.13, N 7.93, Cl 60.34.
Gef. » 16.93, 17.01, » 2.31, 2.12, » 7.95, » 60.89.

Zum Nachweis der Doppelbindung im Molekül wurde Anhydrodichloral-thioharnstoff, in Tetrachlorkohlenstoff suspendiert, mit trockenem Chlorgas behandelt. Salzsäure entweicht, und es wird sowohl Chlor als Salzsäure an das Molekül addiert. Es entsteht ein weißes, äußerst hygroskopisches Chlorhydrat, das zur Analyse rasch mit Äther gewaschen und in ein mit gewogener Wassermenge beschicktes Schiffchen eingetragen wurde, um Salzsäure-Verlust zu verhüten.

0.1161 g Sbst.: 0.0541 g CO_2 , 0.0209 g H_2O . — 0.8656 g Sbst. (mit AgNO_3 gefällt): 0.5253 g AgCl.

$(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl}_6\text{S}, 2\text{HCl}) = \text{CS} \begin{matrix} \text{NH} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CCl}_3 \\ \text{NH} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CCl}_3 \end{matrix}, 2\text{HCl}$ (481).

Ber. C 12.47, H 1.24, 2HCl 15.17.
Gef. » 12.71, » 2.01, » 15.43.

Kocht man Anhydrodichloral-thioharnstoff mit überschüssigem Acetylchlorid unter Rückfluß, so löst es sich klar darin auf; Salzsäure entweicht. Nach Verjagen überschüssigen Acetylchlorids hinterbleibender schmieriger Rückstand wird beim Verreiben mit Wasser fest. Die in allen Solvenzien, außer Wasser und Ligroin, leicht lösliche Verbindung wird mehrfach in Eisessig gelöst und mit Wasser gefällt. Geringes Krystallisationsvermögen. Schmp. 103°. Reduziert Permanganat. Der Körper ist der Acetyl-anhydrodichloral-thioharnstoff, $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{CCl}_3$.

0.1238 g Sbst.: 0.0950 g CO_2 , 0.0182 g H_2O . — 0.1720 g Sbst.: 0.3760 g AgCl. — 0.1134 g Sbst.: 6.95 ccm N (18°, 771.4 mm).

$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_6\text{S}$ (395). Ber. C 21.27, H 1.51, Cl 53.92, N 7.09.
Gef. » 20.93, » 1.65, » 54.08, » 7.16.

Anhydrodichloral-thioharnstoff (1 g) mit Phosphorpentachlorid (1.2 g = 2 Mol.) und einigen Tropfen Phosphoroxychlorid versetzt, reagiert heftig und wird flüssig, erstarrt aber nicht in der Kälte. Wird dies Chlorid mit Wasser angerührt, so wird die Masse allmählich fest. Das Produkt ist leicht löslich, außer in Wasser und Ligroin. Aus Eisessig mit Wasser gefällt, schmilzt es bei 79–80°. Es hat die Zusammensetzung des ursprünglich erwarteten Dichloral-thioharnstoffs, $\text{CS}[\text{NH} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CCl}_3]_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.

0.1155 g Sbst.: 0.0673 g CO₂, 0.0138 g H₂O. — 0.1485 g Sbst.: 0.3328 g AgCl. — 0.1151 g Sbst.: 6.9 ccm N (18°, 771.4 mm).

C₅H₆O₂N₂Cl₆S + 1/2H₂O (380). Ber. C 15.78, H 1.84, N 7.36, Cl 56.05.
Gef. » 15.89, » 1.84, » 6.99, » 55.43.

A n h a n g.

Chloral-bornylurethan, CCl₃.CH(OH).NH.CO.O.C₁₀H₁₇, durch Kondensation von Bornylurethan mit überschüssigem (1 1/2 Mol.) Chloral auf dem Wasserbad dargestellt und aus Benzol krystallisiert, ist ein weißes Krystallpulver. Es schmilzt bei 187° unter Gasentwicklung.

0.1656 g Sbst.: 0.2752 g CO₂, 0.0896 g H₂O, 0.0508 g Cl.

C₁₃H₂₀O₂NCl₃ (344.5). Ber. C 45.28, H 5.81, Cl 30.91.

Gef. » 45.32, » 6.01, » 30.68.

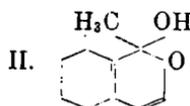
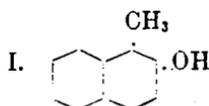
Kiel, Chemisches Institut der Universität.

175. K. Fries: Autoxydation des 1-Methyl-2-naphthols.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg.]

(Eingegangen am 26. März 1914.)

1-Methyl-2-naphthol¹⁾, das in einer lose verkorkten Flasche 8 Jahre im Dunkeln gestanden hatte, zeigte sich äußerlich eigenartig verändert. Neben den feinen Nadeln der unveränderten Verbindung waren derbe prismatische Krystalle angeschossen, und die ganze Masse hatte eine klebrige Beschaffenheit angenommen. Durch ihre Unlöslichkeit in verdünntem wäßrigen Alkali ließen sich die derben Krystalle von den übrigen trennen. Sie erwiesen sich als reines 1.2-Methyl-naphthochinol (II)²⁾.



Der aus der alkalischen Lösung mit Salzsäure fällbare Teil bestand zur Hauptsache aus Methyl-naphthol, das man durch Ausziehen mit siedendem Benzin, in dem es sich ziemlich leicht löst, von einem bräunlichen, verharzten Produkt scheiden konnte.

¹⁾ Fries und Hübner, B. 39, 435 [1906].

²⁾ Ebenda, 445.