

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

solches Reactionsproduct erhielt ich bei zwei Versuchen. Oder es wird bei einem gewissen Grad der Sättigung geringe Gasentwicklung bemerkbar, die sich plötzlich heftig steigert und während das Product vor der Gasentwicklung dickflüssig geworden war, erstarrte es nach demselben zu einer dem glasigen Borax ähnlichen Masse, wie Liebig und Wöhler dies bei der Bildung der Trigenensäure beobachtet haben. Bei einem vierten Versuch endlich hatte während des Einleitens gar keine Einwirkung stattgefunden. Doch nachdem die Masse einige Tage gestanden hatte, war sie zu einem glasartigen, opalweissen Körper erstarrt, indem in der erstarrten Masse nur in einem Theil, der durch Gasblasen aufgebläht war, Gasentwicklung stattgefunden hatte. Die Producte dieser Versuche führten jedoch alle zu gleichem Resultat. Wurde die erhärtete Masse mit mässig starker Salzsäure gekocht, so ging zum Theil Chloraldampf fort, zum Theil entstand unter Entwicklung eines Gases, das als Kohlensäure constatirt wurde, aus dem glasigen, wie aus dem erst erhaltenen Product ein körniges weisses Pulver, das in Salzsäure und Wasser vollkommen unlöslich war. Es wurde durch Waschen mit Wasser von jeder Spur anhängender Salzsäure befreit und liess sich mässig in kaltem, gut in warmem Alkohol lösen, noch leichter in Aether, aus dem es bei langsamem Verdunsten in mikroskopischen, zu Kugeln vereinigten Prismen anschiesst. Aus heisser alkoholischer Lösung wird es durch Wasser als weisser amorpher Niederschlag in Flocken ausgefällt. Da es bei all diesen Operationen beständig blieb, erwies es sich als eine Verbindung und die analytischen Bestimmungen führten zu folgenden Werthen:

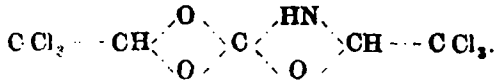
	Theorie:	Gefunden:		
C <sub>5</sub> = 60	14,79	15,5		
H <sub>3</sub> = 3	0,89	0,92		
Cl <sub>6</sub> = 213	63,02	63,12	63,2	62,84
N = 14	4,1	4,23	4,36	
O <sub>3</sub> = 48	17,2			
	<u>338</u>	<u>100,00</u>		

Der Körper schmilzt bei 167°—170°, vor dem Schmelzen schwindet er zum Theil in Folge von Zersetzung, so dass es bei zu kleinen Mengen des Körpers kaum gelingt, den Schmelzpunkt zu bestimmen. Mit Kalilauge gekocht, ergaben sich als Zersetzungsproducte Chloroform, Ameisensäure, Ammoniak und Kohlensäure, die durch Chloral und Cyansäurespaltung entstehen.

In der That entspricht die Formel einer directen Addition von 2 Mol. Chloral und 1 Mol. Cyansäure:



Die Constitution des Körpers dürfte demnach folgendermassen aufzufassen sein:



Zwei Chloralmoleküle sind durch Dazwischenlagerung der Cyansäure verbunden. Bei allmählichem Erhitzen des Körpers im Paraffinbade bis auf 200° spaltet er sich vollkommen; es destillirt Chloral ab, zum Theil scheint er sich in kälteren Theilen des Apparates aus Chloral und Cyansäuredampf in kleinen Krystallen zu regeneriren. Ein Anflug von Cyamelid wurde beobachtet, und nur eine sehr unbedeutende Menge von kohligter Substanz war geblieben. Auf Platinblech schnell erhitzt schmilzt er zuerst unter Chloral- und Cyansäuredampfbildung und nach Ausstossen weissen Rauches bleibt eine schwammige Kohle. In alkoholischem Ammoniak löst sich der Körper mit Leichtigkeit auf; nach Entfernung des überschüssigen Ammoniaks und Versetzen mit Silbernitrat, entsteht ein weisser pulveriger Niederschlag, der sich in Salpetersäure unter Gasentwicklung löst. Der Silberniederschlag wurde durch die Eigenschaft des Erglüehens beim Schmelzen und durch die Silberbestimmung mit dem cyansauren Silber identificirt. Die Theorie verlangt 72 pCt.; gefunden wurden 71,5 pCt. Die vom Silbercyanat abfiltrirte Lösung schied nach einiger Zeit einen Silberspiegel ab, als Beweis, dass sie Chloralammoniak enthielt. Die alkoholische Auflösung ohne Zusatz von Ammoniak gab mit Silbernitrat keinen Niederschlag. Durch Ammoniak, das ihn selbst in wässriger Lösung, wenn auch schwer, zu lösen vermag, wird er also in seine Componenten zerlegt.

Die saure Lösung der bei Ausscheidung des Körpers in Lösung gehenden Producte, wurde auf dem Wasserbade verdampft. Der Rückstand bestand aus Salmiak, von dem sich durch heissen Aetheralkohol ein in sehr geringen Mengen auftretender Syrup trennen liess, der sich beim Erkalten in zwei verschiedenen krystallisirnde Körper theilte. Der eine krystallisirte in schönen rhombischen, leicht in Wasser löslichen Tafeln, der andere in zu gelben Kugeln zusammengehäuften Prismen; er war in Wasser fast unlöslich, in ammoniakalischer Lösung gab er mit Silbernitrat einen Niederschlag. Beide Körper traten leider in so geringer Menge auf, dass eine Analyse unmöglich war. Sollte die letzterwähnte Verbindung wirklich die anfänglich gesuchte sein, so darf man die bei der Sättigung des Chlorals mit Cyansäure beobachtete Gasentwicklung kaum allein der Bildung dieses Körpers zuschreiben. Sie rührt jedenfalls von einer Zersetzung der Cyansäure her, da sich auch in der alkoholischen Lösung des Rohproductes, das sich durch vollkommene Löslichkeit als frei von Cyamelid erwies, Ammoniak zeigen liess.