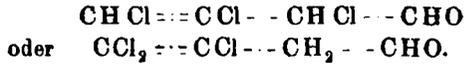


endlich das Crotonchloral selbst:



Bei Annahme dieser Constitutionsformel lässt sich ferner die Thatsache mit Leichtigkeit erklären, dass durch Reduction nur zwei Chlor durch Wasserstoff ersetzt werden, das dritte Chloratom hingegen, und zwar das am mittleren Kohlenstoff gebundene, haften bleibt, wie Krämer und ich bei der Crotonsäure, Hr. Saruow, einer mündlichen Mittheilung zufolge, beim Crotonchloral selbst es nachgewiesen haben.

#### 58. C. Bischoff und A. Pinner: Ueber Trichlormilchsäure und Trichlorangelactinsäure.

(Aus dem Berliner Univ.-Laboratorium, Cl.; vorgetragen von Hrn. Bischoff.)

##### Erste Mittheilung.

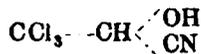
In der im vorletzten Hefte der Berichte der Gesellschaft gemachten vorläufigen Mittheilung zeigten wir, dass wir bei der Einwirkung von Blausäure oder Blausäure und Salzsäure auf Chloral einerseits zu einer directen Verbindung von Chloral und Blausäure gelangt seien, andererseits zu einer Säure, die wir als Trichlormilchsäure constatirt haben. Wir hatten uns bis dahin mit der Untersuchung der ersten dieser beiden Verbindungen, die wir Chloralcyanhydrat genannt, nicht weiter eingehend beschäftigt; und da Hr. Hagemann, dem letzten Berichte zufolge, sich schon genauer mit den Eigenschaften dieses Chloralabkömmlings vertraut gemacht hat, haben wir die weitere Untersuchung dieses Körpers unterlassen. Die ersten Resultate dagegen, die uns die begonnene eingehende Untersuchung der Trichlormilchsäure geliefert hat, theilen wir im Folgenden der Gesellschaft mit.

Die Veranlassung zu der Arbeit gab die in der vorläufigen Mittheilung schon erwähnte Notiz von Städeler, dass durch Blausäure und Salzsäure aus Chloral eine syrupartige, der Milchsäure ähnliche Säure entstehe. Den vielen Analogien zufolge, die Chloral und Aldehyd in ihren Derivaten zeigen, konnte dies nur eine dreifach chlorirte Milchsäure sein.

Wir digerirten nun Chloral, Blausäure und Salzsäure längere Zeit am aufrechtstehenden Kühler und dampften das Gemenge auf dem Wasserbade ab. Nach einiger Concentration und nach dem AuskrySTALLISIREN der ersten Salmiakkrystalle trübte sich die bis dahin klare Flüssigkeit, und alsbald schied sich ein licht-gelblich gefärbtes Oel aus,

in welchem wir die Trichlormilchsäure erhalten zu haben hofften. Nach weiterem Verdampfen erstarrte die Masse endlich beim Erkalten zu einem Krystallbrei von Salmiak, gemischt mit einer andern Verbindung, die wir durch Aether dem Gemenge entziehen konnten. Nach dem Abdunsten des Aethers blieb ein dünn-flüssiger, bald erstarrender Syrup zurück, der sauer reagirte, doch gleichzeitig, wie wir durch die charakteristische Probe constatirten, die Blausäurereaction gab. Es führte uns dies auf den Gedanken, dass Chloral und Blausäure sich würden direct vereinigen lassen, wie Simpson und Gautier dies für den Aldehyd dargethan, und dass wir in unserm Versuche dies etwa entstandene Cyanid durch die zu verdünnte Salzsäure nicht völlig zersetzt hätten.

In der That rechtfertigten die darauf folgenden Versuche unsere Argumentation. Wir digerirten Chloral mit starker wässriger Blausäure ein bis zwei Tage lang am aufrecht stehenden Kähler und dampften darauf die Flüssigkeit auf dem Wasserbade ab. Es verflüchtigte sich der stets angewandte Ueberschuss der Blausäure, und es blieb ein dünnflüssiges Oel, das beim Erkalten leicht und schnell zu einer Krystallmasse von farblosen Prismen erstarrte. In Wasser, Alkohol und Aether war es leicht löslich. Als Spaltungsproducte durch Alkalien liessen sich Chloroform, Ameisensäure und Blausäure mit Leichtigkeit erkennen. Die Analyse des Products lieferte Werthe der Formel



entsprechend.

	Theorie	Gefunden	
Cl	61.05	60.78	60.9
N	8.02	8.4	8.12.

Den Schmelzpunkt der Substanz fanden wir bei 60—61° liegend. Die Ausbeute auf dem angegebenen Wege ist eine fast vollkommen theoretische, wenn man die Digestion der Blausäure und des Chlorals im Wasserbade vornimmt. Einen sehr geringen Verlust erleidet man nur dadurch, dass sich das Chloralcyanhydrat beim Eindampfen ein wenig mit Wasserdämpfen verflüchtigt.

Simpson und Gautier erhielten das entsprechende Vereinigungsproduct von Aldehyd und Blausäure, indem sie wasserfreie Blausäure und Aldehyd, in den den Gewichtsverhältnissen nach berechneten Mengen, bei mässiger Wärme im zugeachmolzenen Rohr sich selbst überliessen. Es hatten sich beide Körper nach einiger Zeit zu einem farblosen Oel von 182° Siedepunkt vereinigt, das sich beim Destilliren jedoch wieder in seine Componenten zurücksplattete. Wir versuchten auch auf diesem Wege das Cyanid zu erhalten, jedoch ohne Erfolg. Lange Zeit blieb das Gemisch von Chloral und wasser-

freier Blausäure ohne jede Veränderung. Nach einigen Wochen bräunte es sich und zuletzt verharzte es zu einer braunen zähen Masse, aus der sich kein reines Produkt abscheiden liess.

#### Trichlormilchsäure.

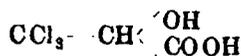
In gleicher Weise, wie Simpson und Gautier die Verbindung von Blausäure und Aldehyd in gewöhnliche Milchsäure überführten, gelang uns bei der Chloralverbindung die Ueberführung in die entsprechende Säure. Wir digerirten dazu das Cyanid mit starker wässriger Salzsäure und zwar so lange, bis der Kolbeninhalt keine Cyanreaction mehr gab, woraus wir auf die vollständige Zersetzung des Cyanides schliessen konnten. Die Digestion geschah im Wasserbade bei mässiger Hitze, weil sich sonst leicht ein Theil des Cyanids in Chloral und Blausäure spaltet, welche letztere dann für sich in Ameisensäure übergeht, während ersteres unverändert bleibt. Das Chloral verflüchtigt sich dann beim Abdampfen mit den Wasserdämpfen und an seinem charakteristischen Geruch kann man die stattgehabte Zersetzung constatiren.

Operirt man dagegen vorsichtig, so ist die Ausbeute an der entstehenden Säure eine fast vollkommen theoretische, wenn man von der geringen Menge, die sich mit Wasserdämpfen verflüchtigt, absieht. Nach dem Abdampfen der Flüssigkeit und Verjagen der Salzsäure liess sich aus dem zurückbleibenden Gemenge von Trichlormilchsäure und Salmiak erstere durch Aether trennen und nach dem Abdunsten des Aethers blieb die reine Säure als Syrup zurück, der, im luftverdünnten Raum der letzten Spuren des Aethers und Wassers beraubt, zu einer fast farblosen aus Prismen bestehenden Krystallmasse erstarrte.

Die Analyse der durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigten Substanz ergab:

	Theorie	Gefunden	
C <sub>3</sub> =	18.60	18.53	
H <sub>3</sub> =	1.55	1.74	
Cl <sub>3</sub> =	55.04	55.1	54.88
O <sub>3</sub> =	24.81		
	<u>100.00.</u>		

Der Schmelzpunkt der Säure, die wir der Constitution nach folgendermaassen aufzufassen haben



liegt zwischen 105—110°. Genau lässt er sich nicht bestimmen, da die Säure schon vorher etwas erweicht und allmählich zwischen diesen Temperaturgrenzen zerfliesst. Von Derivaten der Säure haben wir

vorläufig einige Salze dargestellt und einige Aether, von letzteren haben wir bis jetzt nur den Aethyläther vollkommen rein erhalten können.

Bei der Darstellung der Salze muss man jede Erwärmung der Säure durch Zusatz der Basen vermeiden, da diese ein Zerfallen bewirkt und zwar bei schwächeren Basen in Chloral und Ameisensäure, bei stärkeren in Chloroform und Ameisensäure, so dass das Chloral sich hierbei selbst wieder spaltet. Ein Auftreten von Glyoxylsäure, die wir zuerst erwarteten, konnten wir nicht bemerken.

Man stellt die Salze dar durch Neutralisiren der Säure theils in alkoholischer, theils in wässriger Lösung mit den Alkalien oder Metallcarbonaten und Abdunsten im Vacuum.

#### Ammoniumsalz.

Durch Sättigen alkoholischen Ammoniaks und Abdampfen im luftverdünnten Raum erhalten, stellt es bald aus Blättchen bestehende, rein weisse Krystallrinden dar, bald wohl ausgebildete rhombische Blättchen.

Die Ammoniumbestimmung des im luftleeren Raum getrockneten Salzes gab

	Theorie	Gefunden
Ammonium	8.55	8.26

#### Kalisalz.

Durch Neutralisation von alkoholischem Kali auf gleiche Weise erhalten, blieb es lange Zeit ein unkrystallisirbarer Syrup, der endlich zu einer aus Prismen bestehenden bräunlichen Masse eintrocknete. Die Kalibestimmung ergab

	Theorie	Gefunden
Kalium	16.9	17.44

#### Natronsalz.

Ebenso dargestellt krystallisirt leichter in ziemlich grossen klinorhombischen Tafeln und Prismen.

#### Zinksalz,

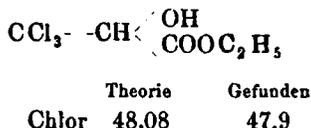
das für die Milchsäuren sonst sehr charakteristisch ist, ist es durchaus nicht bei der Trichlormilchsäure. Die wässrige Lösung der Trichlormilchsäure, mit frisch gefälltem Zinkcarbonat neutralisirt, liess beim Abdampfen im Vacuum das Salz als halb amorph, halb krystallisirenden Rückstand zurück.

Von den Aetherarten der Trichlormilchsäure haben wir bis jetzt nur den Aethyläther in reiner Form erhalten, der sich in seinen

Eigenschaften, wie es scheint, sehr wesentlich vor den andern, die wir darzustellen suchten, auszeichnet.

#### Aethyläther,

Leitet man in eine Auflösung von Trichlormilchsäure in absolutem Alkohol trocknes Salzsäuregas, so erwärmt sich die Lösung und auf Zusatz von Wasser scheidet sich ein Oel aus. Bleibt die mit Salzsäure übersättigte Lösung sich selbst überlassen, so scheiden sich schöne wohl ausgebildete Tafeln mit messbaren Winkeln ab. Die davon abgegossene Flüssigkeit lässt auf Zusatz von Wasser ein aus Prismen bestehendes Krystallpulver fallen von gleicher Zusammensetzung mit den Krystallen. Es ist dies der Aethyläther der Trichlormilchsäure



Der Schmelzpunkt liegt bei 66 — 67°. In Wasser ist er fast ganz unlöslich. Er besitzt einen schwach aromatischen Geruch.

Vom Methylalkohol und Amylalkohol haben wir auch Aether erhalten, sehr hoch siedende Flüssigkeiten, die, wie es scheint durch Wasser zersetzt werden, wie dies bei den Aethern der Milchsäure der Fall ist. Ihre Reinigung ist deshalb nicht leicht. Mit ihrer Untersuchung sind wir noch beschäftigt. Auch hoffen wir bald von weiteren Derivaten der Gesellschaft Mittheilung machen zu können.

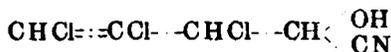
Wir haben die Reaction der Blausäure und Blausäure und Salzsäure auf Chloral auch auf Crotonchloral ausgedehnt und sind dabei zu den entsprechenden Verbindungen des Crotonchlorals gelangt.

#### Crotonchloralcyanhydrat.

Bei der Digestion von Crotonchloral und starker wässriger Blausäure wirkt letztere der Schwerlöslichkeit des Crotonchloralhydrats wegen nur langsam ein. Setzt man zu dem Gemisch etwas Alkohol, so geht die Ueberführung in das Cyanid besser von Statten, das sich zum grössten Theil seiner geringen Löslichkeit wegen als Oel am Boden des Digerirkolbens abscheidet, wenn nicht ein etwa zu grosser Alkoholzusatz seine Löslichkeit bedingt. Dampft man nach der Digestion die Flüssigkeit auf dem Wasserbade ab, so bleibt das Cyanid nach Verjagung der überschüssigen Blausäure vollkommen rein zurück und erstarrt schnell zu einem Krystallkuchen, der in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem leichter löslich ist, noch leichter in Alkohol und Aether. Der Schmelzpunkt der gereinigten Substanz liegt bei 101 — 102°. Die Analyse ergab

	Theorie	Gefunden
Chlor	53.12	52.98
Stickstoff	6.98	7.2.

Es verflüchtigt sich dies Cyanid weit weniger mit Wasserdämpfen als das des Chlorals *par excellence*, die Ausbeute ist daher eine vollkommen theoretische. In mässig starker Salzsäure löst es sich beim Erwärmen auf und scheidet sich unzersetzt beim Erkalten in dünnen, weissen, fettglänzenden Blättchen wieder aus. Die Constitution dieses Körpers wäre die folgende



Wird das Cyanid mit sehr starker Salzsäure auf dem Sandbade am aufrecht stehenden Kühler digerirt, so wird es vollkommen zersetzt und zwar unter Bildung einer Säure, für die wir aus gleich näher zu erörternden Gründen, den Namen Trichlorangelactinsäure vorschlagen.

#### Trichlorangelactinsäure.

Nach eintägiger Digestion des Cyanids mit sehr starker Salzsäure schieden sich beim Erkalten aus der klar gebliebenen Flüssigkeit rhombische Tafeln aus, die in kaltem Wasser fast unlöslich, von jeder Spur anhängender Salzsäure leicht gereinigt werden konnten; in Alkohol und Aether waren sie leicht löslich. Aus kochendem Wasser umkrystallisirt, wurden sie in schönen klinorhombischen Krystallen mit messbaren Winkeln erhalten von der Form der Gypskrystalle, auch in den charakteristischen, schwalbenschwanzartig verwachsenen Zwillingen. Die Analyse gab folgende Werthe

C <sub>3</sub> =	27.33	27.06
H <sub>3</sub> =	2.28	2.88
Cl <sub>3</sub> =	48.52	48.48
O <sub>3</sub> =	21.87	
	<u>100.00.</u>	

Der Körper erwies sich als Säure. Sein Schmelzpunkt liegt bei 140°. Es wäre diese Verbindung die dreifach chlorirte Milchsäure, welche der Angelicasäure entspräche und demgemäss die erste bis jetzt bekannte Milchsäure eines ungesättigten Aldehyds. Wir schlagen vor, die chlorfreie Säure, die wir aus Crotonaldehyd zu erhalten hoffen, Angelactinsäure zu nennen und die unsere Trichlorangelactinsäure. Die Constitution wäre



Die möglichst concentrirte wässrige Lösung mit concentrirter Silbernitratlösung versetzt, giebt bei allmählichem Erkalten schöne Krystalle eines durch Licht und Erwärmung leicht zersetzbaren Silber-salzes. Die Untersuchung des Cyanids und der Säure führen wir weiter fort.

## Correspondenzen.

59. A. Henninger, aus Paris, den 15. März 1872.

Der geehrte Vorstand der Chemischen Gesellschaft hat mir die Correspondenzen für Frankreich übertragen. Ich werde versuchen dem Beispiele meines Vorgängers, Hrn. Friedel, zu folgen und regelmässig und in kürzester Frist Referate über die chemischen Arbeiten Frankreichs bringen.

Es sind nun anderthalb Jahre verflossen, seitdem Hr. Friedel genöthigt war, die Correspondenzen einzustellen; es sei mir jedoch erlaubt, diesen Zeitraum zu übergehen, da sich die Arbeiten der französischen Chemiker bereits im Auszuge in anderen Zeitschriften finden und nur einen kurzen Ueberblick der Arbeiten, welche seit Anfang dieses Jahres veröffentlicht worden, zu geben.

Sitzung der Academie vom 2. Januar 1872.

Hr. C. Saint-Pierre hat im Anschluss an frühere Arbeiten die Zersetzung der Lösungen der sauren schwefligsauren Salze des Baryums und Bleis bei 100<sup>o</sup> studirt. Es bildet sich schwefelsaures Salz, freie Schwefelsäure, Thionsäuren und etwas freier Schwefel. Schweflige Säure bleibt unter denselben Umständen unverändert.

Nach den Versuchen der HH. Rabuteau und Massul sind die Cyanate des Kaliums und Natriums nicht giftig; der Organismus verwandelt sie in kohlensaure Salze. Das cyansaure Natron kann bis zu 1 Grm. in die Venen eines Hundes eingespritzt werden, ohne den Tod herbeizuführen; der Urin wird alsdann alkalisch. Das Kaliumcyanat bewirkt, wie überhaupt die Kaliumsalze, bei so starker Dosis den Tod.

Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 5. Januar 1872.

Hr. Bourgoïn hat durch Erhitzen von brommaleinsaurem Silber  $C_4HBrO_4 \cdot Ag_2$  mit Brommaleinsäure  $C_4H_3BrO_4$  eine krystallisirte Säure erhalten, welche nach ihm vielleicht Oxymaleinsäure ist.

Durch Behandeln der Chlorsubstitutionsderivate des Anthracen's mit Salpetersäure und Schwefelsäure hat Hr. Schützenberger rothe, dem Alizarin ähnliche Nadeln erhalten. Diese Substanz ist in Kali