

Die eingeschlagene Methode ist dieselbe, die v. Kostanecki, Tambor und Levi¹⁾ angegeben haben. Sie besteht darin, im Flavanon ein Wasserstoffatom in α -Stellung durch Brom zu ersetzen und aus dem gebildeten Bromproduct den Bromwasserstoff durch Alkalien abzuspalten.

Zu $\frac{1}{2}$ g Flavanon werden, unter Schütteln, 0.35 g Brom (2 Atome) in Schwefelkohlenstofflösung, allmählich zugegeben. Der nach dem Verdunsten der Lösung zurückbleibende, röthlich gefärbte Rückstand wird durch Abpressen auf Thon rein weiss erhalten. Das α -Brom-naphtoflavanon löst sich leicht in Alkohol. Es fällt aus diesem Lösungsmittel in weissen, häufig zu blumenkohlähnlichen Gebilden gruppirten Krystallen, die bei 134° schmelzen.

$C_{19}H_{13}O_2Br$. Ber. Br 22.66. Gef. Br 22.87.

Die Bromwasserstoffabspaltung gelingt ohne Mühe in der folgenden Weise: Man fügt zu der heissen, alkoholischen Lösung bis zur beginnenden Trübung 40-proc. Kalilauge, wobei ein Farbumschlag nach Gelbroth stattfindet. Beim Erkalten scheidet sich das Naphtoflavan in schönen Krystallen ab, die denselben Schmelzpunkt (154—156°) besitzen, wie das von v. Kostanecki synthetisirte Naphtoflavan. Aus verdünntem Alkohol wird es, je nach der Geschwindigkeit des Auskrystallisirens, in schönen, schimmernden Blättchen oder in langen Nadeln erhalten. Die Krystalle sind in vollständig reinem Zustand weiss. Sie färben sich beim Betupfen mit concentrirter Schwefelsäure kaum wahrnehmbar blassgelb und gehen rasch, farblos und mit intensiv grüner Fluorescenz in Lösung.

$C_{19}H_{12}O_2$. Ber. C 83.82, H 4.49.
Gef. » 83.76, » 4.70.

Bern, Universitätslaboratorium.

256. L. Rügheimer: Ueber die Einwirkung primärer Amine auf Aldehyde.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 20. April 1906.)

Bei Gelegenheit von Untersuchungen, auf welche an dieser Stelle nicht eingegangen werden soll, war ich vor die Aufgabe gestellt, in eine Diaminoverbindung zwei Nitrogruppen einzuführen. Der gewöhnliche Weg des Durchgangs durch die Diacetamidodinitroverbindung versagte in diesem Falle wegen der Schwierigkeit der Wiederabspaltung eines der beiden eingeführten Acetylreste. Da auch andere be-

¹⁾ Diese Berichte 32, 326 [1899].

kannte Wege nicht zu dem gewünschten Ziel führten, so suchte ich nach Derivaten von Aminen, welche eine leichte Regenerirung der letzteren gestatteten und gleichzeitig einen genügenden Schutz der Aminogruppe gegen ein Angegriffenwerden durch die Salpetersäure bei der Nitrirung gewährleisteten. Dabei fand ich, dass die aus Chloral und aromatischen Aminbasen entstehenden Körper der Form $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{NH} \cdot \text{R})_2$, deren erste Repräsentanten von Wallach¹⁾ entdeckt sind, genügend Beständigkeit besitzen, um nitriert werden zu können. Benutzt wurde für die Versuche das Trichloräthyliden-*p*-ditolamin, $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)_2$ ²⁾. Trägt man diesen Körper allmählich, unter zeitweiliger Kühlung mit Eis, in wasserfreie (nicht rauchende) Salpetersäure ein, die man mit dem doppelten Volumen Eisessig verdünnt hat, so geht er langsam in Lösung. Wird hierauf die braunroth gefärbte Flüssigkeit in Wasser eingegossen, so spaltet sich alsbald Chloral ab, und es fällt nichts aus. Uebersättigt man jedoch nach kurzer Zeit mit kohlensaurem Natrium, so scheidet sich *m*-Nitro-*p*-toluidin ab. Die Ausbeute ist so gut wie quantitativ.

Während somit die Abkömmlinge des Chlorals der Form $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{NH} \cdot \text{R})_2$ trotz ihrer ziemlich leichten Spaltbarkeit durch verdünnte Säuren die Nitrirung ohne weitergehende Einwirkung der Salpetersäure gestatten, ist es bei denjenigen der Form $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{R}$ ³⁾ nicht mehr der Fall. Die Versuche wurden mit den unten zu beschreibenden Chloraladditionsproducten von α - und β -Naphtylamin, $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7$, ausgeführt. Trotz vielfacher Abänderung der Versuchsbedingungen gelang es nicht, Farbstoffbildung zu vermeiden.

Diese Untersuchung führte zu einem weiteren Ausbau eines Gebietes, das zuletzt von Eibner (a. a. O.) bearbeitet worden ist, die Einwirkung des Chlorals auf aromatische Amine betreffend⁴⁾, und weiter zu Ueberlegungen über das Verhalten der Aldehyde zu Aminen im allgemeinen, auf welche hier näher eingegangen werden soll.

Untersuchungen über die Einwirkung primärer Amine auf Aldehyde sind von einer grossen Reihe von Forschern für die verschiedensten Zwecke ausgeführt; die Literatur über den Gegenstand ist eine so umfassende, dass es nicht angängig sein würde, an dieser Stelle näher auf dieselbe einzugehen. Ein Gesichtspunkt, von welchem aus der Verlauf allgemeiner zu übersehen wäre, ist nicht aufgestellt. Es

¹⁾ Wallach, Ann. d. Chem. 173, 274.

²⁾ Wallach, Ann. d. Chem. 173, 278; Eibner, Ann. d. Chem. 302, 364.

³⁾ Eibner, Ann. d. Chem. 302, 359.

⁴⁾ s. a. Gärtner, Ann. d. Chem. 332, 226; 336, 229.

soll im Nachfolgenden versucht werden, einen solchen für die ersten Phasen jener Einwirkung zu gewinnen.

Ertheilt man dem Aldehyd die Formel A.CO_H, dem Amin die Formel B.NH₂, so ist jedenfalls das erste Product der Reaction ein Körper der Formel



Ist die Haftfestigkeit der Hydroxylgruppe unter den obwaltenden Umständen gering genug, so wird Wasser abgespalten, und es entsteht ein Körper der Formel II:



Ist dieselbe etwas grösser, so ist die Möglichkeit vorhanden, dass noch ein zweiter Aminrest an die Stelle der Hydroxylgruppe in I tritt (III), eine Reaction, die mit steigender Haftfestigkeit des Hydroxyls immer weniger leicht eintreten wird.

Dass aus den Körpern der Form I sich Körper der Form III thatsächlich bilden können, wird durch eine Reihe von Reactionen gestützt. So, um einige Beispiele zu erwähnen, erhielt Henry¹⁾ aus dem Additionsproduct von Benzylamin an Formaldehyd, H.CH(OH).NH.CH₂.C₆H₅, durch Einwirkung von Benzylamin den Körper H.CH(NH.CH₂.C₆H₅)₂. Bei der Einwirkung aromatischer Aminbasen auf Chloral sind die Producte der Form III die am leichtesten erhältlichen; in denjenigen der zunächst entstehenden Form I hat die Haftfestigkeit des Hydroxyls eine gewisse Grösse erreicht, wie aus der Isolirbarkeit solcher Körper hervorgeht²⁾; sie liefern nach Eibner leicht Körper der Form III.

Auf die eigenartigen Uebergänge eines Theils der Körper der Form II in Polymere und das Verhalten jener und der Form III im übrigen werde hier nicht eingegangen.

Die weitere Umwandlung, welche die durch Zusammentritt von Amin und Aldehyd zunächst entstehenden Producte erleiden, tritt nach dem Obigen mehr oder minder leicht, je nach der Haftfestigkeit der Hydroxylgruppe, ein. Selbstverständlich wird aber, gleichgültig welche Einflüsse im übrigen für deren Grösse maassgebend sind, das Bestehenbleiben und damit die Möglichkeit der Isolirung jener Körper der Form I von den äusseren Umständen abhängen, unter welchen die Reaction ausgeführt wird. Es werden Lösungsmittel, Concentration, die Natur der neben dem Reactionsproduct vorhandenen Körper und vor allem, wie das Verhalten jener Producte zeigt, die Temperatur dafür

¹⁾ Henry, diese Berichte 28, Ref. 851 [1895].

²⁾ Eibner, Ann. d. Chem. 302, 359; s. a. unten.

in Betracht kommen. Es wird weiter von den obwaltenden Umständen abhängen, ob die Haftfestigkeit der Hydroxylgruppe bereits gross genug ist für die Bildung von Körpern der Form III, oder ob hauptsächlich solche der Form II entstehen. Neuere Untersuchungen der sogenannten Schiff'schen Basen haben gezeigt, dass je nach den Versuchsbedingungen bei der Einwirkung aromatischer Amine auf die niederen Aldehyde der Fettreihe hauptsächlich oder so gut wie ausschliesslich Producte der Form II oder III entstehen¹⁾. Bei der Einwirkung aromatischer Monamine auf Chloral sind, wie bereits erwähnt, von Wallach (a. a. O.) Körper der Form III erhalten worden; später hat unter anderen Versuchsbedingungen Eibner (a. a. O.) einige der Form I darstellen können; einige weitere dieser Art werden unten beschrieben. Dass aber auch hier unter Umständen Körper der Form II erhalten werden, geht aus der Bildung der Trichloräthyliden-anthranilsäure, $C_6H_4(N:CH.CCl_3).COOH$, aus Chloral und Anthranilsäure nach Niementowski und Orzechowski²⁾ hervor.

Wenden wir uns nun zur Erörterung des Einflusses der Natur der das Molekül der Körper der Form I constituirenden Gruppen, also von A und B auf die Haftfestigkeit der Hydroxylgruppe, da im übrigen alle Körper der Klasse gleich zusammengesetzt sind. Es handle sich zunächst um den Einfluss von B, sodass also, um denjenigen von A constant zu erhalten, die Betrachtungen auf das Verhalten von Körpern zu stützen sind, die je aus einem und demselben Aldehyd bei der Einwirkung verschiedener Amine entstehen.

Benzaldehyd wirkt auf Anilin unter Bildung von Benzyliden-anilin³⁾, $C_6H_5.CH:N.C_6H_5$; das Zwischenproduct, $C_6H_5.CH(OH).NH.C_6H_5$, ist sehr unbeständig. Dagegen sind Producte der Form I aus Benzaldehyd und Anilinen, die negative Substituenten enthalten, mehrfach isolirt worden, so von Hantzsch und Kraft⁴⁾ der Körper $C_6H_5.CH(OH).NH.C_6H_4.COOH$ (*m*-Amidobenzoësäure und Benzaldehyd), von v. Miller und Rohde⁵⁾ das Benzaldehyd-*p*-nitroanilin,

¹⁾ v. Miller und Plöchl, diese Berichte 25, 2020 [1892]; 27, 1296 [1894]; 29, 1462 [1896]; Lippmann und Strecker, diese Berichte 12, 74 [1879]; Tollens, diese Berichte 17, 658 [1884]; 18, 3298 [1885]; Pratesi, diese Berichte 18, Ref. 71 [1885]; Pulvermacher, diese Berichte 25, 2762 [1892]; Eberhard und Welter, diese Berichte 27, 1804 [1894]; Eibner, Ann. d. Chem. 302, 335; 328, 121; Bischoff, diese Berichte 31, 3248 [1898]; 36, 35 [1902]; Friedjung und Mosler, Monatsh. für Chem. 22, 460.

²⁾ Diese Berichte 28, 2812 [1895].

³⁾ Laurent und Gerhard, Jahresber. 1850, 488.

⁴⁾ Diese Berichte 24, 3521 [1891].

⁵⁾ Diese Berichte 25, 2053 [1892]; vergl. Dimroth und Zoeppritz, diese Beriche 35, 986 [1902].

$C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, von Hantzsch und Schwab¹⁾ das Benzaldehyd-*p*-chloranilin, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot NH \cdot C_6H_4Cl$, und das Benzaldehyd-*p*-bromanilin, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot NH \cdot C_6H_4Br$. Namentlich sei an die für diese Betrachtungen hohes Interesse besitzenden Untersuchungen von Dimroth und Zoeppritz²⁾ erinnert, dass die Salzsäure-Additionsproducte der Körper der Form I, die Salze, der intramolekularen Wasserabspaltung einen grösseren Widerstand entgegensetzen als diese selbst. Man wird zu dem Schluss geführt, dass mit steigender Negativität des Restes B die Beständigkeit der Körper der Form I zunimmt.

So erklären sich Beobachtungen von Eibner³⁾, die er beim Studium der Einwirkung aromatischer Amine auf *i*-Valeraldehyd gemacht hat. Es gelang ihm nicht, die Diphenaminverbindungen (Körper der Form III) bei Anwendung von Anilin und *p*-Chloranilin zu erhalten — es bildeten sich Körper der Form II —, dagegen wohl bei Verwendung von *p*-Nitroanilin. In diesem Falle war der Rest B negativ genug, um der Form I unter den obwaltenden Umständen genügend Beständigkeit zu geben, dass die Umwandlung in III stattfinden konnte.

Zeigt sich oben eine Zunahme der Stabilität von I beim Negativerwerden von B, so deuten in anderen Fällen die vorliegenden Untersuchungen auf eine Abnahme. Von den Aldehyden der Fettreihe, die mit Ammoniak Aldehydammoniak liefern, sind Körper der Form I mit Anilin nicht erhalten worden.

Der Formaldehyd liefert nach Henry⁴⁾ mit den starken Aminbasen der Fettreihe Körper dieser Form, dagegen liefert er sie nicht mit Anilin, wohl aber können solche nach Einhorn⁵⁾ aus Formaldehyd und Säureamiden, also bei Vorhandensein eines stark negativen Restes B erhalten werden. Ist man berechtigt, aus dem Umstand, dass Körper der Form I mit Anilinen nicht erhalten worden sind, zu folgern, dass sie eine geringere Beständigkeit besitzen als die Körper aus jenen Aldehyden und stärkeren Ammoniakbasen — was fraglich sein kann, da man nicht weiss, ob die geeigneten Versuchsbedingungen einge-

¹⁾ Hantzsch und Schwab, diese Berichte 34, 830 [1901].

²⁾ Dimroth und Zoeppritz, diese Berichte 35, 984 [1902].

³⁾ Eibner, Ann. d. Chem. 328, 129.

⁴⁾ Henry, diese Berichte 28, Ref. 851 [1895]. — Untersuchungen von Henry (Chem. Centralblatt 1903, I, 439) machen es wahrscheinlich, dass auch bei der Einwirkung von Ammoniak auf Formaldehyd in erster Phase Körper der Form I entstehen.

⁵⁾ Ann. d. Chem. 343, 207; Kalle & Co., D. R.-P. 164610 u. 164611; Chem. Centralblatt 1905, II, 1751.

halten sind —, so wird man zu dem Schlusse geführt, dass die Grösse der Haftfestigkeit der Hydroxylgruppe bei allmählicher Abschwächung der basischen Natur des betheiligten Amins, resp. der positiven Natur von B, ein Minimum durchläuft.

Um diesen Schluss zu prüfen, wird man sein Augenmerk auf Körper der Form I richten müssen, die beständig genug sind, um leichter einen Vergleich der Haftfestigkeit des Hydroxyls unter verschiedenen Umständen zuzulassen. Nun hat Eibner¹⁾ aus Chloral und Anilin resp. *p*-Toluidin die Körper $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, resp. $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ erhalten, den ersten nur in Form eines Oels, den zweiten jedoch krystallinisch. Er sagt in Betreff des Anilinderivates u. a.: »Nach achttägigem Stehen über Schwefelsäure krystallisirt das Oel allmählich . . . Die Exsiccatorglocke war mit Chloraldämpfen angefüllt. Die aus Aether umkrystallisirte Masse schmolz bei 107.5° [das ist der Schmelzpunkt der Diphenaminverbindung $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$]. In Betreff des *p*-Toluidinderivates sagt er: »Hieraus erhält man den schon von Wallach dargestellten Körper« [den Diphenaminkörper $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)_2$] . . »Beim Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure. Nach einigen Tagen tritt Rothfärbung ein, die Glocke ist mit Chloraldämpfen erfüllt.« Dagegen ist das gleichfalls von Eibner dargestellte Additionsproduct von Chloral und *p*-Nitroanilin, $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$, viel beständiger, »es hält sich im Exsiccator über Chlorcalcium monatelang unverändert«. War der obige Schluss richtig, so war die Möglichkeit vorhanden, ebenso wie hier durch einen negativen Substituenten durch genügende Einführung positiver in die Phenylgruppe eine merkbare Erhöhung der Haftfestigkeit des Hydroxyls zu bewirken, während im anderen Falle, wenn mit der Abschwächung des negativen Charakters eine ständige Abnahme jener Haftfestigkeit verbunden sein würde, man wenig beständige und entsprechend schwer darstellbare Körper zu erwarten hatte.

Nun hat Hr. A. Soergel auf meine Veranlassung der Form I entsprechende Körper aus Chloral und aromatischen Diaminen dargestellt. Sie sind leicht zu erhalten. Hr. Soergel hat gefunden, dass dieselben, wenn sie nur vollständig rein sind, 3–4 Wochen im Exsiccator im Dunkeln unverändert haltbar sind: aber mehr, die aus *o*-Diaminen dargestellten Körper, wie das aus *o*-Phenylendiamin entstehende Product $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CCl}_3$, setzen der Wasserabspaltung innerhalb des Moleküls unter Betheiligung der *o*-ständigen Amidogruppe, die man als leicht erfolgend annehmen sollte, und die zudem der sonst bei analogen

¹⁾ Eibner, Ann. d. Chem. 302, 362.

Verbindungen des Chlorals so leicht stattfindenden Diphenaminbildung entspricht, einen merklichen Widerstand entgegen.

Was nun den Einfluss der Gruppe A auf die Haftfestigkeit des Hydroxyls in Körpern der Form I betrifft, so tritt uns auch hier die Erscheinung entgegen, dass unter Umständen diese Haftfestigkeit mit dem Negativerwerden von A gesteigert wird. Aus den Untersuchungen von Dimroth und Zoeppritz¹⁾ darf man auf eine solche Steigerung bei der Einführung von Phenolhydroxylen in die Gruppe A des Körpers $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot NH \cdot C_6H_5$ schliessen. Auch spricht für die Auffassung, dass stark negative Reste A die Haftfestigkeit des Hydroxyls begünstigen, die Thatsache, dass unter der kleinen Zahl isolirter Körper der Form I sich solche finden, an deren Bildung sich Aldehyde mit stark negativem Radical und Anilinbasen — und zwar nicht negativ substituirte — betheiligt haben. So sei an die bereits oben erwähnten, von Eibner aus Chloral erhaltenen und an Producte dieser Art erinnert, die Claisen und Peltz²⁾ aus Propargylaldehyd, $CH \equiv C \cdot COH$, dargestellt haben. Ob im übrigen ähnliche Verhältnisse in Betreff des Radicals A obwalten, wie sie für B dargelegt sind? Andeutungen hierfür könnten vielleicht im Verhalten der verschiedenen Aldehyde gegen Anilin gefunden werden. Die niederen Glieder der Fettreihe können nach den Untersuchungen Eibner's mit Anilin Diphenaminverbindungen, $A \cdot CH(NH \cdot C_6H_5)_2$, liefern, bei den höheren Gliedern konnten diese Körper nicht erhalten werden; sie geben wie der Benzaldehyd Körper der Form II, resp. deren Polymere. Das Verhalten von Aldehyden mit stärker negativem Radical A ist oben erörtert. Nun ist aber nach den obigen Darlegungen für die Bildung der Diphenaminverbindungen ein gewisser Grad der Beständigkeit der ersten Einwirkungsproducte der Form I nöthig. Eibner sucht jenen Unterschied in dem Verhalten der Fettaldehyde durch die Annahme zu erklären, dass die niederen in Lösung zur Bildung von Hydraten $A \cdot CH(OH)_2$ befähigt sind; beide Anschauungen laufen auf die Annahme einer Begünstigung zur Bildung von Hydroxykörpern durch die Natur des Aldehydradicals hinaus.

Jedenfalls ist es nicht die Basicität des Gesamtmoleküls, welche die Haftfestigkeit des Hydroxyls bestimmt, etwa derart, dass sie bei stark basischer und bei schwach, resp. nicht mehr basischer Natur grösser, bei mittlerer Basicität kleiner wäre; denn sonst würde wohl z. B. das Aldehydammoniak beständiger sein müssen als das Chloralammoniak, während das Umgekehrte der Fall ist. Die specifischen Einflüsse von

¹⁾ Dimroth und Zoeppritz, diese Berichte 35, 984, 993 [1902].

²⁾ Claisen und Peltz, diese Berichte 36, 3667 [1903] und Inauguraldissert. von Peltz.

A und B machen sich direct geltend; mit anderen Worten, die Haftfestigkeit des Hydroxyls ist abhängig einerseits von der Natur des Aldehyds und andererseits von derjenigen des Amins, welche zu dem Additionsproduct zusammengetreten sind.

Ich wende mich nun zu den Resultaten, welche Hr. A. Soergel bei seiner Untersuchung der Chloraladditionsproducte einiger einbasischer und zweibasischer Amine erhalten hat.

Chloral-*o*-Phenylendiamin, $\text{CCl}_3\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}_2$.

Zur Darstellung werden verdünnte Lösungen von Chloral in trockenem Ligroin und von *o*-Phenylendiamin (am besten eine geringe Menge mehr als 1 Mol. Chloral entspricht) in trockenem Aether gemischt. Dabei ist es gleich, ob man die Lösungen rascher oder weniger rasch mischt, ob man diejenige des Diamins in die des Chlorals giebt oder umgekehrt verfährt. Dagegen ist es wichtig, dass die Ausgangsmaterialien möglichst rein sind, dass namentlich das Chloral in frisch destillirtem Zustande angewandt wird. Ist das Letztere nicht der Fall, so erhält man leicht ein schmutzigrünes Product, das nicht zu reinigen ist und binnen kurzer Zeit verschmiert. Sind die Ausgangsmaterialien rein gewesen, so scheidet sich beim freiwilligen Verdunsten des Lösungsmittels das Chloral-*o*-Phenylendiamin in Form eines feinkrystallinischen, farblosen Niederschlags ab, der nur mit Petroläther abgewaschen zu werden braucht, um rein zu sein.

0.1578 g Sbst.: 0.2187 g CO_2 , 0.0511 g H_2O . — 0.2501 g Sbst.: 0.4162 g AgCl.

$\text{C}_8\text{H}_9\text{ON}_2\text{Cl}_3$. Ber. C 37.59, H 3.52, Cl 41.66.

Gef. » 37.79, » 3.60, » 41.15.

Der Körper schmilzt bei etwa 72° . Die Verflüssigungstemperatur ist stark abhängig von der Art des Anheizens. Es gelang nicht, eine Wasserabspaltung innerhalb des Moleküls unter Bildung des Körpers $\text{CCl}_3\cdot\text{CH}(\text{NH})_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4$ zu bewirken. Das sonst in solchen Fällen so bewährte Mittel, die Körper einer höheren Temperatur auszusetzen, versagt hier, da das Chloral-*o*-Phenylendiamin, ebenso wie die analogen Gebilde, zu leicht anderweitig Zersetzung erleidet. Dies ist selbst beim Erhitzen der ätherischen Lösung der Fall. Die Versuche wurden in der Art ausgeführt, dass der Körper in trockenem Aether gelöst und diese Lösung kürzere oder längere Zeit unter Rückfluss gekocht wurde. Hierauf wurde mit etwas Ligroin versetzt und der freiwilligen Verdunstung überlassen. Die bei starkem Einengen gebildeten Ausscheidungen, die bei genügend langem Kochen einen etwas höheren Schmelzpunkt zeigten, als das Ausgangsmaterial, wurden der Analyse unterworfen. Es ergab sich ein etwas höherer Kohlenstoffgehalt, aber auch höherer Wasserstoffgehalt, während dieser bei einer Anhydrisirung innerhalb des Moleküls, sowie wenn zwei Moleküle unter Abspaltung von Wasser zusammentreten würden, hätte

abnehmen müssen. Benutzt man bei analog angestellten Versuchen höher als Aether siedende Lösungsmittel, so erweisen sich die Ausscheidungen theilweise oder auch ganz amorph und mehr oder weniger dunkel gefärbt.

Trägt man das Chloral-*o*-Phenylendiamin in auf -6° gekaltene, concentrirte, reine Schwefelsäure sehr allmählich ein, so macht sich Chloralgeruch bemerkbar, und giebt man die so erhaltene Lösung tropfenweise in eine stark gekühlte Lösung von kohlensaurem Natrium, so scheidet sich nur eine verhältnissmässig sehr geringe Menge eines gelblichen Niederschlags ab, dessen Natur nicht festgestellt wurde.

Wird eine ätherische Lösung von Essigsäureanhydrid allmählich zu einer ebensolchen von Chloral-*o*-Phenylendiamin gegeben, so entsteht Diacetyl-*o*-Phenylendiamin, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}.\text{COCH}_3)_2$.

Chloral-*p*-Phenylendiamin, $\text{CCl}_3.\text{CH}(\text{OH}).\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{NH}_2$.

Man mischt Lösungen von *p*-Phenylendiamin (0.33 g) und Chloral (0.41 g) in wenig Chloroform. Die sich erwärmende Mischung wird gekühlt und nach einiger Zeit mit so viel Ligroin versetzt, dass ein feinkrystallinischer, farbloser Niederschlag sich ausscheidet. Man filtrirt nach einigen Stunden und wäscht mit Petroläther aus.

0.1561 g Sbst.: 0.2150 g CO_2 , 0.0507 g H_2O .

$\text{C}_9\text{H}_9\text{ON}_2\text{Cl}_3$. Ber. C 37.59, H 3.52.

Gef. » 37.57, » 3.61.

Beim Erhitzen im Capillarrohr zersetzt sich der Körper von ca. 80° an unter allmählich stärker werdender Dunkelfärbung. Er ist leicht löslich in Aether und Chloroform.

Chloral-1.2.4-Toluyldiamin,
 $\text{CCl}_3.\text{CH}(\text{OH}).\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3).\text{NH}_2$.

Zur Darstellung lässt man, wie im vorhergehenden Falle, unter Benutzung ziemlich concentrirter Chloroformlösungen 1 g des Diamins auf 1.3 g Chloral einwirken. Die sich dabei erwärmende Mischung wird, nachdem man für Kühlung gesorgt hat, mit Ligroin versetzt, bis eine geringe ölige Ausscheidung eintritt, die man durch Zusatz von wenig Chloroform wieder löst. Reibt man sodann unter Kühlung mit dem Glasstab an den Gefässwänden, so scheidet sich das Product feinkrystallinisch ab. Man filtrirt und wäscht mit Petroläther.

0.1424 g Sbst.: 0.2095 g CO_2 , 0.0560 g H_2O .

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{ON}_2\text{Cl}_3$ Ber. C 40.09, H 4.08.

Gef. » 40.15, » 4.37.

Die Schmelztemperatur des Körpers, die je nach der Art des Anheizens etwas verschieden gefunden wird, liegt bei etwa 86° .

Chloral-1.3.4-Toluyldiamin,
 $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{NH}_2$.

Es gelingt gleichfalls leicht, dieses Chloralderivat vom 1.3.4-Toluyldiamin, welches orthoständige Amidgruppen besitzt, zu erhalten, wenn man ebenso verfährt, wie bei der Darstellung des isomeren Körpers. Bei diesem Diamin konnte Hr. Soergel auch zu dem Dichloral-Additionsproduct gelangen.

Das Monochloral-1.3.4-Toluyldiamin schmilzt bei 67—68°, löst sich leicht in Aether, Chloroform und Alkohol.

0.1728 g Sbst.: 0.2556 g CO_2 , 0.0638 g H_2O .

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{ON}_2\text{Cl}_3$. Ber. C 40.09, H 4.08.

Gef. » 40.34, » 4.10.

Chloral-1.3.4-Toluyldiamin-Quecksilberchlorid,
 $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{ON}_2\text{Cl}_3 \cdot \text{HgCl}_2$,

fällt in Form feiner, atlasglänzender Nadeln aus, wenn die ätherische Lösung jenes Körpers mit alkoholischer Sublimatlösung versetzt wird. Die Verbindung ist schwer löslich in Chloroform, fast unlöslich in Aether, unlöslich in Ligroin. Aus heissen Chloroformlösungen krystallisirt sie in feinen Nadeln. Beim Erhitzen zersetzt sie sich oberhalb ca. 120°.

0.1440 g Sbst.: 0.1050 g CO_2 , 0.0301 g H_2O .

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{ON}_2\text{Cl}_3 \cdot \text{HgCl}_2$. Ber. C 19.98, H 2.04.

Gef. » 19.89, » 2.32.

Dichloral-1.3.4-Toluyldiamin,
 $[\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH})]_2(\text{NH})_2 \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_3$.

Giebt man eine Lösung des Diamins (0.5 g) in wenig Chloroform zu einer solchen von Chloral (1.5 g) in Ligroin, so fällt sofort ein schwach rosa gefärbter, feinkrystallinischer Niederschlag aus, der nach einiger Zeit filtrirt und mit Petroläther gewaschen wird.

Der Körper schmilzt bei 56—57°; er ist leicht löslich in Chloroform und Aether.

0.1000 g Sbst.: 0.1170 g CO_2 , 0.0296 g H_2O .

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_6$. Ber. C 31.68, H 2.88.

Gef. » 31.91, » 3.29.

Chloral- α -Naphtylamin, $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7$.

10 g α -Naphtylamin werden in wenig trockenem Aether gelöst und diese Lösung allmählich unter Umschütteln zu einer solchen von 14 g Chloral in etwa 150 g trockenem Ligroin gegeben. Nach Verschliessen des Gefässes lässt man 12 Stunden im Dunkeln stehen, filtrirt hierauf den gebildeten krystallinischen Niederschlag ab und wäscht ihn mit Petroläther. Das Product ist fast rein; es schmilzt bei 91—92°. Durch Umkrystallisiren aus heissem, niedrig siedendem Ligroin erhöht sich der Schmelzpunkt auf 93—93.5°.

Der Körper krystallisirt in Nadeln und ist, wenn er in reinem Zustande im Exsiccator im Dunkeln aufbewahrt wird, sehr lange ohne jede Färbung haltbar. Er ist leicht löslich in Benzol und Aether. Beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid liefert er Acetnaphtalid.

$C_{12}H_{10}ONCl_3$. Ber. C 49.59, H 3.44.

Gef. » 49.76, » 3.60.

Chloral- β -Naphtylamin, $CCl_3 \cdot CH(OH) \cdot NH \cdot C_{10}H_7$.

Dieser Körper wird wie sein Isomeres dargestellt, nur verwendet man wegen der Schwerlöslichkeit des β -Naphtylamins in Aether in diesem Falle besser Chloroform als Lösungsmittel für die Base. Er krystallisirt aus heissem Lignoïn in Nadeln und schmilzt bei 101° . Er ist leicht löslich in Aether, schwer in Lignoïn. In reinem Zustande, trocken und im Dunkeln aufbewahrt, hält er sich wie sein Isomeres lange Zeit unverändert.

0.1863 g Sbst.: 0.3372 g CO_2 , 0.0567 g H_2O . — 0.1977 g Sbst.: 0.2948 g AgCl.

$C_{12}H_{10}ONCl_3$. Ber. C 49.59, H 3.44, Cl 36.64.

Gef. » 49.37, » 3.39, » 36.87.

Ausserdem konnte Hr. Soergel Verbindungen der bereits von Eibner dargestellten Chloral-Additionsproducte von Anilin und *p*-Toluidin mit 1 Mol. Chloralhydrat gewinnen; dagegen gelang es ihm nicht, die Existenz solcher Verbindungen auch für die vorher beschriebenen Abkömmlinge der Naphtylamine nachzuweisen.

Chloral-Anilin-Chloralhydrat,
 $CCl_3 \cdot CH(OH) \cdot NH \cdot C_6H_5 + CCl_3 \cdot CH(OH)_2$.

Versetzt man eine Lösung von Chloral in viel wasserfreiem, niedrig siedendem Lignoïn allmählich mit einer Lösung von Anilin in nicht zu viel Aether (2 Mol. Chloral auf 1 Mol. Anilin), filtrirt von einer geringen Menge entstandenen Niederschlags ab und lässt an der Luft im Dunkeln eindunsten, so erhält man nach genügend langer Zeit eine aus rosettenförmig zusammengelagerten Nadeln bestehende Krystallisation. Man filtrirt und wäscht mit Petroläther.

Der Körper zeigt nach dem Trocknen den Schmp. 56.5° , der sich auch nach dem Umkrystallisiren aus niedrig siedendem Lignoïn nicht ändert.

1. 0.2297 g Sbst.: 0.2486 g CO_2 , 0.0621 g H_2O . — 2. 0.1795 g Sbst. 0.1950 g CO_2 , 0.0444 g H_2O . — 3. 0.1544 g Sbst.: 0.1655 g CO_2 , 0.0446 g H_2O . — 4. 0.1828 g Sbst.: 0.3874 g AgCl.]

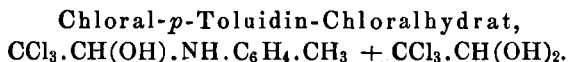
$C_{10}H_{11}O_3NCl_6$. Ber. C 29.58, H 2.71, Cl 52.43.

Gef. » 29.53, 29.63, 29.24, » 3.00, 2.75, 3.21, » 52.47.

Analyse 1 und 2 sind von dem Körper vor, Analyse 3 und 4 nach dem Umkrystallisiren aus Lignoïn ausgeführt.

Die Annahme, dass hier eine Verbindung des Chloralanilins mit Chloralhydrat vorliegt, für deren Bildung das nöthige Wasser der Luft entstammt, und nicht eine 1 Mol. Krystallwasser enthaltende Krystallisation eines Dichloralanilins, stützt sich auf die Thatsache, dass es nicht gelang, bei vollständigem Ausschluss von Wasser und Anwendung stark überschüssigen Chlorals ein Dichloralanilin zu erhalten. Dabei hinterblieb schliesslich das Wallach'sche Trichloräthyliden-diphenamin, $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$. Uebrigens entsteht das Chloral-Anilin-Chloralhydrat auch, wenn bei der obigen Art der Darstellung weniger als 2 Mol. Chloral auf 1 Mol. Anilin in Anwendung gebracht werden, nur in schlechterer Ausbeute.

Das Chloral-Anilin-Chloralhydrat nimmt schon bei mehrstündigem Stehen an der Luft eine gelbliche Farbe an, und es erfolgt dann eine immer weitergehende Zersetzung; dagegen ist es im Dunkeln und im trocknen Raume etwas länger haltbar.



Dieser Körper kann auf demselben Wege wie der entsprechende Anilinabkömmling erhalten werden und gleicht demselben in Aussehen und Verhalten. Er schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Ligroin bei $58-59.5^\circ$; die Schmelztemperatur ist etwas abhängig von der Schnelligkeit des Anheizens.

0.1252 g Sbst.: 0.1444 g CO_2 , 0.0403 g H_2O .

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{NCl}_6$. Ber. C 31.45, H 3.10.

Gef. » 31.46, » 3.57.

257. A. Bach: Einfluss der Peroxydase auf die alkoholische Gährung.

(Eingegangen am 20. April 1906.)

Die oxydirende Wirkung des Systems Peroxydase-Hydroperoxyd erstreckt sich auf eine verhältnissmässig grosse Anzahl von Verbindungen; als eine tiefgreifende ist sie aber nicht zu bezeichnen. Der Hauptsache nach beschränkt sie sich auf die Oxydation des beweglichen Wasserstoffs der Phenole¹⁾, der aromatischen Amine, sowie des der Jodwasserstoffsäure. Von den in physiologischer Hinsicht wichtigen Körpern wird Zucker, z. B., überhaupt nicht angegriffen, mindestens nicht unter den von mir bis jetzt untersuchten Verhältnissen.

¹⁾ Pyrogallol wird allerdings dabei theilweise zu Kohlensäure oxydirt.