

Berichte bestätigt Hugo Bauer <sup>1)</sup> die Zuverlässigkeit unserer Methode, wenn man dieselbe, wie er richtig betont, entsprechend ausführt. Die Methode Michaelis-Röhmer ist so einfach, daß ich dieselbe nicht in einer besondern Abhandlung beschrieben, sondern nur in einer Anmerkung mitgeteilt habe <sup>2)</sup>, in der Ansicht, daß für jeden Chemiker die Einzelheiten der Ausführung selbstverständlich seien. In der Tat hat Hugo Bauer, der die Methode etwas ausführlicher wiedergibt, fast genau so operiert wie ich und mein Schüler.

möchte noch hinzufügen, daß man statt eines Glasschliffes (den ich für sehr zweckmäßig halte) auch einen Stopfen verwenden kann, wenn man die Vorsicht beobachtet, das Kühlrohr mehrere Zentimeter weit durch den Stopfen hindurchzuschieben.

### 103. Ossian Aschan: Neues über Aldehydammoniak und Chloral-ammoniak.

(Eingegangen am 1. Mai 1915.)

Seit der Entdeckung des Aldehydammoniaks von Liebig <sup>3)</sup> liegen über den Verlauf der Reaktion zwischen Ammoniak und Acetaldehyd nur wenige Untersuchungen vor. Die Auffassung über die Konstitution des Aldehydammoniaks gemäß der Formel  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$ , wozu besonders R. Schiff <sup>4)</sup> beigetragen hat, wird dauernd in den Lehrbüchern angegeben, und auch das ursprüngliche, auf Einleiten von gasförmigem Ammoniak in die ätherische Lösung des Aldehyds beruhende Verfahren ist nicht verbessert worden, obwohl sich das erhaltene Produkt nicht längere Zeit aufbewahren läßt, sondern gewöhnlich in kurzer Zeit unter Gelb- bis Braunfärbung zersetzt wird. Der Schmelzpunkt des Aldehydammoniaks soll nach den Handbüchern zwischen 70–80° liegen, eine Angabe, die nur für das Rohprodukt zutrifft.

Wenn wir einige weniger bemerkenswerte Publikationen übergehen <sup>5)</sup>, beschränken sich die neueren Arbeiten über Aldehydammoniak

<sup>1)</sup> B. 48, 507 [1915].      <sup>2)</sup> B. 30, 2829 [1897].

<sup>3)</sup> Der Körper wurde zuerst von Döbereiner beobachtet, aber erst von Liebig untersucht (A. 14, 133 [1835]; 22, 273 [1837]).

<sup>4)</sup> B. 10, 165 [1877].

<sup>5)</sup> Diese betreffen einige weniger gut charakterisierte Zersetzungsprodukte, wie Hydracetamid, Oxy-trialdin, Oxy-pentaldin usw. (Beilstein, 3. Aufl., I, S. 918).

auf eine Reihe von Publikationen von Delépine<sup>1)</sup>. Nach ihm wäre der Körper als Hydrat,  $(C_2H_5N)_3 + 3H_2O$ , des trimolekularen Äthyliden-imins, von der Konstitution eines symmetrischen Trimethyl-hexahydro-triazins (I.), eines Tri-imino-Derivates des Paraldehyds (II) aufzufassen:



Wenn diese Auffassung richtig ist, so wären zwei geometrisch isomere Formen von Aldehydammoniak zu erwarten. Die vorliegende Arbeit wurde ursprünglich vorgenommen, um das supponierte Isomere darzustellen. Da dies nicht gelang, wohl aber einige neue Beobachtungen gemacht wurden, die die Kenntnis des Aldehydammoniaks erheblich und in interessanter Weise erweiterten, so wurde die Untersuchung noch auf andere Repräsentanten der aliphatischen Aldehydammoniake, zunächst auf das Chloral, übertragen.

### 1. Aldehyd-ammoniak.

Bezüglich der Darstellung dieses Körpers führte zunächst die Beobachtung, daß er sich aus heißem Wasser umkrystallisieren läßt, zu einer neuen Methode für seine Bereitung, die einfach auf Vermischen des Aldehyds mit konzentrierter wäßriger Ammoniaklösung beruht. Sowohl die dabei direkt erhaltene, wie die aus Wasser umkrystallisierte Substanz schmolz erheblich höher (95—97°), als bisher beobachtet worden war (70—80°).

Ferner wurden Bestimmungen des Molgewichts mit diesem neuen, ganz reinen Material, dessen Analyse auf die einfachste Formel  $C_2H_7ON$  hinwies, ausgeführt. Wegen der beim Siedepunkt in allen Lösungsmitteln eintretenden Abgabe von Ammoniak wurde reiner Acetaldehyd, für den die bisher unbekannte »molare Erhöhung« zu 11.8 ermittelt wurde, als Lösungsmittel angewandt. Dabei wurde indes nur das auf die Formel  $C_2H_7ON$  berechnete halbe Molgewicht erhalten.

Bei der kryoskopischen Bestimmung des Molgewichts in Wasserlösung erhielten wir bei sofortiger Bestimmung eine Zahl, die auf ein Dihydrat der Formel  $C_2H_7ON_2 + 2H_2O$  annähernd stimmt. Erfolgt aber eine Neubestimmung, nachdem die Lösung 20 Stunden oder länger gestanden hat, so resultiert eine Zahl, welche der bimolekularen Form  $(C_2H_7NO)_2$  entspricht. Ähnliche Zahlen hat

<sup>1)</sup> C. r. 125, 952 [1897]; 128, 105 [1899]. Bl. [3] 19, 15 [1898]; 21, 58 [1899]. A. ch. [7] 16, 106 [1899].

auch Delépine<sup>1)</sup> früher erhalten, jedoch in anderer Weise interpretiert.

In dem frisch aufgelösten Aldehydammoniak haben wir es daher sicher mit einem Gebilde zu tun, das aus drei Molen des einfachsten Körpers  $C_2H_7NO$ , unter Ausschluß von mehr oder weniger Hydratwasser, entstanden ist. Darin bin ich mit Hrn. Delépine einig. Dagegen bin ich nicht mit seiner weiteren Annahme einverstanden, daß in dem Aldehydammoniak der heterocyclische Triäthylidenimin-Ring vorhanden ist, daß es also ein Trihydrat des eingangs erwähnten Körpers I. darstellt. Aus mehreren Molgewichtsbestimmungen geht nämlich hervor, daß die trimolekulare Verbindung, welche in der frisch bereiteten wäßrigen Lösung enthalten ist, in die bimolekulare Modifikation des Aldehydammoniaks allmählich zerfällt, nach der Gleichung:



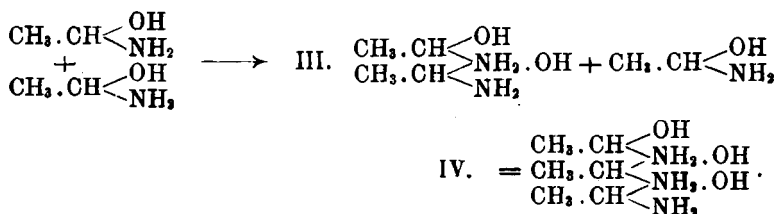
Im Hinblick auf die Beständigkeit des mit dem von Delépine angenommenen sechsgliedrigen Trimethylenimin-Ringes ähnlichen Heterocyclus in der Cyanursäure, ist es meiner Ansicht nach ziemlich unwahrscheinlich, daß dieser Ring schon beim Verweilen des Körpers in kalter, verdünnter, wäßriger Lösung, und zudem noch in der alkalisch reagierenden Lösung, die obige Aufspaltung zu der bimolekularen Modifikation,  $(C_2H_7NO)_2$ , erleiden könnte. Auch die momentan eintretende Spaltung der trimolekularen gewöhnlichen Modifikation,  $(C_2H_7NO)_3$ , des Aldehydammoniaks durch verdünnte Säuren, sowie in analoger Weise auch schon beim Kochen der Lösung in Essigester, Äther usw., sprechen entschieden gegen ein wenn auch völlig hydriertes, symmetrisches Triazinssystem in dem Körper. Daß die einzelnen Reste  $C_2H_7NO$  mittels der Stickstoffatome zusammenhängen, darauf weist schon sowohl die leichte Spaltbarkeit durch Säuren hin, sowie die Vorgänge bei einigen Synthesen, wie bei der Bildung von Alanin, von Dihydropyridin-Verbindungen nach Hantzsch usw.

Ich stelle mir daher vor, daß aus dem wohl immer zunächst auftretenden, aber nicht isolierbaren einfachen Aldehydammoniak<sup>2)</sup> die beiden folgenden Körper III. und IV., das bimolekulare, nur in Lösung existierende Aldehydammoniak, sowie das gewöhnliche, trimolekulare Aldehydammoniak vom Schmp. 95–97° gebildet werden, und zwar durch Anlagerung des Hydroxyls des einen Mole-

<sup>1)</sup> Vergl. Bl. [3] 19, 15 [1898].

<sup>2)</sup> Wenn dieses existenzfähig ist, dürfte es flüssig sein, wie das isomere Oxyäthylamin,  $HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ .

küls an das Stickstoffatom des andern, in gleicher Weise wie die Ammoniumhydroxyde aus den Aminen entstehen:



Das Vorkommen der Ammoniumgruppe, ein- und zweimal im Moleküle, mit ihrem für die Hydrolyse gerade nötigen Hydratwasser erklärt, warum die fraglichen bi- und trimolekularen Gebilde so überaus leicht in Einzelmoleküle zerfallen können.

## 2. Wasserfreies Aldehyd-ammoniak.

Als Delépine<sup>1)</sup> Aldehydammoniak einige Tage über Schwefelsäure im Exsiccator stehen ließ, erhielt er einen neuen Körper in Form glänzender, kubischer Krystalle vom Schmp. 85°. Er stellte seine Zusammensetzung zu  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3$  fest und legte ihm den Namen Äthylidenimin, sowie die schon angeführte Formel I eines 2.4.6-Trimethyl-1.3.5-triazins bei. Meinen Beobachtungen nach stellt die bei der Bildung des Körpers auftretende Erscheinung keine Verwitterung unter Krystallwasserabgabe in gewöhnlichem Sinne dar. Die weißen Krystalle des Aldehydammoniaks werden nicht trübe und der um 3 Mole Wasser ärmere Körper setzt sich in Form stark glänzender Krystalle auf die ersteren, ganz getrennt von ihnen, an, so daß man sie abschälen kann. Offenbar findet hier eine unter gleichzeitigem Sublimieren geschehende chemische Reaktion statt.

Um sicher festzustellen, was meines Wissens bisher nicht gemacht wurde, ob der angewandte Körper, wenn er mit Wasser behandelt wird, schon bei gewöhnlicher Temperatur in das gewöhnliche Aldehydammoniak,  $\text{C}_6\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_3$ , zurückverwandelt wird, wurde seine Lösung in Chloroform mit genau der berechneten Menge Wasser versetzt. Dabei fiel Aldehydammoniak (Schmp. 95—96°) sofort aus.

Die kryoskopische Molgewichtsbestimmung in Wasser fiel unter diesen Umständen in der Weise aus, daß sich sofort 3 Mole Wasser zunächst an den Körper  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3$  anlagerten. Nachher ergab die Schmelzpunktserniedrigung denselben Wert für die Molgröße,

<sup>1)</sup> Bl. [3] 19, 15 [1898].

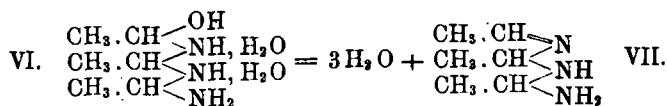
wie die oben erwähnte direkte Bestimmung beim gewöhnlichen Aldehydammoniak. Etwa 24 Stunden später war ferner der Wert wie im vorigen Falle um  $\frac{1}{3}$  vermindert worden und man hatte wieder das dimolekulare Aldehydammoniak,  $(C_2H_7NO)_2$ , in der Lösung.

In reinem Benzol wurden auf kryoskopischem Wege Werte für das Molgewicht erhalten, die zwischen 153 und 164 variierten und mit den früheren von Delépine (146—167) nahe übereinstimmten.

Ebullioskopische Versuche in Äther ergaben eine Erniedrigung des ursprünglichen Siedepunkts, ein Zeichen, daß Zersetzung stattfindet. Bei der Anwendung des noch niedriger siedenden Acetaldehyds als Lösungsmittel wurden ebenfalls niedrige Zahlen erhalten, die kein sicheres Urteil über den molekularen Zustand des Körpers zuließen.

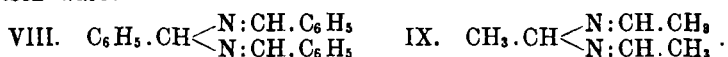
Ebenso auffallend wie die hieraus hervorgehende leichte Zerlegung des angeblichen Sechsrings war der negative Ausfall einiger Versuche, das Aldehydammoniak durch Erhitzen von Paraldehyd mit wäßrigem Ammoniak auf 120—130° bzw. alkoholischem Ammoniak 150° im Rohr darzustellen. Sonst tauschen ja sechsgliedrige heterocyclische Kerne ihren Sauerstoff leicht gegen die NH-Gruppe aus. Tatsächlich sind auch die von Delépine für die Ringformel des wasserfreien Körpers hervorgebrachten Gründe meiner Ansicht nach wenig überzeugend. Die einzige einwandfreie Molgewichtsbestimmung ist die kryoskopische in Benzol. Aus sechs Bestimmungen von Delépine und vier damit gut übereinstimmenden von uns geht als Mittel die Zahl 158 hervor, die viel näher mit der für die vierfache Bruttoformel  $(C_2H_5N)_4$  berechneten Zahl 172 übereinstimmt als mit dem von Delépine bevorzugten dreifachen Molekulargewicht  $(C_2H_5N)_3$  von 129. Der einzige sonst vorgebrachte Grund für letztere Formel ist die Existenz des eigentümlich zusammengesetzten Pikrates,  $C_6H_{15}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH + C_6H_6O$ , die kaum entscheidend ist.

Unter allen Umständen halte ich eine offene Struktur VII. für wahrscheinlicher, die sich der oben für das Aldehydammoniak vorgeschlagenen VI. eng anschließt:



Die Formel zeigt mit der des Hydrobenzamid (VIII.) viel Ähnlichkeit. Wird nämlich, unter Beteiligung der  $NH_2$ -Gruppe, 1 Mol

Ammoniak aus der Verbindung VII. abgespalten, so tritt ein Körper IX. hervor, der als aliphatisches Analogon des Hydrobenzamids aufzufassen wäre:



Ein Körper dieser Zusammensetzung scheint in dem zuerst von Schiff<sup>1)</sup> aus Aldehydammoniak dargestellten, anscheinend nicht besonders gut charakterisierten Hydracetamid,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2$ , vorhanden zu sein. Ob letzteres mit Hydrobenzamid analog gebaut ist, ist nicht festgestellt. Man dürfte jedoch annehmen können, daß der Körper (IX.) darstellbar ist, und damit würde eine der Schranken beseitigt sein, welche die Fettaldehyde von den Benzaldehyden bezüglich ihrer Ammoniakderivate bisher trennten.

### 3. Dioxy-triäthyliden-diimin, ein Nebenprodukt bei der Aldehydammoniak-Darstellung.

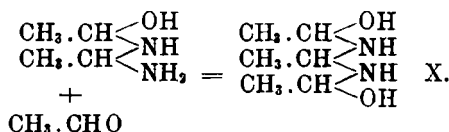
Wenn Aldehydammoniak nach der älteren Methode in Ätherlösung dargestellt wird, bleibt in dem von jenem abgegossenen Äther ein leicht löslicher Körper,  $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_2$ , in nicht unerheblicher Menge zurück, der daraus in breiten, stark seidenglänzenden, gegen  $70\text{--}80^\circ$  dissoziierenden Nadeln vom Schmp.  $45\text{--}47^\circ$  krystallisiert. Ich möchte ihn als Dioxy-triäthyliden-diimin bezeichnen. So schön die Krystalle, frisch bereitet, erscheinen, ebenso ephemere ist das Dasein des Körpers, der schon nach etwa 12 Stunden zum Teil zersetzt ist, und zwar u. a. unter Bildung von Aldehydammoniak. Mit Säuren tritt eine Zersetzung unter Entwicklung von Aldehyddämpfen momentan ein. Offenbar ist der neue Körper derjenige, der bei der üblichen Darstellungsweise das rohe Aldehydammoniak verunreinigt und seine schnelle Zersetzung herbeiführt.

Die Molegewichtsbestimmung ergab nur kryoskopisch in Benzol brauchbare Zahlen, die am besten mit der einfachsten Zusammensetzung des Körpers  $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_2$  übereinstimmten. Unter Anwendung von Wasser als Lösungsmittel erhielt man mit der Zeit immer kleinere Werte, die auf eine relativ schnell verlaufende Dissoziation hinweisen. Bei der ebullioskopischen Bestimmung in Äther ließ sich überhaupt keine Erhöhung des Siedepunkts nachweisen.

Im Hinblick auf die große Zersetzlichkeit des neuen Körpers, sogar in Äther- und Wasserlösung bei gewöhnlicher Temperatur, ist eine ringförmige Struktur des Kerns ausgeschlossen. Unter Beachtung der Bildung von Aldehydammoniak beim Zerfall im trocknen Zu-

<sup>1)</sup> A. Spl. VI, 1 [1868]; vergl. Strecker, ebendasselbst S. 225.

stande, käme ihm am wahrscheinlichsten die Formel des Monohydrats eines Kondensationsproduktes (X.), dessen Entstehung aus bimolekularem Aldehydammoniak und Aldehyd nach folgender Gleichung zustande kommen könnte:



Es würde in dem Falle in interessanter Weise eine Vorstufe zur Bildung des dem Hydrobenzamid (VIII.) entsprechenden wahren Hydracetamids (vergl. oben IX.) darstellen, in das es bei geeigneter Wasserabspaltung vielleicht verwandelbar wäre. Ob letzteres unter den beim längeren Stehen des Dioxy-triäthylen-düimins auftretenden basischen und in Gegenwart von Säuren beständigen Zersetzungsprodukten (s. den experimentellen Teil) vorhanden ist, ist noch nicht ermittelt worden.

#### 4. Einwirkung von Ammoniak auf Chloral.

Die obigen neuen Beobachtungen über die Einwirkung von Ammoniak auf Aldehyd ließen den Wunsch hervortreten, das sehr geeignete Chloral in der gleichen Richtung zu untersuchen, um eventuell neues Material für die Konstitutionsfrage der Aldehydammoniake zu schaffen.

Chloralammoniak,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2\text{NO}$ , zuerst von Studeler<sup>1)</sup> erwähnt, wurde von Personne<sup>2)</sup> durch Einwirkung von trockenem Ammoniak auf kleine Mengen abgekühlten Chlorals erhalten. Erst R. Schiff<sup>3)</sup> lehrte den Körper in beliebigen Mengen durch Einwirkung von Ammoniakgas auf in Chloroform aufgelöstes Chloral darzustellen. Das Chloralammoniak, dem er die Formel  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{NH}_2 \end{array}$  beilegte, kristallisiert aus Chloroform in bei 62–64° schmelzenden Nadeln, die in kaltem Wasser fast unlöslich, in heißem zersetzlich sind. Delépine<sup>4)</sup> untersuchte dann später den Körper und erhielt kryoskopisch in Benzol die Zahlen 297, 310, 336, im Mittel 311, während 328.6 für die doppelte Formel  $\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}_2\text{O}_2\text{N}_2$  berechnet ist. In Äthylenbromid erhielt er etwas größere Zahlen (358–411), in Eisessig viel kleinere (165.5–161). Man dürfte nicht fehlgehen, wenn man dem Chloralammoniak von Schiff die obige doppelte Formel beilegt.

<sup>1)</sup> A. 106, 253 [1858].

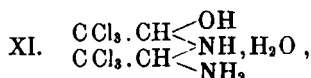
<sup>2)</sup> C. r. 71, 1871; A. 157, 114 [1871].

<sup>3)</sup> B. 10, 165 [1877].

<sup>4)</sup> Bl. [3] 19, 172 [1898].

Bei der Wiederholung der älteren Versuche gelang es nur nach dem Verfahren von Schiff ein reines Präparat von der Zusammensetzung  $C_4H_8Cl_6O_2N_2$  zu erhalten, das jedoch den höheren Schmp.  $72-74^\circ$  zeigte. Beim Übergießen mit Wasser löste es sich in der Kälte langsam, offenbar unter Zersetzung auf, da die Lösung nachher ziemlich stark nach Ammoniak riecht. Der Körper von Schiff entsteht ferner auch aus Chloralhydrat in festen Krusten, wenn man es in absolutem Äther auflöst und trocknes Ammoniak einleitet, sowie die Lösung verdunstet. Dagegen scheint ein anderer Körper zu entstehen, der für sich bei  $64-67^\circ$ , aber im Gemisch mit dem Schiff'schen Präparat allmählich bei  $60-68^\circ$  schmilzt, wenn man 25-proz. wäßrige Ammoniaklösung zu stark gekühltem wasserfreien Chloral tröpfelt. Als Chloralhydrat und wäßrige Ammoniaklösung ähnlich zusammengebracht wurden, konnte ein bei  $62-63^\circ$  schmelzender Körper erhalten werden, der bisher nicht näher untersucht worden ist.

Die kryoskopische Molgewichtsbestimmung in Benzol ergab für die Schiff'sche Verbindung, wie wir sie aus Chloralhydrat und trockenem Ammoniak in Ätherlösung bereiteten, zwischen 256 und 350 liegende Zahlen, im Mittel 299, also Werte, die mit dem für die Formel  $C_4H_8Cl_6O_2N_2$  berechneten Molekulargewicht 328.6 sowie dem Mittel der Bestimmungen von Delépine (311) leidlich übereinstimmen. Demnach hätten wir es hier mit einem Hydrat des Oxy-amino-bis-trichloräthyliden-imins:



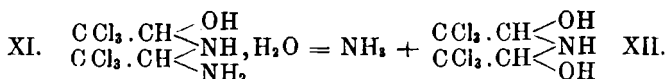
d. h. mit dem Hydrat derjenigen bimolekularen Form des Chloral-ammoniaks zu tun, die bei dem unsubstituierten Aldehydammoniak nur in wäßriger Lösung beständig ist (vergl. Formel III. oben). Im vorliegenden Falle erhöhen wohl die negativen  $\text{CCl}_3$ -Gruppen die Existenzfähigkeit der einfacheren Form.

#### 5. Dioxy-bis-trichloräthyliden-imin.

Wenn das in der angegebenen Weise dargestellte Schiff'sche Chloraldehydammoniak, das bimolekular ist, einige Tage im evakuierten Exsiccator über Calciumchlorid gehalten wird, geht es unter Ammoniakabgabe in eine neue Verbindung vom Schmp.  $51-53^\circ$  über, die die Zusammensetzung  $C_4H_8Cl_6O_2N$  zeigt. Ich lege ihr die obige Bezeichnung zu. Als Mittel von vier kryoskopischen Molgewichtsbestimmungen wurde die Zahl 293 statt der berechneten 311.8 gefunden. In Wasser wurde ein dreimal kleinerer Wert erhalten. Der Endwert einer Reihe ebullioskopischer Bestimmungen war 285 und



näherte sich also dem erstgenannten Wert in Benzol. Da der Körper zudem durch Einwirkung von trockenem Ammoniak auf die Lösung des Körpers in Benzol in das Chloralhydrat von Schiff (XI.) zurückverwandelt wird, so gebe ich ihm die aus der folgenden Gleichung hervorgehende Formel (XII.):



Nach mehrwöchentlichem Aufbewahren wird das Trioxy-bis-trichloräthyliden-imin im geschlossenen Gefäß zähe, es hat dann offenbar eine tieferegreifende Umwandlung erlitten.

Die Bildung der beiden nahe verwandten, aus Chloral erhaltenen Körper (XI.) und (XII.) stützen ganz entschieden unsere eingangs diskutierte Konstitution für die Ammoniakderivate des Acetaldehyds. Die Existenz jener wohlcharakterisierten und in ihrem chemischen Verhalten den letztgenannten so ähnlichen Körper, die Chloralammoniak sprechen entschieden gegen die von Delépine vertretene Annahme über die Existenz eines Triazinringes in dem gewöhnlichen Aldehydammoniak bezw. seinem dehydratisierten Abkömmling  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3$ . Die Frage, warum das Chloral nicht mit Ammoniak zu den analogen, für das Zustandekommen des trimolekularen Komplexes nötigen Molekelbildungen,  $(\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2\text{NO})_3$  bezw.  $(\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2\text{N})_3$ , zusammentritt, läßt sich bisher nicht in zufriedenstellender Weise beantworten.

Dem als Dioxy-bis-trichloräthyliden-imin bezeichneten Körper,  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CCl}_3$ , kommt ein spezielles Interesse aus dem Grunde zu, da er dem von F. Francis<sup>1)</sup> als sehr unbeständiges Zwischenprodukt bei der Hydrobenzamid-Darstellung isolierten »Benzaldehydammoniak«,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , analog zusammengesetzt ist. Ersteres bildet also einen Übergang zwischen dem aliphatischen und aromatischen Vertreter der Aldehydammoniak. Die beiden Körperklassen treten dadurch als viel näher verwandt hervor, als man bisher anzunehmen geneigt war. Interessant ist ferner, daß der aliphatische Vertreter beständiger ist als der aromatische, wohl wegen der stärker negativen Natur der Gruppe  $\cdot\text{CCl}_3$ .

Zur Verallgemeinerung der beobachteten Tatsachen und Prüfung der theoretischen Erwägungen sind weitere Untersuchungen über die Aldehydammoniak in unserem Laboratorium im Gange.

<sup>1</sup> B. 42, 2216 [1909].

### Experimenteller Teil.

(Mitarbeitet von Hrn. Y. Vaskio.)

#### 1. Versuche mit Acetaldehyd.

Darstellung des Aldehyd-ammoniaks. Zu 100 Gew.-Tln. eines mit Eis-Kochsalz-Mischung gekühlten Acetaldehyds (des unter 25° übergehenden Anteils einer technischen Ware) werden 200 ccm konzentriertes wäßriges Ammoniak des Handels (1 ccm enthielt 0.201 g NH<sub>3</sub>) unter Umrühren vorsichtig zugesetzt. Die Mischung bleibt nach Zusatz von etwas Äther und Umschütteln, um die Krystallbildung zu beschleunigen, etwa 2 Stunden bei gewöhnlicher Wärme und, nach Bildung von Krystallen, 20—24 Stunden im Eisschrank stehen. Die reichlich ausgeschiedenen, schön weißen Krystalle schmolzen bei 96—98°. Ausbeute etwa 56% der theoretischen Menge. Nach 2 Wochen schmolz die im verschlossenen Gefäß aufbewahrte Substanz wieder bei 95—97°, nach zwei Monaten war sie noch kaum gelb gefärbt. Die über Kalk getrockneten nicht gelbgefärbten Krystalle gaben die Zahlen:

0.1940 g Subst.: 0.2784 g CO<sub>2</sub>, 0.2002 g H<sub>2</sub>O. — 0.9710 g Subst. enthielten nach Kjeldahl eine NH<sub>3</sub>-Menge, die 15.7 ccm *n*-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> neutralisierte.

C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>NO. Ber. C 39.34, H 11.48, N 22.95.

Gef. > 39.14, > 11.46, > 22.63.

Molgewichtsbestimmung. In Schwefelkohlenstoff ist Aldehydammoniak fast gar nicht, in kaltem Wasser leicht löslich, in Alkohol zerfließlich. Essigester, Aceton, Benzol und Xylol lösen es in der Wärme etwas auf, beim Kochen entwickelt sich reichlich Ammoniak. Trotz der Dissoziation lösen sich etwa 5 Tle. Aldehydammoniak in 35 Tln. kochenden Essigesters und werden beim Erkalten, wieder in gelblichen Krystallen abgeschieden (Schmp. 94—96°). Am besten krystallisiert man es durch Lösen von 5 Tln. in 3 Tln. heißen Wassers und Abkühlen um. Die erhaltene Substanz vom Schmp. 95—99° ist völlig weiß und jahrelang haltbar.

1. Bei der ebullioskopischen Bestimmung des Molgewichts wurde gefunden, daß Alkohol, Essigester und Aceton den Siedepunkt wegen Ammoniakabspaltung sogar erniedrigten. Da diese Erscheinung in reinem Aldehyd eigentlich ausgeschlossen sein mußte, so wurde letzterer als Lösungsmittel angewandt und zunächst die Konstante *k* dafür unter Anwendung von *l*-Borneol (Reihe I) sowie Benzophenon (Reihe II) zu 11.8 bestimmt:

	Reihe I (angew. 19 g Aldehyd)			
C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	0.179 g	0.347 g	0.578 g	0.754 g
$\delta$	0.07°	0.135°	0.240°	0.315°
<i>k</i>	11.44	11.38	12.15	12.22

	Reihe II (angew. 19.52 g Aldehyd)		
C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> O	0.498 g	0.935 g	1.314 g
$\delta$	0.17°	0.31°	0.44°
<i>k</i>	11.99	11.66	11.76

## Molgewichtsbestimmung (angewandt 18.5 g Aldehyd)

Substanz	$\delta$	M
0.170 g	0.30°	36.5
0.334 »	0.64°	33.7
0.460 »	0.92°	32.2
0.633 »	1.32°	30.9

Als Resultat war also die Hälfte des für die Formel  $C_2H_7NO$  berechneten Molgewichts erhalten, d. h. eine Dissoziation war auch hier eingetreten.

2. Zur kryoskopischen Molgewichtsbestimmung eignete sich, wegen der Schwerlöslichkeit des Aldehydammoniaks in anderen sonst geeigneten Lösungsmitteln bzw. der Zersetzung durch Eisessig, nur Wasser. Angewandt in beiden Reihen 15 g Wasser:

Erste Reihe.					Zweite Reihe.				
Nr.	Substanz	Proz.-Gehalt	$\delta$	M	Nr.	Substanz	Proz.-Gehalt	$\delta$	M
1	0.093 g	0.62	0.070°	164.8	1	0.130 g	0.87	0.100°	161.2
2	0.305 »	2.03	0.235°	161.0	2	0.305 »	2.03	0.255°	148.3
3	0.612 »	4.08	0.455°	166.9	3	0.541 »	4.54	0.410°	163.6
3a	0.612 »	4.08	0.585°	129.7	3a	0.541 »	4.54	0.540°	124.2
3b	0.612 »	4.08	0.610°	124.4					
3c	0.612 »	4.08	0.590°	126.6					

Die Versuche 3a, 3b und 3c der ersten Reihe wurden mit derselben Lösung wie in 3 ausgeführt, nur führten wir die Bestimmungen 1, 2 und 3 sofort, 3a nach 20 Stunden, 3b nach 27 Stunden, 3c nach 42 Stunden aus. In der zweiten Reihe sind 1, 2 und 3 sofort, 3a 40 Stunden später ausgeführt worden.

Die beiden Reihen von Bestimmungen verlaufen einander parallel, weshalb sie bindende Schlüsse zulassen. Die Versuche 1, 2 und 3 der beiden Reihen führen im Mittel zum Werte 164.2, was mit den früheren Bestimmungen von Delépine übereinstimmt, der 162.4, 165.9, 164.2 und 163.7, im Mittel 164.0 erhielt. Als letzterer seine Lösungen 24 Stunden stehen ließ, erhielt er die Zahlen 91.6 und 119.4, von denen nur letztere mit den unserigen, die zwischen 124.2 und 129.7 variierten, übereinstimmen.

Für die monomolekulare Form des Aldehydammoniaks,  $CH_2 \cdot CH(OH) \cdot NH_2$ , berechnet sich  $M = 61$ , für die dimolekulare Form,  $C_4H_{14}N_2O_2$ ,  $M = 122$ , für wasserfreies Äthyliden-imin Delépinés,  $(CH_2 \cdot CH : NH)_2$ ,  $M = 129$ . Für trimolekulares Aldehydammoniak,  $C_6H_{21}N_3O_3$ , ist  $M = 183$  berechnet.

Das wasserfreie Triäthyliden-imin kommt, wie ersichtlich, nicht in Betracht, weil die Substanz nicht als  $(C_2H_5N)_3$ , sondern als  $(C_2H_7NO)_3$  abgewogen und in Rechnung gebracht wurde. Hätte

nämlich dieses trimolekulare Aldehydammoniak beim Auflösen in Wasser 3 Mole Wasser abgegeben, so kämen diese mit dem übrigen Lösungswasser bei den Versuchen zum Vorschein, und die restierende Substanz ( $C_6H_{15}N_3$ ) würde mit einem anderen Gewicht als die abgewogene Menge an dem Resultat beteiligt gewesen sein. Die danach umgerechneten Zahlen z. B. der ersten Reihe würden statt dem für  $C_6H_{15}N_3$  berechneten Molgewicht 129 folgende Werte ergeben:

Nr.	Substanz	Lösungswasser	$\delta$	M
1	0.065 g	15.028 g	0.070°	114.9
2	0.215 »	15.090 »	0.235°	112.7
3	0.431 »	15.181 »	0.455°	115.1
3a	0.431 •	15.181 »	0.585°	93.2
3b	0.431 »	15.181 •	0.610°	86.6
3c	0.431 »	15.181 »	0.590°	89.9

Weder die Zahlen der Versuche 1–3, noch die der mit 3a–3c bezeichneten stimmen also mit dieser Annahme überein. Die drei ersten nähern sich allerdings der Zahl 129, jedoch geben die geringen Versuchsfehler, die in den verschiedenen Bestimmungen nur mit 3–4 Einheiten auftreten, keinen Anlaß zu der Annahme, daß die fehlenden 13–15 Einheiten zufällig gewesen sein sollten. Ferner weist der im theoretischen Teil erwähnte Versuch, wonach die in Chloroform aufgelöste, wasserfreie Substanz  $C_6H_{15}N_3$  sofort mit Wasser zu dem Hydrat  $C_6H_{15}N_3O_3$  zusammentritt, auf die Unwahrscheinlichkeit der Annahme hin, daß das trimolekulare Aldehydammoniak in der Wasserlösung ohne Hydratwasser auftreten würde. Abgesehen von letzteren Tatsachen ist es aber bemerkenswert, daß die erhaltenen Molgewichte in Wasserlösung durchgehend um einen gewissen Betrag von den berechneten abweichen, was vielleicht auf elektrolytische Dissoziation zurückzuführen ist. Versuche zur Erklärung dieses Verhaltens sind bereits in unserem Laboratorium im Gange.

Das wasserfreie Aldehyd-ammoniak, durch Stehenlassen des gewöhnlichen im Vakuum über Schwefelsäure erhalten, bildet, wie sein Entdecker Delépine angegeben hat, stark glänzende, kubische Krystalle vom Schmp. 85°.

Die kryoskopische Molgewichtsbestimmung in Wasser ergab folgende Zahlen (angewandte Wassermenge 15 g):

Nr.	Substanz ( $C_6H_{15}N_3$ )	$\delta$	M
1	0.152 g	0.155°	101.9
2	0.302 »	0.340°	110.2
3	0.477 »	0.525°	112.6
3a	0.477 »	0.645°	91.7

Versuch 3a ist derselbe wie 3, die Bestimmung erfolgte aber 24 Stunden später.

Da ein Versuch, die Chloroformlösung des wasserfreien Aldehydammoniaks mit 3 Molen Wasser zu versetzen, die sofortige Bildung des Aldehydammoniaks (gefundenen Schmp. 95—96°) bewirkte, so darf man den Schluß aussprechen, daß derselbe Vorgang beim Auflösen in Wasser stattfindet. Werden die Zahlen der obigen Reihe in dieser Hinsicht umgerechnet, so werden folgende Werte für das Molgewicht erhalten:

Nr.	Aldehyd-ammoniak ( $C_2H_5N_3O_2$ )	Lösungswasser (statt 15 g)	$\delta$	M
1	$183/129 \times 0.152 = 0.216$ g	14.9 g	$0.185^\circ$	145.5
2	$183/129 \times 0.302 = 0.428$ »	14.9 »	$0.340^\circ$	156.3
3	$183/129 \times 0.477 = 0.667$ »	14.8 »	$0.525^\circ$	162.0
3a	$183/129 \times 0.477 = 0.667$ »	14.8 »	$0.645^\circ$	131.8

Die Zahlen sind mit den früheren für Aldehydammoniak ausgeführten Bestimmungen nahe übereinstimmend. Die sofort bestimmten Werte reichen nämlich wieder bis 162. Nach 24 Stunden sinkt der Wert erheblich, und man hat anscheinend wieder das bimolekulare Aldehyd-ammoniak in Lösung.

Die kryoskopischen Bestimmungen in Benzol (angewandte Benzolmenge 14.6 g) stimmten mit den Zahlen (146—167) von Delépine überein:

Nr.	Substanz	$\delta$	M
1	0.091 g	$0.19^\circ$	164.0
2	0.156 »	$0.35^\circ$	152.6
3	0.260 »	$0.575^\circ$	154.9

Ebullioskopische Versuche. Beim Auflösen von 0.223 g Substanz in 17.8 g Aceton war der Siedepunkt noch nach zwei Stunden  $0.25^\circ$  niedriger als der von reinem Aceton. Äther verhielt sich ähnlich. Daher wurde wieder reiner Acetaldehyd ( $k = 11.8$ , s. o.), und zwar in einer Menge von 26.6 g zu den folgenden Bestimmungen angewandt, die auch diesmal eine weitgehende Dissoziation anzeigten:

Nr.	Substanz	$\delta$	M
1	0.160 g	$0.30^\circ$	36.2
2	0.223 »	$0.47^\circ$	33.2
3	0.416 »	$0.85^\circ$	33.2

Versuch zur Darstellung von Alanin. Da Aldehydammoniak, das Rohmaterial für die Alanindarstellung, nach Obigem durch Zusammenmischen der Komponenten in wäßriger Lösung entsteht, so wurde folgender Versuch angestellt, um Alanin aus in wäßriger Lösung dargestelltem Aldehydammoniak zu bereiten, was auch gelang.

25 g Aldehyd wurden in 48 ccn stark gekühlter, konzentrierter Ammoniakflüssigkeit eingetröpfelt und die Lösung nach etwa 2-stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur, wobei viel Aldehydammoniak auskristallisierte, mit

54 g gepulvertem Kaliumcyanid versetzt, worauf man 200 ccm konzentrierter Salzsäure (1.19) unter Köhlen mit Eis und Kochsalz in kleinen Portionen zumischte. Nach Stehen über Nacht bei Zimmerwärme wurde das abgeschiedene Kaliumchlorid bezw. der Salmiak abfiltriert und die Lösung etwa zur Hälfte auf dem Wasserbade eingedampft, stehen gelassen und die Salze wieder an der Pumpe entfernt. Das nunmehr auf ein kleines Volumen eingegangene Filtrat wurde nach dem Erkalten mit wenig Alkohol versetzt, die Fällung wieder abgenutscht und mit Alkohol gewaschen. Das mit Wasser verdünnte Filtrat wurde mit frisch gefälltem und gut ausgewaschenem Bleihydroxyd gekocht, bis kein Ammoniakgeruch mehr zu bemerken war, das Filtrat wurde mit Schwefelwasserstoff entbleit und das Filtrat eingedunstet. Auf Zusatz von Alkohol wurde das Alanin krystallinisch ausgefällt und aus dem Filtrat mit Äther eine weitere Menge abgeschieden. Erhalten 8.0 g Alanin oder 15.8% der theoretischen Menge. Das Verfahren dürfte noch verbesserungsfähig sein.

Dioxy-triäthyliden-diimin (Formel X). Folgendes Darstellungsverfahren ist nach mehreren Versuchen empfehlenswert.

In reinem, frisch destilliertem, unter 25° siedendem Acetaldehyd, der mit der 4-fachen Menge absoluten Äthers verdünnt und mit Eis gekühlt ist, wird trocknes Ammoniak bis zum bleibenden Geruch eingeleitet, das gebildete Aldehydammoniak wird abfiltriert und das Filtrat in einem Abzug unter Aufblasen von trockner Luft schnell verdampft. Den krystallinischen Rest behandelt man unter fleißigem Umrühren mit der gleichen Äthermenge wie die ursprüngliche, und die Lösung wird von etwas Ungelöstem abfiltriert. Nach erneutem, raschem Verdampfen wird die Ätherlösung von der kleinen Menge zuerst abgeschiedener, etwas unreiner Krystalle abgegossen und schließlich auch der eingedampfte letzte Rest der Ätherlösung von den inzwischen in reichlicher Menge abgeschiedenen neuen Krystallen, die noch einmal in gleicher Weise umkrystallisiert werden, geschieden. Die Ausbeute beträgt rund 20% des angewandten Aldehyds. Für eine gute Ausbeute ist schnelles Arbeiten und Innehalten einer möglichst niedrigen Temperatur bestimmend.

Dioxy-triäthyliden-diimin bildet schön glänzende, weiße Blätter, die bei 45—47° schmelzen und sich gegen 70—80° unter Gasentwicklung zersetzen. Der Körper ist in Wasser, Äther, Chloroform, Alkohol, Essigester, Benzol leicht löslich, in Ligroin unlöslich. Bei Zimmerwärme verdampfen die Krystalle schnell.

0.2211 g Sbst.: 0.3534 g CO<sub>2</sub>, 0.2146 g H<sub>2</sub>O. — 0.2921 g Sbst.: 0.4651 g CO<sub>2</sub>, 0.2853 g H<sub>2</sub>O. — 0.1734 g Sbst.: 0.2741 g CO<sub>2</sub>, 0.1638 g H<sub>2</sub>O. — 0.1818 g Sbst.: 0.2741 g CO<sub>2</sub>, 0.1752 g H<sub>2</sub>O. — 0.2118 g Sbst.: 30.5 ccm N (18°, 763 mm).



Ber. C 43.34,

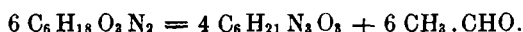
H 19.90,

N 16.87.

Gef. » 43.59, 43.43, 43.17, 43.13, » 10.86, 10.93, 10.44, 10.71, » 16.96.

Beim mehrtägigen Stehen der Ätherlösung des Körpers krystallisiert Aldehydammoniak aus, das für sich sowie nach Mischen mit fertigem Aldehydammoniak bei 95—96° schmilzt. Beim Titrieren mit

Schwefelsäure wurde aus dem zum Neutralisieren verbrauchten Ammoniak eine Stickstoffmenge von 22.51 % statt 22.95 % erhalten. Die Bildung des Aldehydammoniaks findet also statt nach der Gleichung:



Ein Versuch, Aldehydammoniak durch Einleiten von Ammoniak in die ätherische Lösung des Dioxy-triäthyliden-diimins zu erhalten, ergab erst am zweiten Tage eine Abscheidung von jenem, also kaum schneller, als sich Aldehydammoniak sonst unter Abgabe von Ammoniak aus einem Teil des in Äther gelösten neuen Körpers sowie Addition an andere Moleküle bildet.

Im geschlossenen Gefäß aufbewahrt, fängt Dioxy-triäthyliden-imin bald an, sich unter Gelbfärbung zu zersetzen. Der gelbe Anteil war, nach etwa 14 Tagen darauf geprüft, in Äther nicht mehr löslich, das übrige löste sich und blieb nach Verdunsten des Äthers als wasserlösliches Öl zurück, das Amingeruch zeigte und sich in Säuren anscheinend ohne Zersetzung löste. Es scheidet sich mit konzentrierter Natronlauge aus der Lösung wieder ab.

Molekulargewichtsbestimmungen. Beim Auslösen von 0.227 g des Dioxy-triäthyliden-imins in 17 g Äther wurde keine Erhöhung des Siedepunktes beobachtet. Eine weitgehende Dissoziation ist also vorhanden. Die kryoskopische Bestimmung in Benzol ergab in zwei Reihen Folgendes:

Reihe 1 (angewandt 14.1 g Benzol).			Reihe 2 (angew. 14.29 g Benzol).		
Substanz	$\delta$	M	Substanz	$\delta$	M
0.143 g	0.27°	186.9	0.187 g	0.355°	184.2
0.268 »	0.51°	186.5	0.297 »	0.550°	180.4
0.311 »	0.61°	180.8	0.401 »	0.725°	193.4

Berechnet für  $\text{C}_6 \text{ H}_{18} \text{ O}_3 \text{ N}_2$  M = 166. Auch hier stimmen die erhaltenen Zahlen nur annähernd mit den berechneten, doch besteht kein Zweifel über das Vorliegen eines Körpers mit jenem Molekulargewicht.

In Wasserlösung (angewandt 15 g Lösungswasser) ergaben sich kryoskopisch folgende Zahlen:

Nr.	Substanzmenge	$\delta$	M
1	0.152 g	0.135°	142.3
2	0.238 »	0.240°	123.0
2a (nach 12 Std.)	0.238 »	0.300°	98.3

Es findet also eine relativ schnelle Dissoziation, wahrscheinlich in bimolekulares Aldehydammoniak sowie Aldehyd, auch hier statt.

## 2. Versuche mit Chloral.

Darstellung von Chloral-ammoniak aus Chloral-hydrat. Die nach R. Schiff<sup>1)</sup> (Einleiten von Ammoniak in die Chloroformlösung von wasserfreiem Chloral) bereitete Verbindung bildet feine, körnige Krystalle ohne Ammoniakgeruch, die fast ohne Sintern bei 72—74° schmelzen und in Äther leicht löslich sind. Beim Verrühren mit kaltem Wasser tritt der Geruch nach Ammoniak sofort auf. Der Körper löst sich allmählich in genügend kaltem Wasser wohl unter Dissoziation vollständig auf.

Dieselbe Verbindung erhält man, wenn man trocknes Chloral-hydrat in etwa der 5-fachen Menge absoluten Äthers auflöst und überschüssiges trocknes Ammoniak in die mit Eis und Kochsalz abgekühlte Lösung einleitet. Beim freiwilligen Verdunsten des Äthers bleiben an den Wänden des Gefäßes feste und harte Krusten, die nach dem Streichen auf Ton, nach einigem Sintern von 69° an, bei 69—72° schmelzen. Sie sind in Äther sehr leicht, in Benzol leicht löslich. Mit kaltem Wasser verrührt, zeigt die Lösung alsbald Ammoniakgeruch und der Körper löst sich allmählich auf. Das Gemenge mit Chloralammoniak, nach Schiff bereitet, schmilzt bei 68—72°, beide Substanzen sind daher identisch.

0.3576 g Sbst.: 0.9308 g AgCl. — 0.4578 g Sbst. (nach Dumas): 33.4 ccm N (21°, 741 mm).

$C_2H_4Cl_3ON$ . Ber. Cl 64.73, N 8.51.  
Gef. » 64.40, » 8.26.

Die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Benzol (angewandt 14.4 g des Lösungsmittels) ergab im Mittel 299, was mit dem Mittelwert einiger Bestimmungen von Delépine leidlich übereinstimmt.

Substanz	$\delta$	M
0.256	0.34°	256
0.388	0.455°	290
0.638	0.62°	350

Da die theoretische Zahl für die dimolekulare Formel,  $C_4H_8Cl_6O_2N_2$ , 328.8 beträgt, so tritt auch hier eine abnorme Erniedrigung des Molekulargewichts wieder auf.

Dioxy-bis-trichloräthyliden-imin. Wie im theoretischen Teil erwähnt, geht das dimolekulare Chloralammoniak beim Verweilen im evakuierten  $CaCl_2$ -Exsiccator während einiger Tage unter Ammoniakabgabe in eine neue Verbindung vom Schmp. 51—53° über, die in

<sup>1)</sup> B. 10, 165 [1877].



Benzol und Wasser viel leichter löslich ist als das Chloralammoniak. Sie erhielt den obigen Namen.

0.1589 g Sbst.: 0.4370 g AgCl. — 0.2152 g Sbst.: 0.5940 g AgCl. —  
0.2775 g Sbst.: 11.4 ccm N (19°, 756 mm). — 0.3667 g Sbst.: 15.0 ccm N  
(19°, 752 mm).

$C_4H_5Cl_6O_3N$ . Ber. Cl 68.27, N 4.49.  
Gef. » 68.03, 68.28, » 4.78, 4.78.

Kryoskopische Molgewichtsbestimmung in Benzol (angewandte Menge desselben 14.4 g):

Nr.	Substanzmenge	$\delta$	M
1	0.180 g	0.23°	266
2	0.276 »	0.33°	284
3	0.380 »	0.41°	315.6
3a (nach 24 Stunden)	0.380 g	0.42°	308

Eine Dissoziation fand offenbar nicht statt. Das Mittel der vier Bestimmungen beträgt 293, während sich für die aus der Analyse hervorgegangene Formel 311.8 berechnet.

In Wasser wurden (unter Anwendung von 15 g Lösungswasser) folgende Zahlen kryoskopisch erhalten:

Substanz	$\delta$	M
0.162 g	0.19°	105
0.237 »	0.29°	101

Hier ist offenbar eine Dissoziation in 3 Moleküle (vielleicht in 2 Mole Chloral und 1 Mol Ammoniak) eingetreten.

Die ebullioskopische Bestimmung in wasserfreiem Äther (angewandt 15.3 g) zeigte, daß eine wenn auch nicht so weitgehende Dissoziation eingetreten war:

Substanz	$\delta$	M
0.113 g	0.08°	195
0.336 »	0.22°	211
0.567 »	0.34°	285

Nach etwa einem Monat hatte sich das im geschlossenen Gefäß aufbewahrte Dioxy-bis-trichloräthyliden-imin verändert und war klebrig geworden. Mit wenig Wasser angerührt, ließ es einen festen Körper zurück, der nach dem Trocknen bei 67—68° glatt schmolz und dessen wäßrige Lösung nicht nach Ammoniak roch und auch nicht alkalisch reagierte. Hier liegt offenbar ein neuer Körper vor, da er mit dem Chloralammoniak (Schmp. 72—74°) gemengt, bei 55—65° allmählich erweichende Schmelzproben ergab, jedoch soll dies nochmals geprüft werden. Als das Dioxy-bis-trichloräthyliden-imin in gekühlter Benzol-

lösung mit Ammoniak behandelt wurde, ließ die Lösung beim Verdunsten einen bei 65—68° schmelzenden, krystallinischen Rückstand zurück, der mit Chloralammoniak keine Depression des Schmelzpunktes hervorrief. Darin wurden statt des für letzteren berechneten Chlorgehalts von 64.70% Chlor in einer Menge von 64.69% gefunden.

#### 104. E. Wedekind: Über die Oxydation des $\delta$ -Oxy-santonins zur Santononsäure.

[Studien in der Santoninreihe; 13. Mitteilung<sup>1)</sup>]

(Eingegangen am 3. Mai 1915.)

Vor längerer Zeit<sup>2)</sup> beschrieb ich in Gemeinschaft mit A. Koch das Iso-Artemisin ( $\delta$ -Oxy-santonin), welches aus Monochlor-santonin durch Erhitzen mit Natriumacetat oder alkoholischem Kali dargestellt wird, und sowohl vom natürlichen Artemisin<sup>3)</sup> als auch von den auf physiologischem Wege entstehenden beiden Oxy-santoninen (den sogenannten Santogeninen<sup>4)</sup>) verschieden ist. In dem  $\delta$ -Oxy-santonin,  $C_{15}H_{18}O_4$ , hat die Ketogruppe unverändert ihren Charakter bewahrt; ebenso ist der Lactonring erhalten geblieben. Schwierigkeiten bereitete dagegen der Nachweis der Hydroxylgruppe mit den üblichen Hilfsmitteln, eine Eigentümlichkeit, die das künstliche Oxy-santonin mit dem natürlichen Artemisin teilt. Neuerdings ließ sich das Hydroxyl durch das Verhalten gegen konzentrierte Salzsäure erkennen, worüber später in einer besonderen Mitteilung berichtet werden soll.

Gegenstand dieser Notiz ist das Verhalten des  $\delta$ -Oxy-santonins gegen Oxydationsmittel, insbesondere gegen Ozon. Als Ketonalkohol müßte das Iso-artemisin hierbei ein Diketon liefern, welches sich zum stufenweisen Abbau der Santonin-Molekel eignen sollte. Versuche nach dieser Richtung wurden schon früher vergeblich angestellt; als diese neuerdings wieder aufgenommen wurden, zeigte sich,

<sup>1)</sup> Die beiden letzten Mitteilungen s. A. 397, 246 ff. [1913] und B. 47, 2483 [1914].

<sup>2)</sup> B. 38, 1845 ff. [1905].

<sup>3)</sup> Als Nebenprodukt bei der Santonin-Darstellung von Merck isoliert, untersucht von Bertolo, Horst, sowie von Freund und Mai, vergl. u. a. B. 34, 3717 [1901] und Ch. Z. 1902, 203.

<sup>4)</sup> Santogenine ( $\alpha$  bzw.  $\beta$ ) bilden sich bei Santonin-Genuß im Organismus von Hunden bzw. Kaninchen; vergl. H. 20, 538 ff. [1897] und G. 27, II, 87 ff. [1897].