

mir früher schon empfohlenen Verfahrens bedient, die schwefelsaure Auflösung mit schwefelsaurem Kali (oder Ammoniak) und Alkohol zu behandeln. Die abgedehnten Salze sind frei von Phosphorsäure, und im Filtrat findet sich keine Thonerde, denn Ammoniak bringt in demselben keine Fällung hervor. Es ist nicht richtig, dass man hernach zu wenig Phosphorsäure erhalte, weil ein Theil bei der Thonerde bleibe. *)

Auch durch Molybdänsäure erhält man die Phosphorsäuren sehr genau, muss aber auf die Bestimmung der Thonerde verzichten.

Durch Glühen mit Kieselsäure und kohlensaurem Alkali etc. habe ich immer eine Thonerde erhalten, welche nicht frei von Phosphorsäure war.

Außerst schwierig ist die Bestimmung des Fluors. Am einfachsten ist es, die Substanz mit Kieselsäure stark zu glühen, der Verlust besteht aus Fluorkiesel. Allein alle Versuche, letzteren durch Schwefelsäure auszutreiben, und in dem von Fresenius construirten Apparat aufzufangen, sind vergeblich, weil zur Zersetzung eine Temperatur erforderlich ist, bei welcher die Schwefelsäure siedet.

Vor einigen Tagen kam mir die Notiz zu **), dass auch Prof. v. Kobell das Mineral von Montebras als Amblygonit erkannt, und darin 45,9 Phosphorsäure, 35,5 Thonerde, 6,7 Lithion, 5,3 Natron und 9,0 Fluor gefunden habe.

29. C. Bischoff: Ueber die Einwirkung des Chlors und Broms auf Blausäure in alkoholischer Lösung.

(Aus dem Berliner Univ.-Laboratorium LXXXIX; vorgelegt vom Verf.)

Hr. Prof. Hofmann theilte im Julibest 1870 die anfänglichen Ergebnisse einer von mir auf den Rath des Hrn. A. Pinner unternommenen Untersuchung mit, über die Einwirkung des Chlors auf alkoholische Blausäure, die damals der Zeitverhältnisse wegen nicht zum Abschluss gebracht werden konnte.

Im Folgenden lege ich der Gesellschaft die Resultate der Arbeit vor, die sich auch auf die Einwirkung des Broms unter gleichen Bedingungen ausgedehnt hat.

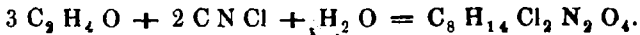
Steuhouse ***) fand vor 30 Jahren, dass beim Einleiten von Chlor in eine alkoholische Lösung von Cyanquecksilber eine heftige Einwirkung statt hat. Unter beträchtlicher Temperaturerhöhung schieden sich bald allmählig, bald plötzlich Krystalle von Chlorammonium ab,

*) H. Rose anal. Chemie. 6. Aufl. 2, 547.

***) Sitzungsber. d. bair. Akad. v. 3. Febr. d. J.

****) Ann. Chem. Pharm. XXX, 98.

gleichzeitig wurde unter heftigem Aufbrausen Kohlensäure entwickelt. Wurde dann der Chlorstrom unterbrochen und die fast zu einem Krystallbrei gestehende Masse mit Wasser versetzt, so löste sich der Salmiak bei gelindem Erwärmen und es schied sich eine, in weissen, langen Nadeln anschliessende Substanz aus, die durch Waschen mit kaltem Wasser von überschüssiger Salzsäure und Chlorquecksilber befreit wurde. Die gleiche Verbindung erhielt Stenhouse beim Einleiten von Chlorgas in Alkohol, der mit dem Dampf starker, wässriger Blausäure gesättigt war, unter sonst ganz dem ersten Versuche analogen Erscheinungen. Der Schmelzpunkt dieses Körpers lag bei 120°. Seine Zusammensetzung wurde durch die Analyse als der Formel $C_8 H_{14} Cl_2 N_2 O_4$ entsprechend gefunden. Liebig*) erklärte den Körper als eine Verbindung von Aldehyd, Chlorcyan und Wasser, nach den Verhältnissen



Da sich diese Auffassung der Verbindung mit unseren jetzigen Anschauungen kaum noch vereinbaren lässt, so beschloss ich aus etwaigen Spaltungsproducten des Körpers seine Constitution zu ermitteln, besonders da von andern Forschern andere Ansichten über die Constitution aufgestellt worden sind. Gmelin**) sieht ihn als eine Verbindung von Chlorcyan mit Ameisensäureäther an, indem er die Formel halbirt und ein H-Atom weniger darin annimmt, was die analytisch gefundenen Werthe der Zusammensetzung nicht wesentlich beeinflusst. Die Verbindung wäre dann



Berzelius***) nimmt an, dass der Körper als eine Verbindung von Cyanäthylen und dem Aether der chlorigen Säure aufzufassen sei:



Da von diesen Anschauungen nur die zweite einige Wahrscheinlichkeit zu haben schien, so wurde ein Versuch gemacht, ob Chlorcyan direct auf Ameisensäureäther einwirken würde. Der Versuch blieb erfolglos, wie ja auch die von Aimé einst beobachtete directe Vereinigung von Chlorcyan und Aether durch die Entdeckung des Allophansäureäthers von Liebig und Wöhler völlig in Abrede gestellt worden ist.

Bei der Wiederholung der Darstellung des Stenhouse'schen Körpers führte gleich beim ersten Versuch der Zufall zur Auffindung einer neuen Verbindung, obgleich die Bildungsbedingungen denen von Stenhouse ganz gleich gegeben waren. In stark blausäurehaltigen Alkohol wurde unter fortwährender Abkühlung in Schneewasser Chlor

*) Eodem loco.

**) Gmelin, Lehrbuch IV. 776.

***) Jahresber. 23. 523.

geleitet. Am zweiten Tage, bei langsamem Chlorstrom, setzten sich am Boden des Kolbens, in dem sich die Blausäure befand, Salmiakkrystalle ab, die sich bis zu einem bestimmten Grade der Sättigung mit Chlor, von Tage zu Tage vermehrten, bis unter heftigem Aufbrausen die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei gestand unter Entweichen von Kohlensäure und unzersetztem Chlorcyan. Auf Zusatz von Wasser schied sich, ganz wie Stenhouse dies beobachtet hatte, bei gelindem Erwärmen eine weisse, leicht in prachtvollen, seideglänzenden Nadeln krystallisirende Verbindung aus. Die Schmelzpunktbestimmung ergab als Schmelzpunkt 147° . An eine Verunreinigung des Körpers mit etwaigen Nebenproducten konnte nicht gedacht werden, da dieselben den Schmelzpunkt nur erniedrigt hätten.

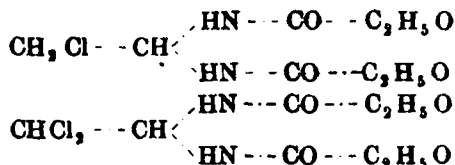
Die Analyse führte zu folgenden Resultaten:

	Theorie:	Gefunden:		
C_8	= 96	40,26	40,5	40,63
H_{15}	= 15	6,29	6,3	6,32
Cl	= 35,5	14,88	14,71	14,91
N_2	= 28	11,7	11,61	11,76
O_4	= 64	26,87		11,69
	<u>238,5.</u>			100,00.

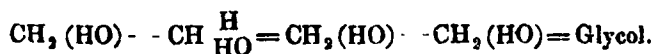
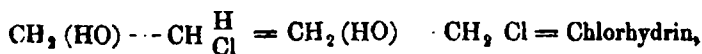
Mit der Auffindung der Verbindung $C_8 H_{15} Cl N_2 O_4$, die sich von dem Stenhouse'schen Körper nur durch den Mehrgehalt eines H-Atoms und Mindergehalt eines Cl-Atoms unterscheidet, war die Frage, ob dem Stenhouse'schen Körper die halbirte oder die angenommene Formel zukomme, gelöst. Der neue Körper ist dem schon bekannten in seinen Eigenschaften sehr ähnlich, doch krystallisirt er in schöneren, längeren, auch bedeutend weicheren Nadeln, als der Dichlorkörper. Wie dieser ist er leicht löslich in Aether und Alkohol, aus dem er durch Wasser ausfällbar ist. Die heiss gesättigte Auflösung in Alkohol trübt sich auf Zusatz von kochendem Wasser milchig; bei allmähligem Erkalten krystallisirt er in langen Nadeln aus, die beim Schmelzen theilweise sublimiren. Eine Dampfdichtebestimmung konnte nicht ausgeführt werden, da sich der Körper in der in Anilindampf erhitzten Barometerleere unter Zurücklassung eines klebrigen Syrups theilweise zersetzte. Bei oftmals wiederholten Versuchen stellte sich heraus, dass man in der Bildung des einen oder des andern Körpers mehr oder minder dem Zufall ausgesetzt ist. Ihre Entstehung scheint an einen bestimmten Grad der Sättigung theils mit Blausäure, theils mit Chlor gebunden zu sein, deren Regulirung nicht im Belieben des Experimentators steht. Ich erhielt fast stets bei Anwendung von alkoholischer Blausäure den Monochlorkörper während der andere sich leichter in alkoholischer Cyanquecksilberlösung bildete. Niemals traf ich beide Körper gleichzeitig bei einem Versuche an.

Zur Feststellung der Constitution benutzte ich meistentheils den Monochlorkörper, der mir in grösserer Menge zu Gebote stand. Stenhouse beobachtete, dass sein Körper beim Erhitzen mit Kalilauge Ammoniak liefere, wobei sich die Lösung braun färbte. Ich destillirte aus dem Wasserbade die Mischung des Körpers mit Kalilauge; das Destillat bestand aus Alkohol, Wasser und Ammoniak. Im Rückstand liess sich Chlorkalium und Kohlensäure nachweisen. Barythydrat verhielt sich ebenso. Auch ein Spaltungsversuch mit Schwefelsäure ergab das gleiche Resultat. Zuerst löst sich der Körper darin zu einer gelben Lösung, aus der er unverändert durch Wasser wieder abgeschieden werden kann. Im Destillat findet sich Alkohol, es entsteht Kohlensäure und von theilweiser Zersetzung herrührende schweflige Säure. Im Rückstand findet sich Ammoniak. Mit Wasser in Röhren eingeschlossen fand bei einer Digestion im Wasserbade keine Wirkung statt; auf 150° erhitzt spaltet er sich jedoch unter theilweiser Abscheidung von Kohle in die schon genannten Spaltungsproducte. Ein Oxydationsversuch mit salpetriger Säure führte zu keinem Resultat. Nur bei zwei Spaltungsversuchen fand keine Abscheidung von Kohle statt, und zwar bei der Digestion des Körpers mit alkoholischem Ammoniak im Glasrohr bei 150° und bei lang andauernder Einschliessung mit verdünnter Salzsäure bei 100° . Doch auch nur der letztere Versuch führte zu Aufschlüssen über die Constitution. Bei der Behandlung mit alkoholischem Ammoniak schied sich nur wenig Salmiak aus. Nach Entfernung des alkoholischen Ammoniaks wurde der Röhreninhalt mit Natronlauge versetzt und mit Aether ausgezogen. Beim Abdestilliren der ätherischen Lösung, die häufig lebhafte grüne Fluorescenz zeigte, blieb ein basisch reagirender Rückstand, der bei mehrfachen Versuchen sich jedoch fast niemals als gleichbeschaffen erwies. Bald war er syrupartig, gelblich, sähe und zog aus der Luft Kohlensäure an, bald eine dünnere flüssige Base ohne diese Eigenschaft. Mit HCl schien er zerfliessliche schwer krystallisirende Salze bilden zu wollen, mit PtCl_4 gab er schmutzig braune Flocken, mit HgCl_2 eine weissgelbe Fällung. Eine Reinigung der wenig charakterisirten Basen konnte nicht vorgenommen werden. Der Rückstand schien ein Gemenge vielleicht zum Theil sehr hoch constituirter Basen zu sein, wofür die Fluorescenz der ätherischen Lösung sprechen dürfte. Bessere Resultate ergab jedoch die Spaltung mit wässriger Salzsäure. Nach 24stündiger Digestion hatte sich in einigen besonders reich beschickten Röhren über der Salzsäure ein dünnflüssiges Oel abgeschieden, das beim Oeffnen der Röhre zu sieden begann unter Zurücklassung einer braunen Masse, die nichts anderes als unzersetzter Körper war. Das aneströmende Gas wurde theils aufgefangen, theils direct an der Spitze entzündet, es war Chloräthyl und Kohlensäure. Das Oel war

nichts als eine Auflösung des Körpers in Chloräthyl. Der Röhreninhalt wurde vorsichtig neutralisirt, mit Chlорcalcium möglichst entwässert. Aus dem Wasserbade liess sich nichts abdestilliren. Erst bei 115° gingen die ersten Tropfen einer dicklichen, brennend süss schmeckenden Flüssigkeit über, die auf Zusatz von einigen Tropfen Ammoniak und Silbernitrat beim Kochen Chlorsilber abschied. Nach einiger Zeit stieg die Temperatur bedeutend. Das Destillat war jedoch zu gering, um durch Fraktionirung eine Trennung zu bewerkstelligen. Durch die ungefähre Siedetemperatur, durch den Geschmack und die Leichtigkeit, mit der sich das Destillat durch Salpetersäure in Oxalsäure umsetzen liess, charakterisirt sich dasselbe als ein Gemenge von Chlorhydrin mit anderen Glycolverbindungen, deren Annahme als Spaltungsproduct in der That die Constitution der Körper löst. Bei gleichzeitiger Berücksichtigung der Abspaltung von C₂H₅(HO), H₃N, CO₂ erklärt sich die Bildung und Constitution folgendermassen. Wirkt Cl auf wasserhaltigen Alkohol, so entstehen unter andern gechlorten Producten gechlorte Acetale, und zwar in der Regel Mono- und Dichloracetal. Nur bei Einwirkung von Cl auf starken Alkohol erhielt Dumas Trichloracetal. Ferner: Wirkt CN Cl auf wässrigen Alkohol, so sind die Bedingungen zur Bildung von Urethanen gegeben. Werden beide Bedingungen, wie bei den beschriebenen Versuchen gleichzeitig geboten, so bilden sich Verbindungen, die den Urethanrest an die gechlorte Aethylidengruppe gebunden enthalten an Stelle des Alkoholrestes in gechlorten Acetalen



Dass nur diese beiden Körper bei Annahme dieser Constitution möglich sind, folgt aus dem Umstande, dass Urethan zu seiner Bildung Wasser braucht, das die Bildung von Trichloracetalartigen Verbindungen ausschliesst. Fasst man die Constitution in dieser Weise auf, so sind die Spaltungsproducte C₂H₅O, CO₂, H₃N als die des Urethans von vornherein klar, die Glycolartigen Verbindungen hätte man sich entstanden zu denken durch Substitution des Cl durch die Hydroxylgruppe und Sättigung der zwei freien Affinitäten der CH-Gruppe durch H Cl oder H . HO.

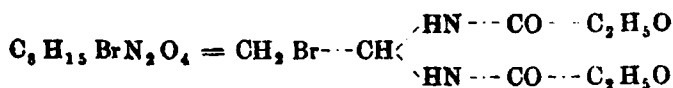


Für den Dichlorkörper wäre die Spaltung eine analoge.

Versuche, die entsprechenden Körper in andern Reihen zu erhalten, blieben erfolglos. In der Methylreihe entstanden gechlorte Acetone, neben dem von Echevarria gefundenen Methylurethan, wiewohl die Erscheinungen denen bei der Bildung der Körper in der Aethylreihe gleich waren. In der Amylreihe sättigte sich die im Amylalkohol enthaltene Blausäure mit Cl, das Chlorcyan lieferte unter Aufbrausen nach einiger Zeit Amylurethan, ohne dass das Cl wesentlich auf den Alkohol selbst gewirkt hatte. Die Möglichkeit der Bildung ist in diesen Reihen den Körpern deshalb nicht gegeben, weil die zur Entstehung nothwendigen, dem Aethyliden entsprechenden Gruppen in diesen Reihen bisher nicht beobachtet worden sind.

Positive Resultate lieferte jedoch die Einwirkung von Brom auf Aethylalkohol und Blausäure, da das Brom überhaupt die dem Cl analogen Producte zu liefern im Stande ist. Brom wird von alkoholischer Blausäure äusserst heftig absorbirt, bis die Lösung durch einen Ueberschuss von Brom gebräunt ist; erwärmt man dann gelinde, so beginnt eine heftige Reaction unter bedeutender Temperaturerhöhung, die selbst durch sorgfältigstes Kühlen nur wenig gemässigt werden kann. Bromdampf, Bromcyan entweicht theilweise, Bromammonium scheidet sich aus und die Bildung der Körper ist in gleicher Weise wie die der Cl-Körper vor sich gegangen. Bei Anwendung grösserer Mengen von Lösung verbindet man zweckmässig den Kolben mit einem aufrechtstehenden Kühler, um möglichst wenig Verlust an Br Cy und Br zu haben, den man jedoch niemals ganz vermeiden kann. Versetzt man nach der Reaction die halberstarte Masse mit Wasser, so scheidet sich ein dunkelbraunes Oel aus, ohne gleichzeitige Bildung von Krystallen in der Bromammoniumlösung. Aus dem Oel aber lassen sich theils durch Stehen desselben an der Luft theils durch Zersetzung mit Natronlauge oder selbst Wasser die Verbindungen mit ihren bekannten Eigenschaften abscheiden. Das Oel ist eine Lösung der Körper in Brom, Bromäthyl und vielleicht noch andern Bromproducten des Alkohols.

Nur einmal wurde der Monobromkörper erhalten und noch dazu leider bei einem Probeversuch in so geringer Menge, dass sie gerade genügte durch Brbestimmung und Schmelzpunkt ihn als den Monobromkörper zu charakterisiren



Theorie:

Br = 28,27 pCt.

Gefunden:

28,19 pCt.

Der Schmelzpunkt liegt bei 142°. Er ist durch schönere Krystalladeln ausgezeichnet, als der häufig erhaltene Dibromkörper, der

durch Cl und N Bestimmung identificirt wurde, als der Formel $C_8 H_{14} Br_2 C_8 H_{14} Br_2 N_2 O_4$ entsprechend

Theorie:	Gefunden:
Br = 44,18	44,19
N = 7,75	7,83.

Er schmilzt bei 115—116° und fällt in der Regel beim Ausfällen als weisse flockige Masse, von nicht besonderer Krystallisationsfähigkeit. Aus Aether krystallisirt er auch in langen Nadeln.

Die Anwendung von Jod ergab ein negatives Resultat. Jod, Alkohol und Blausäure im Glasrohr eingeschlossen setzte allerdings Jodammonium ab; die Jodwasserstoffsäure hemmt jedoch die erwünschte Reaction. Ebenso wenig gelang es in die Bromverbindung durch Digeriren mit alkoholischem Jodkalium, wie Perkin und Duppa die Jodessigsäure aus der Bromessigsäure erhielten, Jod einzuführen. Auch der Versuch, das Cl oder Br durch nascirenden Wasserstoff zu ersetzen, schlug fehl. Die Körper wurden weder durch Zink und Salzsäure, noch durch Natrium amalgam angegriffen. Zum Schluss sei noch erwähnt, dass die bei der Bildung der Körper beobachtete CO_2 Entwicklung nichts mit der Entstehung der Verbindungen zu thun hat; sie rührt von einer secundären Zersetzung des Chlorcyans und Wassers in CO_2 und $H_4 NCl$ her.

30. C. Bischoff: Zur Geschichte des Chlorals.

(Aus dem Berl. Univ.-Laboratorium XC; vorgef. vom Verf.)

Bei der Einleitung von Cyansäuredampf in Aldehyd erhielten Liebig und Wöhler bekanntlich die Trigensäure, deren Bildung sich durch Addition des Aldehydmoleküls zu drei Cyansäuremolekülen unter Abspaltung von Kohlensäure erklärt. Die entsprechenden Verbindungen in höheren Reihen sind zum Theil von Baeyer dargestellt worden. Vor zwei Jahren ist dieselbe Reaction der Cyansäure auch auf Acrolein von Melms unter Bildung einer Acroleintrigensäure beobachtet worden. Die Bildung dieser eigenthümlichen Säuren schien daher eins der zahlreichen Kriterien der Aldehydkörper zu sein.

Ich habe die Reaction auf Chloral ausgedehnt, in der Hoffnung, eine dreifach chlorirte Trigensäure zu erhalten. Der Versuch führte jedoch zu einer anderen Verbindung. Leitet man Cyansäuredampf in Chloral, das durch möglichst grosse Vorsicht vor Berührung mit feuchter Luft geschützt ist, so lässt sich dieses unter nicht beträchtlicher Wärmeentwicklung mit Cyansäure sättigen. Zuweilen gesteht im Augenblicke der Sättigung das Gemisch von Chloral und Cyansäure zu einer weissen, festen Masse ohne merkliche Gasentwicklung. Ein