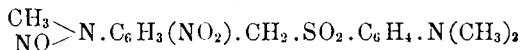


53. A. Binz: Berichtigung.

(Eingegangen am 13. Januar 1909.)

In der mit Hrn. E. Isaac veröffentlichten Arbeit¹⁾ über Rongalitsäure gaben wir für den Körper, der aus Tetramethyldiamidophenylbenzylsulfon und Nitrit entsteht, die Formel:



an. Sie wurde durch die Annahme veranlaßt, die Reaktion müsse ähnlich wie beim Tetramethyldiamidobenzophenon verlaufen, aus dem durch Nitrit eine Methylgruppe eliminiert wird²⁾. Hr. E. Fromm hat die Freundlichkeit, mich darauf aufmerksam zu machen, daß die von Isaac und mir erhaltenen analytischen Daten besser auf die Formel:



(mit willkürlicher Stellung von NO_2 und NO) stimmen:

$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{SO}_5$. Ber. C 52.04, H 5.10, N 14.27, S 8.16.

Gef. » 51.94, » 5.27, » 14.68, » 8.59.

54. F. Kaufler und E. Kunz: Über saure Haloidsalze.

(Eingegangen am 11. Januar 1909.)

Die Mitteilung des Hrn. Korczyński³⁾ »Über Addition von Chlorwasserstoff an einige organische Basen und Azoverbindungen« veranlaßt uns, bereits jetzt an dieser Stelle unsere Resultate⁴⁾ zu veröffentlichen, um statt einer unökonomischen Doppelbearbeitung des Gebietes eine zweckmäßige Arbeitsteilung herbeizuführen.

Bei dem Versuch, vollständig wasserfreies Pyridin-Hydrochlorid darzustellen, beobachteten wir die Verbindung $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$, 2HCl . Ein Analogon hierzu lag uns nur in dem Bishydrochlorid des Dimethylanilins⁵⁾ vor. Eine weitere Untersuchung schien uns insofern von Interesse, als durch die Darstellung saurer Hydrochloride und -bromide eine bisher fehlende Analogie zwischen den Halogenwasserstoffsäuren hergestellt werden konnte. Bekanntlich liefert die Fluor-

¹⁾ Diese Berichte **41**, 3381 [1908].

²⁾ E. Bischoff, diese Berichte **21**, 2452 [1888].

³⁾ Diese Berichte **41**, 4379 [1908].

⁴⁾ Vortrag vom 23. November 1908 in der Züricher Chemischen Gesellschaft.

⁵⁾ Scholl und Escales, diese Berichte **30**, 3134 [1897].

wasserstoffsäure saure Salze, z. B. KHF_2 , Anilin-*tris*-hydrofluorid ¹⁾ usw. Diese Verbindungen sind als Derivate des Difluorwasserstoffs ²⁾ H_2F_2 , bzw. des Trifluorwasserstoffs H_3F_3 aufzufassen, was ja um so wahrscheinlicher ist, als der Fluorwasserstoff in Gasform und auch in wäßriger Lösung in Doppelmolekülen vorkommt. Für den Chlorwasserstoff ist ebenfalls die Fähigkeit, sich zu polymerisieren, nachgewiesen, z. B. in Ameisensäure ³⁾, sowie in Benzol und Nitrobenzol ⁴⁾. Es war daher festzustellen, ob sich weitere Derivate der Dichlorwasserstoffsäure und der Dibromwasserstoffsäure, sowie der höheren Polymerisationsstufen darstellen lassen. Zu diesem Zwecke wurde die Einwirkung von trockenem Halogenwasserstoff auf die Basen oder entsprechende normale Salze bei Temperaturen oberhalb 0° untersucht und folgende Verbindungen isoliert:

Dimethylamin- <i>bis</i> -hydrochlorid	$[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Cl}_2\text{H}]$
Saures Tetramethyl-ammoniumchlorid	$[(\text{CH}_3)_4\text{N}][\text{Cl}_2\text{H}]$
Dimethylanilin- <i>bis</i> -hydrochlorid ²⁾	$[\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2\text{H}][\text{Cl}_2\text{H}]$
<i>m</i> -Nitro-dimethylanilin <i>bis</i> -hydrochlorid	$[\text{C}_6\text{H}_4[3]\text{NO}_2[1]\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{H}][\text{Cl}_2\text{H}]$
<i>p</i> -Nitroso-dimethylanilin- <i>bis</i> -hydrochlorid	$[\text{C}_6\text{H}_4[4]\text{NO}[1]\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{H}][\text{Cl}_2\text{H}]$
Dimethyl- <i>o</i> -toluidin- <i>bis</i> -hydrochlorid	$[\text{C}_6\text{H}_4[2]\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{H}[1]\text{CH}_3][\text{Cl}_2\text{H}]$
Diäthylanilin- <i>bis</i> -hydrochlorid	$[\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}][\text{Cl}_2\text{H}]$
<i>p</i> -Nitroso-diäthylanilin- <i>bis</i> -hydrochlorid	$[\text{C}_6\text{H}_4[4]\text{NO}[1]\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}][\text{Cl}_2\text{H}]$
Pyridin- <i>bis</i> -hydrochlorid	$[\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{H}][\text{Cl}_2\text{H}]$
Chinolin- <i>bis</i> -hydrochlorid	$[\text{C}_9\text{H}_7\text{N} \cdot \text{H}][\text{Cl}_2\text{H}]$
Tetramethyldiamino-diphenylmethan- <i>tetrakis</i> -hydrochlorid	$\left[\text{CH}_2 < \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2\text{H} \\ \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2\text{H} \end{matrix} \right][\text{Cl}_2\text{H}]_2$
Tetramethyldiamino-diphenylketon- <i>tetrakis</i> -hydrochlorid	$\left[\text{CO} < \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2\text{H} \\ \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2\text{H} \end{matrix} \right][\text{Cl}_2\text{H}]_2$
Azobenzol- <i>bis</i> -hydrochlorid	$[\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5][\text{Cl}_2\text{H}_2]$
<i>p</i> -Azotoluol- <i>bis</i> -hydrochlorid	$[\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3][\text{Cl}_2\text{H}_2]$
Diäthylamino-azobenzol- <i>bis</i> -hydrochlorid	$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5][\text{Cl}_2\text{H}_2]$
Naphthalin- <i>β</i> -azo-diäthylanilin- <i>pentakis</i> -hydrochlorid	$[\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2][5\text{HCl}]$
Pyridin- <i>bis</i> -hydrobromid	$[\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{H}][\text{Br}_2\text{H}]$
Chinolin- <i>bis</i> -hydrobromid	$[\text{C}_9\text{H}_7\text{N} \cdot \text{H}][\text{Br}_2\text{H}]$
Diäthylamino-azo-benzol- <i>pentakis</i> -hydrobromid	$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5][5\text{HBr}]$

¹⁾ Weinland und Lewkowitz, Ztschr. f. anorgan. Chem. **45**, 39 [1905].

²⁾ Vergl. Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, 2. Aufl. S. 103.

³⁾ Zaninovich-Tessarini, Ztschr. f. physik. Chem. **19**, 251 [1896].

⁴⁾ Beckmann, Ztschr. für physik. Chem. **60**, 385 [1907].

Es wurden bei gewöhnlicher Temperatur ohne Erfolg die *Bis*-hydrochloride folgender Körper darzustellen versucht:

Methylamin, Methylanilin, Anilin, Acetanilid, Monomethyl-*o*-toluidin, Diphenylamin, Tribenzylamin.

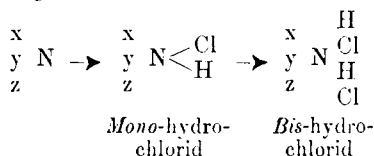
Von den Bromhydraten: Dimethylnitranilin.

Nur ein Molekül Bromwasserstoff nahm auf: Azotoluol.

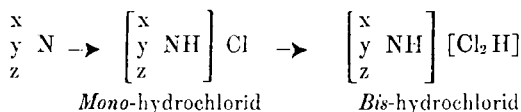
Mehr als zwei Moleküle Chlorwasserstoff nahmen auf: Trimethylamin, ferner Tetraäthylammoniumchlorid.

Aus dieser Zusammenstellung ist ersichtlich, daß die Stabilität der Dichlorhydrate wesentlich bedingt ist durch den Grad der Alkylierung; so geben nur die tertiären und quaternären Basen regelmäßig Dichloride, während bei den sekundären unter unseren Versuchsbedingungen dies nur beim Dimethylamin der Fall ist; bei dem sonst den tertiären Basen so nahestehenden Monomethyl-*o*-toluidin dagegen nicht. Bei Verbindungen mit mehreren Stickstoffatomen reagiert jedes unabhängig, wie aus dem Verhalten des Michlerschen Ketons und des entsprechenden Methankörpers ersichtlich ist. Für die von uns vertretene Auffassung, daß es sich in allen Fällen um Ammoniumsalze von Polyhalogenwasserstoffsäuren handelt, läßt sich folgender Beweis mittels der Nitrosodialkylaniline führen:

Die Formulierung nach der alten Art:



würde voraussehen lassen, daß beim Übergang von *Mono*- zu *Bis*-hydrochlorid ein analoger Valenzwechsel eintritt, wie bei der Bildung des Monohydrochlorids aus der Base, und somit wäre ein entsprechender zweiter Farbumschlag zu erwarten. Die Formulierung nach der Ammoniumtheorie hingegen:



läßt erkennen, daß beim Übergang von Monohydrochlorid in Bis-hydrochlorid einzig und allein das farblose Anion verändert wird; der Ammonium-Anteil des Moleküls, der den Farbcharakter veranlaßt, bleibt der gleiche, so daß eine Farbenveränderung nicht zu erwarten ist. Wenn man über die Hydrochloride des *p*-Nitroso-dimethylanilins und -diäthylanilins Chlorwasserstoff leitet, so wird ein Molekül absorbiert, die Masse vergrößert etwas ihr Volumen, die Farbtintensität wird etwas

schwächer, wie es eben einer Verdünnung entspricht, allein die Nuance verändert sich nicht. Der Versuch bestätigt also vollkommen die Folgerungen der Ammoniumtheorie. Ebenso wird hiermit die Annahme von Straus¹⁾ bekräftigt, daß die Bildung saurer Oxoniumchloride²⁾ auf eine Eigenschaft des Chlorwasserstoffes zurückzuführen sei.

Experimenteller Teil.

A. Hydrochloride.

Die Darstellung der Salze geschah durch Überleiten von gut getrocknetem Chlorwasserstoff über die Basen oder ihre normalen Haloidsalze. Falls Sinterung eintrat, mußte von Zeit zu Zeit mit einem Platindraht umgerührt werden. Bei einigen festen Substanzen wurde trotz feinsten Zerkleinerung und wiederholtem Schütteln die Gewichtskonstanz erst nach etwa 8 Tagen erreicht. Um gegen Irrtümer durch Feuchtigkeitsanziehung geschützt zu sein, haben wir außer der Bestimmung der Gewichtszunahme meist noch die Titration der entstandenen sauren Salze vorgenommen. Bei den schwachen Basen, wie Pyridin, Chinolin, Diäthylanilin usw., die auf Phenolphthalein nicht wirken, konnte der Halogenwasserstoff direkt mit Alkali titriert werden; bei den stärkeren aliphatischen Basen wurde der Halogenwasserstoff mit Silbernitrat unter Anwendung von Chromat als Indicator titriert; da diese Titration nur in Abwesenheit größerer Säurekonzentrationen möglich ist, wurde ein Überschuß von Natriumacetat hinzugefügt, so daß nur mehr die dem System Essigsäure-Natriumacetat entsprechende geringe und bei der Titration unwesentliche Wasserstoffionen-Konzentration vorhanden war.

Sämtliche dargestellte Bishydrohaloide sind hygroskopische Körper, die an der Luft Salzsäure abgeben.

Dimethylamin-*bis*-hydrochlorid.

Vollständig getrocknetes Dimethylamin-Hydrochlorid wurde mit trockenem Chlorwasserstoff behandelt. Das feste Hydrochlorid verflüssigte sich unter starker Erwärmung und nahm hierbei 1.06 Mol. Chlorwasserstoff auf. Bei Kühlung und durch Impfen mit einem Krystall des sauren Tetramethylammoniumchlorids erstarrte plötzlich die Masse unter heftiger Ausstoßung von Chlorwasserstoffgas. Das Gewicht entsprach nun genau dem Dimethylamin-*bis*-hydrochlorid.

¹⁾ Diese Berichte **37**, 3277 [1904], Dibenzalaceton-dihydrochlorid.

²⁾ Baeyer und Villiger, diese Berichte **34**, 2648 [1901], Dimethylpyrrol-dihydrochlorid.

0.1634 g Dimethylaminhydrochlorid nahmen bei gewöhnlicher Temperatur 0.971 g Chlorwasserstoff auf = 1.00 Mol. HCl

Saures Tetramethyl-ammoniumchlorid.

Beim Überleiten von Salzsäure über trocknes Tetramethylammoniumchlorid nimmt dieses unter Volumenvermehrung 1 Mol. Chlorwasserstoff auf. Weiße, krystallinische Masse.

2.2427 g Tetramethylammoniumchlorid nahmen 0.7634 g HCl auf = 1.02 Mol. — 0.1119 g des sauren Chlorids verbrauchten 15.30 ccm $\frac{1}{10}$ -AgNO₃-Lösung.

$C_4H_{13}NCl_2$. Ber. Cl 48.56. Gef. Cl 48.14.

Dimethylanilin-bis-hydrochlorid.

Den Angaben von Scholl und Escales haben wir nur hinzuzufügen, daß der durch die Aufnahme der Erstarrungskurve ermittelte Schmelzpunkt bei 54.7° (unkorr.) liegt.

m-Nitro-dimethylanilin-bis-hydrochlorid.

m-Nitrodimethylanilin verwandelt sich durch Überleiten von Salzsäuregas in eine gelblichweiße Krystallmasse.

0.4353 g *m*-Nitrodimethylanilin-bis-hydrochlorid verbrauchen 18.08 ccm $\frac{1}{5}$ -Lauge.

$C_8H_{10}O_2N_2 \cdot 2HCl$. Ber. HCl 30.50. Gef. HCl 30.39.

p-Nitroso-dimethylanilin-bis-hydrochlorid.

Das *p*-Nitrosodimethylanilin-bis-hydrochlorid ist ein gelbes Pulver, das etwas heller ist als das Monohydrochlorid.

1.2419 g *p*-Nitrosodimethylanilin nahmen 0.5936 g HCl auf = 1.96 Mol. — 1.4822 g *p*-Nitrosodimethylanilin-hydrochlorid nahmen 0.3034 g HCl auf = 0.84 Mol.

Dimethyl-*o*-toluidin-bis-hydrochlorid.

Das Dimethyl-*o*-toluidin gibt mit trockner Salzsäure glatt ein Bishydrochlorid bei gewöhnlicher Temperatur; es war bis jetzt nicht möglich, die klare, ölarartige Flüssigkeit zum Krystallisieren zu bringen, wahrscheinlich, weil darin 0.1 Mol. Salzsäure gelöst war.

18.390 g Dimethyl-*o*-toluidin nahmen 11.370 g HCl auf = 2.1 Mol. HCl.

Diäthylanilin-bis-hydrochlorid.

Diäthylanilin gibt, mit trockner Salzsäure zusammengebracht, ein Bishydrochlorid in schönen, fast farblosen Krystallen. Der Erstarrungspunkt wurde bei 47.0° (unkorr.) gefunden.

0.154 g Diäthylanilin-bis-hydrochlorid verbrauchen 6.92 ccm $\frac{1}{5}$ -Lauge.

$C_{10}H_{15}N \cdot 2HCl$. Ber. HCl 32.84. Gef. HCl 32.80.

p-Nitroso-diäthylanilin-*bis*-hydrochlorid.

Das *p*-Nitrosodiäthylanilin-*bis*-hydrochlorid wurde aus vakuumgetrocknetem *p*-Nitrosodiäthylanilin-Hydrochlorid dargestellt. Gelbes Pulver, das etwas lichter ist als das Ausgangsmaterial.

0.8982 g *p*-Nitrosodiäthylanilin-Hydrochlorid nahmen 0.1405 g HCl auf — 0.92 Mcl. HCl.

Pyridin-*bis*-hydrochlorid.

Bei gewöhnlicher Temperatur entsteht zunächst ein fester Körper; dieser verflüssigt sich beim weiteren Überleiten von Chlorwasserstoffgas, schließlich erstarrt die Masse zum Bishydrochlorid vom Schmp. 46.7°. Da das Produkt, wie überhaupt alle diese Bishydrochloride, äußerst hygroskopisch ist, wurde der Schmelzpunkt stets aus der Erstarrungskurve genommen. Diese Substanz, sowie alle übrigen, deren Erstarrungspunkt angegeben ist, erstarrten vollständig innerhalb eines Grades. Das Pyridin-*bis*-hydrochlorid bildet große weiße Prismen von strahliger Natur. An der Luft raucht es bei gewöhnlicher Temperatur; eine merkliche Zersetzung tritt aber erst bei 55° ein. Durch ganz wasserfreien Äther kann es aus alkoholischen Lösungen teils als Öl, teils als weiße Nadeln ausgefällt werden.

36.3 g Pyridin hatten nach dem Einleiten bis zur Gewichtskonstanz 33.62 g HCl aufgenommen = 2.00 Mol.

$C_5H_5N \cdot 2HCl$. Ber. HCl 47.95. Gef. HCl 48.09.

Chinolin-*bis*-hydrochlorid.

Bringt man Chinolin mit trockner Salzsäure im Überschuß zusammen, so bildet sich eine krystallinische Masse von Chinolin-*bis*-hydrochlorid. Der Erstarrungspunkt wurde dem Pyridinhydrochlorid ganz analog bei 46.7° (unkorr.) gefunden.

17.62 g Chinolin hatten nach dem Einleiten bis zur Gewichtskonstanz 10.170 g HCl aufgenommen — 2.04 Mol.

0.3420 g Chinolin-*bis*-hydrochlorid erforderten 17.50 cem $\frac{n}{5}$ -Lauge.

$C_9H_7N \cdot 2HCl$. Ber. HCl 36.45. Gef. HCl 37.3.

Tetramethyldiamino-diphenylmethan-*tetrakis*-hydrochlorid.

Das Tetramethyldiaminodiphenylmethan bildet ein Tetrakishydrochlorid, wenn man in der Kälte Salzsäuregas einleitet. Das Tetrakishydrochlorid selbst ist fest und von braunem Ansehen, wenn die aufgenommene HCl genau den Punkt Base, 4HCl erreicht hat. Ist aber dieses Verhältnis noch nicht erreicht oder bereits überschritten, so finden sich stets ein fester und ein flüssiger Anteil vor.

0.3413 g Subst. verbrauchten 3.40 cem $\frac{n}{5}$ -Lauge.

$C_{17}H_{22}N_2 \cdot 4HCl$. Ber. HCl 36.45. Gef. HCl 36.30.

Tetramethyldiamino-diphenylketon-*tetrakis*-hydrochlorid.

Leitet man über trocknes Michlersches Keton trocknen Chlorwasserstoff, so erhitzt sich das Keton stark und sintert zusammen. Trotz tagelangem Einleiten war es jedoch bei gewöhnlicher Temperatur nicht möglich, 4 Moleküle Salzsäure hineinzubringen, sondern die Reaktion blieb bei ca. 3.5 Molekülen Salzsäure stehen. Sehr leicht jedoch nimmt das Keton das letzte halbe Molekül Salzsäure auf, wenn man mit Eis kühlt. Läßt man das vierfach salzsaure Keton bei Zimmertemperatur eine Zeitlang im Chlorwasserstoffströme stehen, so wird das halbe Molekül wieder abgestoßen. Es ist also die Tension dieses Salzes bei Zimmertemperatur größer als die Tension des Chlorwasserstoffs.

11.0 g Tetramethyldiaminodiphenylketon nahmen bei Zimmertemperatur 5.25 g HCl auf = 3.5 Mol., bei Eiskühlung 5.95 g HCl = 4.0 Mol.

Azobenzol.

Für das Azobenzol können wir die Angaben Hrn. Korczyńskys bestätigen; die Farbenänderung ist hier, wie er anführt gering; das Bishydrochlorid ist bräunlich-orange.

p-Azotoluol-*bis*-hydrochlorid.

Beim Überleiten von Salzsäuregas wird das orangefarbene *p*-Azotoluol schokoladebraun, was mit Hinblick auf die geringe Änderung des Azobenzols merkwürdig erscheint.

Nach Erreichung der Gewichtskonstanz verbrauchten 0.2502 g Subst.: 8.31 ccm $\frac{1}{5}$ -Lauge.

$C_{14}H_{14}N_2 \cdot 2HCl$. Ber. HCl 25.76. Gef. HCl 24.24.

Das Minus an Chlorwasserstoff erklärt sich daraus, daß bereits beim Füllen des Wägegläschens etwas Salzsäure entweicht.

Diäthylamino-azobenzol-*bis*-hydrochlorid.

Diäthylaminoazobenzol nimmt bei gewöhnlicher Temperatur 2 Mol. Salzsäure auf. Eine Veränderung der Farbe im Vergleich zum einsäurigen roten Salz konnte nicht konstatiert werden.

1.452 g Diäthylaminoazobenzol nahmen bei gewöhnlicher Temperatur 0.4342 g HCl = 2.06 Mol. auf.

Diäthylamino-azobenzol- β -naphthalin-*pentakis*-hydrochlorid.

Das Diäthylaminoazobenzol- β -naphthalin-hydrochlorid addiert bei gewöhnlicher Temperatur sehr leicht noch 4 Mol. Chlorwasserstoff; dabei geht die hellbraune Farbe des einfachen Hydrochlorids in die dunkelviolette Farbe des Permanganats über.

1.8030 g Diäthylaminoazobenzol- β -naphthalinhydrochlorid nahmen 0.81 g HCl auf = 4 Mol.

B. Hydrobromide.

Pyridin-bis-hydrobromid.

Leitet man trockenen Bromwasserstoff über Pyridin, so werden bei gewöhnlicher Temperatur 2 Mol. Bromwasserstoff addiert unter starker Volumenvermehrung und Wärmetönung. Ob die braunrote Färbung des Bishydrobromids die Eigenfarbe ist oder geringfügigen Verunreinigungen entstammt, konnte bis jetzt noch nicht entschieden werden.

0.4565 g Pyridin-bis-hydrobromid verbrauchten 19.15 ccm $\frac{n}{5}$ -Lauge.

$C_5H_5N(HBr)_2$. Ber. HBr 67.10. Gef. HBr 67.96.

Chinolin-bis-hydrobromid.

Das Chinolin bildet ebenfalls ein Bishydrobromid bei gewöhnlicher Temperatur.

5.320 g Chinolin addieren 6.63 g HBr = 2.04 Mol. HBr.

Diäthylamino-azobenzol-pentakis-hydrobromid.

Das Diäthylaminoazobenzol addierte 5 Mol. Bromwasserstoff, wobei die hellbraune Farbe ins Ziegelrote überging.

1.5459 g Diäthylaminoazobenzol nahmen 2.490 g HBr auf = 5.04 Mol.

Zürich, Laborat. für Elektrochem. und phys. Chem. des Eidgen. Polytechnikums.

55. K. Langheld: Über den Abbau der α -Aminosäuren zu fetten Aldehyden mittels Natriumhypochlorit.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 12. Januar 1909.)

Raschig¹⁾ hat gezeigt, daß bei Einwirkung einer etwa $\frac{1}{10}$ -n. Natriumhypochloritlösung auf wäßriges Ammoniak Chloramin entsteht. Ähnliche Reaktionen scheinen auch bei Behandlung von α -Aminosäuren mit diesem Reagens einzutreten. Jedenfalls bildet sich hierbei ein Zwischenprodukt, das Anilinwasser nicht mehr färbt und bei Erwärmen der Lösung auf etwa 40—50° unter Bildung von fetten Aldehyden der nächsttieferen Reihe, Kohlensäure und Ammoniak zerfällt. So gibt Alanin Acetaldehyd, Leucin Isovaleraldehyd, Phenyl-

¹⁾ Diese Berichte 40, 4580 [1907].