beim Kochen mit Eisenchlorid giebt sie nicht mehr die Farbenreaction des Phenylmethylpyrazolons, was darauf schliessen lässt, dass die Condensation mit dem Methylolchloracetamid nicht in der Phenyl-, sondern in der Methylengruppe erfolgt ist. Das Methylolchloracetamid lässt sich auch mit Antipyrin condensiren, wobei man eine chlorhaltige Verbindung erhält, die aus Alkohol und Wasser in grossen Tafeln krystallisirt, ebenfalls bei 187° schmilzt und beim Kochen mit verdünnter Salzsäure eine in glänzenden Blättern krystallisirende chlorfreie Base vom Schmelzp. 154° liefert.

N-Methyloltrichloracetamid, $\text{CCl}_3\text{-CO-NH}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$;

von *Denselben*.

In eine Lösung von 1—2 g Kaliumcarbonat in 60 g Formaldehyd von 35 pC. trägt man 100 g fein gepulvertes Trichloracetamid ein und erwärmt auf dem Wasserbade einige Minuten gelinde, bis es gelöst ist; beim Abkühlen erstarrt die Flüssigkeit dann zum Methyloltrichloracetamid. Man saugt die Krystallmasse ab, wäscht mit Wasser nach und entzieht dem Filtrat durch Extraction mit Aether den Rest der Methylolverbindung, welche so in fast theoretischer Menge erhalten wird. Dieselbe krystallisirt aus Benzol in breiten, glänzenden Nadeln, schmilzt bei 99—100° und ist in heissem Wasser schwer, in den organischen Solventien meist leicht löslich. Wie die übrigen Methylolverbindungen spaltet sie, insbesondere auch beim Erhitzen, leicht Formaldehyd ab.

0,2013 g gaben 0,3372 CO_2 und 0,0163 H_2O .

0,4111 g „ 0,9224 AgCl.

	Berechnet für $\text{C}_3\text{H}_4\text{NO}_3\text{Cl}_3$	Gefunden
C	18,70	18,61
H	2,09	2,21
Cl	55,32	55,51

Methylenbistrichloracetamid,

Man löst einen Theil fein gepulvertes Methyloltrichloracetamid unter Kühlung in sechs Theilen concentrirter Schwefelsäure, lässt die Flüssigkeit über Nacht stehen und giesst sie dann auf Eis. Hierbei scheidet sich die Hauptmenge Methylenbistrichloracetamid ab, der Rest kann durch Aussalzen mit Kochsalz gewonnen werden. Die Ausbeute beträgt bis 95 pC. der Theorie.

Die Substanz entsteht auch, wenn man äquimolekulare Mengen Trichloracetamid und der zugehörigen Methylolverbindung in der angegebenen Weise condensirt.

Zur Reinigung krystallisirt man das zuvor mit Wasser gewaschene Methylenbistrichloracetamid aus Alkohol um, aus dem es sich in weissen Blättern abscheidet; es schmilzt bei 197° und löst sich leicht in Methylalkohol, Aether, Benzol und Chloroform. Dasselbe wird von Alkalilauge schon in der Kälte, von Soda beim Erwärmen oder bei längerer Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur und von Mineralsäuren erst beim Kochen zersetzt.

0,2103 g gaben 0,1369 CO₂ und 0,0246 H₂O.

0,3897 g „ 0,9918 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₅ H ₄ N ₂ O ₂ Cl ₆	
C	17,8	17,75
H	1,19	1,30
Cl	63,20	62,96

Methylendiamin,

Das Methylenbistrichloracetamid wird von Kalilauge vermuthlich unter Bildung des Dikaliumsalzes leicht gelöst und fällt unverändert wieder aus, wenn man die Lösung sofort ansäuert;

geschieht das jedoch nicht, so tritt schon nach sehr kurzer Zeit hydrolytische Spaltung des hypothetischen Dikaliumsalzes ein, bei welcher es in trichloressigsäures Kalium und Methylen-
diamin zerfällt,

10 g feingepulvertes Methylenbistrichloracetamid werden unter Eiskühlung in 50 g concentrirter Kalilauge (1 : 1) eingetragen, wobei die Verbindung in Lösung geht und sich eine ganz geringe Menge Chloroform abscheidet. In der Flüssigkeit ist jetzt das Methylenbistrichloracetamid als Kaliumsalz gelöst, denn beim Ansäuern einer Probe fällt die Substanz (Schmelzpunkt 197°) unverändert wieder aus. Das ist nach sehr kurzer Zeit nicht mehr der Fall, bald bemerkt man die Abscheidung von trichloressigsäurem Kali in Form langer, weisser Nadeln und es dauert nicht lange, bis die Flüssigkeit vollständig zu diesem Salz erstarrt ist und die darüber befindliche Luftschicht gleichzeitig alkalische Reaction annimmt. Zur Beendigung des Processes lässt man die Masse noch etwa eine halbe Stunde in Eiswasser stehen, kühlt dann stark mit einer Kältemischung und saugt das trichloressigsäure Kalium von der alkalischen Lauge, welche das Methylen-diamin enthält, ab. Zur Identificirung wurde das trichloressigsäure Kalium, von dem 8 g isolirt werden konnten, in Aceton gelöst und mit Aether wieder in kurzen Nadeln abgeschieden; aus Wasser krystallisirt es in langen Nadeln, die Bündeln feiner Seidenfäden ähnlich sehen. Die alkoholische oder Acetonlösung¹⁾ trübt sich beim Erwärmen unter Bildung von kohlen-säurem Kali, mit Mineralsäuren scheidet es Trichloressigsäure ab und beim trocknen Erhitzen stösst es einen weissen Rauch aus, es tritt der Geruch nach Phosgen

¹⁾ Vergl. Kobosew und Timofejeff, Chem. Centralbl. 1904, I, 1642.

auf und es destillirt eine klare Flüssigkeit. Schliesslich wurde in einer aus Alkohol und Aether umkrystallisirten Probe auch noch der Metallgehalt bestimmt und dabei infolge der Beimengung von kohlen-saurem Kali, welches sich sehr schwer entfernen lässt, ein etwas zu hoher Werth erhalten.

0,3942 g gaben 0,1811 K_2SO_4 .

	Berechnet für	Gefunden
	$CCl_3\text{-COOK}$	
K	19,35	20,59

Die Bemühungen, aus dem alkalischen Filtrat von Kaliumtrichloracetat das Methylendiamin in freiem Zustande abzuscheiden, sind bisher nicht geglückt. Die Flüssigkeit enthält ausser dem Diamin noch Kaliumtrichloracetat und geringe Mengen Chloroform, die aus letzterem entstanden sind und vielleicht auch Spuren Ammoniak, obgleich ihr eigenthümlicher, stark basischer Geruch deutlich von dem des Ammoniaks verschieden ist.

Mit Stangenkali scheidet sich aus der gekühlten alkalischen Lösung nichts anderes als eine geringe Menge trichloressig-saures Kalium ab, mit Aether oder Benzol lässt sich derselben das Diamin nicht entziehen.

Erwärmt man die alkalische Lösung gelinde, so geräth sie in lebhaftes Sieden und entwickelt Ammoniak. Gleichzeitig tritt ein widerwärtiger Geruch nach Isonitril auf, der durch die Einwirkung von Chloroform (Kaliumtrichloracetat) auf das Diamin hervorgerufen wird und ausserordentlich an Intensität zunimmt, wenn man beim Erwärmen Chloroform und Alkohol hinzufügt.

Aus alledem ist es erklärlich, dass wir bei der Destillation der alkalischen Lösung unter gewöhnlichem Druck und im Vacuum im Destillat nur Ammoniak nachweisen konnten.

Neutralisirt man das alkalische Filtrat oder säuert es mit einer anorganischen oder organischen Säure an, so wird Form-aldehyd in Freiheit gesetzt und beim Eindunsten im Vacuum hinterbleiben Ammoniaksalze. Auch als wir diesen Versuch mit Kohlensäure durchführten, gelangten wir nicht zum Ziele. Die Flüssigkeit gab beim Einengen im Exsiccator fortwährend

Ammoniak an die Schwefelsäure ab und dem Trockenrückstand liess sich durch Extraction mit den verschiedensten Lösungsmitteln nur Hexamethylenetetramin entziehen, welches als Pikrat vom Schmelzp. 184° nachgewiesen wurde.

Wir mussten uns schliesslich darauf beschränken, die Anwesenheit des Methylendiamins in der alkalischen Lösung nachzuweisen, was leicht z. B. durch Schütteln mit Benzoylchlorid gelingt, wobei die Dibenzoylverbindung des *Methylendiamins* vom Schmelzp. 220° entsteht.

Bringt man Diäthylmalonylchlorid mit der alkalischen Flüssigkeit zusammen, so erhält man statt des erwarteten Diäthylmalonylmethylendiamins I, zwei andere Verbindungen, nämlich: *Bisdiäthylmalonylmethylendiamin II* und *Bisdiäthylmalonmethylendiamidsäure III*.

4 g Methylenbistrichloracetamid werden in 20 ccm Kalilauge (1 : 1) und 15 ccm Wasser bei gewöhnlicher Temperatur gelöst und nach erfolgter Spaltung mit 4 g Diäthylmalonylchlorid durchgeschüttelt. Hierbei erwärmt sich die Flüssigkeit, weshalb man sie etwas abkühlt, das Chlorid geht in Lösung und es scheiden sich 0,7 g *Bisdiäthylmalonylmethylendiamin* ab. Die Verbindung wird abfiltrirt und aus Sprit umkrystallisirt, aus dem man sie in prächtigen, glänzenden, quadratischen Blättchen erhält; sie schmilzt bei 138°, ist leicht in Holzgeist und Aethylalkohol, wenig in Aether und weder in Alkalien noch in Mineralsäuren löslich.

0,1654 g gaben 0,3706 CO₂ und 0,1159 H₂O.

0,1701 g „ 14,5 ccm Stickgas bei 16° und 729 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₅ H ₂₃ N ₂ O ₄	
C	61,22	61,11
H	7,49	7,79
N	9,52	9,53

Säuert man das alkalische Filtrat der Verbindung unter Kühlung mit Salzsäure an, so scheiden sich vollständig erst nach einiger Zeit 0,7 g *Bisdiäthylmalonmethylen-diamidsäure* ab.

Die Säure krystallisirt aus verdünnter Essigsäure in glänzenden, weissen, sechseckigen Schuppen und schmilzt bei 189° bis 190°; sie ist sehr leicht in Alkohol, ziemlich schwer in Aceton und Essigäther, und wenig in Wasser löslich. Von Mineralsäuren wird sie in der Kälte nicht gelöst, hingegen leicht von kohlensauen und ätzenden Alkalien und von Ammoniak.

0,103 g gaben 0,2054 CO₂ und 0,0768 H₂O.

0,083 g „ 6,2 ccm Stickgas bei 17° und 728 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₅ H ₂₆ N ₂ O ₆	
C	54,54	54,39
H	7,88	8,12
N	8,49	8,43

Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt spaltet die Substanz lebhaft Kohlensäure ab, erstarrt dann wieder und schmilzt schliesslich bei 235°, d. i. der Schmelzpunkt des Bisdiäthylacetylmethylen-diamins IV, welches der Eine von uns mit Hamburger aus Diäthylelessigsäureamid und dessen Methylol-Verbindung direct dargestellt hat und über welches später ausführlich berichtet werden wird.