

Zersetzung siedende Flüssigkeit, unlöslich in Wasser und darauf schwimmend.

Gefunden wurden 58.86% C und 11.01% H, die Theorie verlangt für $C_8H_{18}O_3$ 59.26% C und 11.11% H.

Der Glycolacetaläther wird durch starke Säuren vollkommen zerstört.

In gleicher Weise erhält man durch Einwirkung von Natriumalkoholat auf Dichloracetal das Acetal des Glyoxals, nur ist es noch schwieriger, das Chlor vollständig durch die Oxäthylgruppen zu ersetzen. Auch nach einer zweimaligen Digestion mit frischem Alkoholat ist es mir nicht gelungen, ein völlig chlorfreies Product zu erhalten.

Das Glyoxalacetal $CH(OC_2H_5)_2 - CH(OC_2H_5)_2$ ist eine farblose, bei ca. 180° ohne Zersetzung siedende, angenehm riechende Flüssigkeit, unlöslich in Wasser und darauf schwimmend. Es erinnert in seinem Geruche kaum noch an Acetal. Durch starke Säuren wird es vollkommen zerstört.

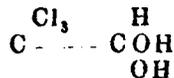
Meine Bemühungen, den Aldehyd der Glycolsäure zu erhalten, setze ich fort, da es Hrn. Abeljanz, wie oben erwähnt, nicht gelungen ist, ihn darzustellen.

43. E. Hagemann: Ueber einige Abkömmlinge des Chlorals.

(Vorläufige Mittheilung; eingegangen am 4. März.)

Die in dem heute eingegangenen Bericht No. 3 der chemischen Gesellschaft enthaltene Mittheilung von C. Bischoff und A. Pinner veranlasst mich, die Resultate, die ich bis jetzt bei einer grösseren Arbeit über Chloral erhalten habe, zu veröffentlichen. Durch den Wunsch, eine Untersuchung der Einwirkung von chloriger Säure auf Toluol zu einem vorläufigen Abschluss zu bringen, wurde die vorstehende Arbeit einige Zeit unterbrochen und dadurch eine vorläufige Veröffentlichung verzögert.

Die Arbeit wurde von dem Gedanken geleitet, für die Annahme zweier Hydroxylgruppen im Chloralhydrat, also für die Formel:



weitere Belege zu liefern und die nur beschränkte Gültigkeit des Satzes, dass an einem Kohlenstoffatom nicht 2 Hydroxylgruppen liegen können, darzuthun. Ueber Bestimmung der Dampfdichte oder vielmehr Dissociationsgrenze des Chloralhydrats, sowie genauere Angaben über einige bis jetzt erhaltenen Derivate und ihre physikalische

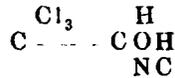
Untersuchung hoffe ich der Gesellschaft bis zu einer der nächsten Sitzungen Mittheilungen machen zu können.

Das von Bischoff und Pinner dargestellte Cyanchloralhydrat habe ich schon vor längerer Zeit erhalten und genauer untersucht, ebenso durch Einwirkung von Salzsäure auf dasselbe die Entstehung einer Säure nachgewiesen, deren Untersuchung ich auf spätere Zeit verschob.

Chloralhydrat wurde mit fast wasserfreier Blausäure in Röhren eingeschmolzen und 3—4 Stunden auf 120—130° erhitzt. Es bleibt der Röhreninhalt hierbei vollständig farblos. Beim Erkalten auf einige Grade über 0° krystallisirt das Cyanchloralhydrat in zolllangen, farblosen Prismen in den Röhren aus. Durch Umkrystallisiren aus Wasser oder noch besser aus Schwefelkohlenstoff erhält man es leicht rein, dann in sehr dünnen, rhombischen Tafeln krystallisirend, als eine fast völlig geruchlose, farblose, in Aether, Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Wasser leicht lösliche Masse. In trockener Luft ist es sehr beständig; in feuchter Luft zieht es etwas Wasser an.

Die Analysen von Substanz verschiedener Darstellung ergaben:

Berechnet nach der Formel:



Gefunden:

		I.	II.	III.
C	20.64	20.57	—	—
H	1.15	1.54	—	—
Cl	61.05	60.46	60.73	60.58
N	8.02	7.98	—	—

Durch Erwärmen mit Kalihydrat zersetzt sich die Substanz in Chloroform, Ameisensäure und Blausäure.

Dieselbe Zersetzung tritt unter Entwicklung von Blausäure mit kohlensaurem, phosphorsaurem und borsaurem Natrium ein. Bei Bestimmung der sich mit kohlensaurem Natrium entwickelnden Blausäure wurden 15.15% HNC erhalten; berechnet zu 15.47%. Schon beim Erhitzen der wässrigen Lösungen tritt eine theilweise Zersetzung unter Auftreten eines starken Blausäure-Geruchs ein.

Wässrige Lösungen von Cyanchloralhydrat halten sich bei Zimmer-temperatur wochenlang unzersetzt.

Eine wässrige Lösung von Cyanchloralhydrat wird durch salpetersaures Silber in der Kälte nicht gefällt, erst beim Erwärmen entsteht langsam ein Niederschlag von Cyansilber.

Aus nicht zu verdünnten, wässrigen Lösungen schlägt concentrirte Schwefelsäure das Cyanchloralhydrat unverändert in Oeltropfen nieder, die langsam in der Flüssigkeit erstarren. Ebenso wird es aus con-

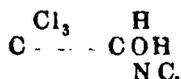
centrirten, wässrigen Lösungen durch rauchende Salzsäure Anfangs unverändert in Oeltropfen gefällt.

In Salpetersäurehydrat löst sich Cyanchloralhydrat leicht ohne bemerkbare Reaction auf; beim Erwärmen tritt schwache Oxydation unter Entwicklung von rothen Dämpfen ein und es lässt sich dann der Ueberschuss der Salpetersäure ohne weiter bemerkbare Einwirkung abrauchen. Der zurückbleibende Syrup erstarrt beim Erkalten vollständig. Wahrscheinlich entsteht hierbei das Cyanür der Trichloressigsäure. Mit weiterer Untersuchung dieses Körpers bin ich noch beschäftigt.

Der Schmelzpunkt des Cyanchloralhydrats wurde bei 58—59° C, der Erstarrungspunkt bei 57.5—58° gefunden. Das Cyanchloralhydrat lässt sich fast unzersetzt sublimiren. Bei der Destillation fängt es bei 120° unter theilweiser Spaltung an zu sieden. Der grösste Theil geht zwischen 140—145° über und erwies sich als fast reines Cyanchloralhydrat; gegen Ende der Destillation tritt weitere Zersetzung unter Bräunung ein, während der Siedepunkt auf 250° C steigt.

Bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Cyanchloralhydrat entstehen Schwefelverbindungen, mit deren Untersuchung ich auch noch beschäftigt bin.

Die leichte Zersetzbarkeit des Cyanchlorals analog der Verbindung von Blausäure mit Aldehyd und den Säure-Cyanüren, Acetylcyanür von Hübner etc. scheinen eher darauf hinzudeuten, in jenen Verbindungen die Isocyangruppe anzunehmen. Das Cyanchloralhydrat oder Isocyanchloralhydrat würde dann folgende Formel erhalten:



Die Entstehung von Säuren, hier Trichlormilchsäure, durch Einwirkung von Blausäure und Salzsäure auf Aldehyde oder Acetone würden dann als eine secundäre Reaction aufzufassen sein.

Die Beständigkeit des Cyanchloralhydrats, rein sowohl als auch in wässrigen Lösungen, seine glatte Spaltung durch alkalische Flüssigkeiten in Chloroform, Ameisensäure und Blausäure, liessen dasselbe als wahrscheinlich sehr gutes Ersatzmittel der bis jetzt in der Medicin verwandten, sehr schlecht haltbaren Blausäure-Präparate erscheinen.

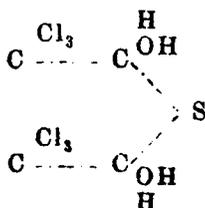
Hr. Dr. E. Külz in Marburg ist schon seit Anfang Januar mit dem Studium der physiologischen Wirkungen des Cyanchloralhydrats beschäftigt und wird in der Kürze seine Resultate veröffentlichen.

Durch Einwirkung von Chloralhydrat, Blausäure und rauchender Salzsäure, in zugeschmolzenen Röhren 4—5 Stunden auf 120—130° erhitzt, wurde nach Abscheidung des Salmiaks mit Alkohol ein schlecht krystallisirendes Zinksalz der Trichlormilchsäure gewonnen. Ich hatte den Versuch bis jetzt nicht weiter verfolgt.

Von den durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf in Aether gelöstes, wasserfreies Chloral entstehenden Schwefelverbindungen habe ich bis jetzt eine zu isoliren vermocht; dieselbe ist in Wasser unlöslich; beim Erwärmen mit demselben zersetzt sie sich unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung; in Alkohol und Aether ist sie löslich und daraus in dünnen, weissen Krystallblättchen von einem widerlichen, merkaptan-ähnlichen Geruch zu erhalten.

Die alkoholische Lösung zersetzt sich mit essigsauerm Blei direct in Schwefelblei und Chloralhydrat.

Die Analyse gab folgende Zusammensetzung:



Berechnet:

9.73 § S

Gefunden:

9.94 § S.

Marburg, den 1. März 1872.

Laboratorium des Hrn. Prof. Carius.

44. E. Lucius: Ueber die Erstarrungstemperatur des Anilins.

(Vorg. von Hrn. A. W. Hofmann.)

Nach dem, was die Lehrbücher über diese Frage sagen, soll das Anilin bei -20° noch flüssig bleiben, aber in einer Mischung von Aether und fester Kohlensäure zu einer krystallinischen Masse erstarrten. Ich fürchte fast, dass ich selber*) für diese Angaben verantwortlich bin; um so angenehmer ist es mir, dass mir die freundliche Mittheilung, welche mir Hr. Dr. Lucius von seinen Beobachtungen gemacht hat, Gelegenheit bietet, was irrtümlich in diesen Angaben zu berichtigen ist.

Im Laufe dieses Winters beobachtete Hr. Lucius, dass das Anilin in einigen grossen Vorrathsflaschen fest geworden war. Da man in den grossartigen Werkstätten der HH. Meister, Lucius und Brüning zu Höchst ein Erstarren des Anilins früher niemals wahrgenommen hatte, so vermuthete Hr. Lucius zunächst eine Ausscheidung von Toluidin oder einer anderen festen Verbindung. Bei näherer Prüfung ergab es sich aber, dass der starre Körper aus Anilin und

*) Hofmann, Ann. Chem. Pharm. XLVII. 49.