

erhalten wird, wenn man rasch abdestillirt, dagegen fast nur Benzonitril, wenn längere Zeit erhitzt wird. Das benzoësaure Ammoniak erzeugt beim Erhitzen mit Benzamid kein Benzonitril; und aus den Versuchen von Letts scheint sich zu ergeben, dass die Amide der fetten Säuren schwerer als die der aromatischen Säuren von den zugehörigen Kalisalzen in Nitrile umgewandelt werden.

### 39. O. Wallach: Ueber die Einwirkung von Cyankalium auf Chloral; eine neue Darstellungsweise der Dichloressigsäure.

(Mittheilung aus dem Universitäts-Laboratorium zu Bonn.)

(Eingegangen am 14. Februar.)

Der Versuch Cyankalium auf Chloral einwirken zu lassen, wurde von mir schon früher<sup>1)</sup> in der Hoffnung unternommen, die CN-Gruppe in das Chloral einführen zu können. Ich habe meine damals unterbrochene Arbeit, welcher die angestellten Versuche eine andere als die ursprünglich beabsichtigte Richtung gegeben hatten, wieder aufgenommen und theile die erhaltenen Resultate mit.

Trägt man in eine alkohol. Lösung von 1 Mol. Chloralhydrat allmählig 1 Mol. Cyankalium ein, oder fügt man umgekehrt zu 1 Mol. Cyankalium, welches sich unter absol. Alkohol befindet, 1 Mol. Chloralhydrat, so vollzieht sich unter heftigem Aufkochen der Masse eine lebhafte Reaction, während welcher Ströme von Blausäure entweichen. Schon während des Erkaltens krystallisiren aus der Flüssigkeit gewöhnlich glänzende Blätter heraus. Nach dem Zusatz von Wasser lösen sich die letzteren, und am Boden des Gefässes scheidet sich als Hauptproduct ein schweres Oel ab. Dieses wurde von der wässrigen Lösung abgehoben, getrocknet und rectificirt, wobei der bei weitem grösste Theil der Flüssigkeit zwischen 150—170° überging. Das über 170° Uebergehende zersetzte sich unter Salzsäure-Abspaltung. Nach mehrmaligem Fraktioniren stellte sich der Siedepunkt immer deutlicher zwischen 154—157° ein. Die so erhaltene Flüssigkeit roch sehr ähnlich wie Essigäther und die Analyse ergab Zahlen, welche keinen Zweifel darüber lassen, dass der gewonnene Körper Dichloressigsäureäthyläther ist.

Berechnet.	Gefunden.	
C — 30.57 pCt.	30.29	—
H — 3.82	3.91	—
Cl — 45.22	45.26	45.35

Eine Untersuchung der höher siedenden Antheile zeigte ferner, dass in diesen ein fester, krystallisirbarer Körper enthalten sei, wel-

<sup>1)</sup> Diese Berichte V. 256.

cher dem Dichloressigäther bei der Destillation hartnäckig folgte und sich eben bei gesteigerter Temperatur unter Abgabe von HCl zersetzte. Diese feste, in ziemlich reichlicher Menge abgeschiedene Verbindung wurde durch Krystallisation aus Aether leicht rein erhalten und zeigte dann einen Schmelzpunkt von 61—62°. Eine Chlorbestimmung ergab 61.01 pCt. Chlor. Das von Pinner und Bischoff und gleichzeitig von Hagemann durch Einwirkung von Blausäure und HCl auf Chloral dargestellte Chloralcyanhydrat verlangt 61.05 pCt. Chlor. Der in dem Aether gelöste Körper ist also zweifellos mit jenem identisch und entsteht durch Anlagerung der bei der beschriebenen Reaction frei werdenden Blausäure an Chloral.

Wie gesagt, ist es nicht ganz leicht, den Aether durch Destillation von dem Chloralcyanhydrat zu trennen; auch häufig fraktionirte Portionen von richtigem Siedepunkt, rochen nach einiger Zeit noch stark nach Blausäure, welche von der Zersetzung des darin enthaltenen Cyanids herrührte. Ich habe es zweckmässig gefunden, den Aether wiederholt mit Wasser durchzuschütteln und dann mit dem Wasserdämpfen zu destilliren, mit denen er ungemein leicht flüchtig ist. Auf diese Weise erhält man ein vollständig reines, zwischen 156 bis 157° constant siedendes Produkt.

Der reine, trockene Dichloressigaether ist übrigens (entgegen sonst gemachten Angaben) beständig; ich bewahre ein Präparat seit vielen Monaten über Chlorcalcium auf, ohne dass es Spuren von Zersetzung zeigt. Im zugeschmolzenen Rohr mit conc. HCl kurze Zeit bis gegen 150° erhitzt, giebt er Chloreaethyl und Dichloressigsäure. Alkoholisches Kali zersetzt ihn in der Kälte sofort, während die ganze Masse augenblicklich zu einem Krystallbrei von dichloressigsäurem Kalium erstarrt. Eine Kaliumbestimmung des Salzes gab:

	Berechnet.	Gefunden.
Ka	23.35 pCt.	23.46.

Die Ausbeute an reinem Dichloressigäther aus Chloral ist eine so bedeutende, dass die angegebene einfache Methode als ergiebigste und bequemste Darstellungsweise für denselben gelten muss.

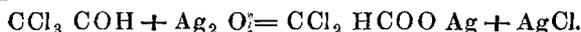
Um die bei der Einwirkung von CNK auf alkohol. Chloral entstehenden Nebenprodukte zu untersuchen, wurde die vom Chloressigäther abgehobene wässrige Flüssigkeit, in welcher sich die anfangs ausgeschiedenen Krystalle befanden, auf dem Wasserbad zur Trockne abgedampft und die organische Masse von dem reichlich ausgeschiedenen Chlorkalium durch absoluten Alkohol getrennt. In letzteren ging im Wesentlichen nur eine schön krystallisirende Verbindung<sup>1)</sup>, welche sich als dichloressigsäures Kalium ergab.

<sup>1)</sup> Nach Chloralcyanhydrat, welches theilweise mit in die wässrige Flüssigkeit gehen mag, wurde hier nicht besonders gesucht.

berechnet	gefunden
Cl. — 42.52 pCt. . . . .	42.39 pCt.
K. — 23.35 - . . . . .	23.42 -

Das so erhaltene dichloressigsäure Kalium — welches beiläufig Silberlösung stark reducirt — krystallisirt aus Alkohol in grossen Blättern von starkem Atlasglanz, während H. Müller angiebt<sup>1)</sup>, die Alkalisalze der Dichloressigsäure krystallisirten nur schwierig. Dieselbe Beobachtung machte ich bei dem Kalisalz, welches aus rectificirter käuflicher, durch Substitution aus Essigsäure dargestellter Dichloressigsäure von richtigem Siedepunkt bereitet wurde; bei sehr häufigem Umkrystallisiren gelingt es aber auch das aus der käuflichen Säure gewonnene Salz in Blättchen zu erhalten.

Ueber die Bildung von Dichloressigsäure — abgesehen von der durch Substitution aus Essigsäure erhaltenen — liegen nun schon einige Angaben vor. Paterno erhielt sie kürzlich durch Oxydation von Dichloraldehyd mit Salpetersäure. Maumené will sie (nähere Angaben fehlen gänzlich<sup>2)</sup>) schon vor langer Zeit durch Erhitzen von Chloral mit Silberoxyd erhalten haben. Falls sich dies bestätigt, hätte man:

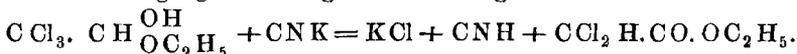


Ferner erhielten 1864 Fischer und Geuther Dichloressigäther aus Chlorkohlenstoff ( $\text{C}_2 \text{Cl}_4$ ) und alkoholhaltigem Natriumäthylat. Diese Reaction könnte man sich so erklären, dass zunächst

durch Anlagerung  $\begin{array}{c} \text{CCl}_2 \text{H} \\ | \\ \text{CCl}_2 \text{C}_2 \text{H}_5 \text{O} \end{array}$  entsteht und nun 2 Chlor durch

Natrium herausgenommen und durch Sauerstoff ersetzt worden.

Fast noch weniger einfach schien anfangs die Interpretation der Dichloressigätherbildung aus Chloral im vorliegenden Falle zu sein. Wenn man annimmt, dass in der ursprünglichen Lösung von Chloralhydrat in Alkohol, Chloralalkoholat vorhanden ist, so könnte man sich den Vorgang durch folgende Gleichung versinnbildlichen:

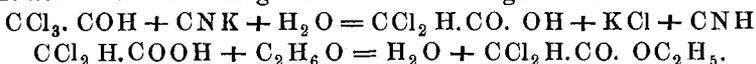


Nach dieser Annahme würde also zunächst das Kalium im CNK ein Cl aus dem Chloral binden, während das freiwerdende CN mit H des OH entweicht. Dabei wird aber ferner die sehr unwahrscheinliche Annahme nöthig, dass das im Chloral bis dahin an das zweite Kohlenstoffatom gebundene Wasserstoffatom während der Reaction an das erste Kohlenstoffatom geht, um das ausgetretene Cl zu ersetzen. Diese Schwierigkeit, eine Wanderung des Wasserstoffs im Molekül annehmen zu müssen, schien mir nun dadurch beseitigt

<sup>1)</sup> Zeitschrift f. Chem. u. Pharm. 1864. 479.

<sup>2)</sup> cf. Compt. rend. 61. 953.

werden zu können, dass man sich bei der Reaction das CNK als auf wasserfreies Chloral und Wasser gleichzeitig wirkend denkt. Bei Herausnahme des Cl durch Kalium wird dann zugleich das CN sich mit 1 Wasserstoffatom aus dem Wasser zu CNH vereinigen, während das andere Wasserstoffatom das Chlor ersetzt, und der Sauerstoff den entstandenen Dichloraldehyd zu Dichloressigsäure oxydirt, welche dann ihrerseits im Entstehungszustande mit dem vorhandenen Alkohol Aether zu bilden vermag. Danach fände Folgendes statt.



Diese Annahme, dass die Anwesenheit von Wasser bei der Reaction zwischen CNK und Chloral eine wesentliche Bedingung sei, wurde durch die Beobachtung zur Gewissheit, dass unter trockenem, alkohol-freiem Aether wasserfreies Chloral gar nicht auf CNK einwirkt, vielmehr wurde ersteres bei kurzem Stehen mit diesem in die unlösliche Modification umgewandelt. Ebenso bleibt die Reaction aus, wenn ganz trocknes Benzol als Verdünnungsmittel angewandt wird, und selbst wenn man, bei gewöhnlicher Temperatur, wasserfreies Chloral direkt auf getrocknetes Cyankalium giesst. — Verließ aber die Reaction wirklich, wie die gegebene Gleichung es ausdrückt, so musste Chloralhydrat auf CNK unter Blausäureabspaltung und Bildung freier Dichloressigsäure einwirken. Und in der That findet schon bei schwachem Erwärmen eine lebhafte Reaction zwischen beiden Körpern statt. Um die dabei eintretende starke Braunfärbung zu vermeiden, habe ich den Versuch in der Weise angestellt, dass äquivalente Mengen von Cyankalium und Chloralhydrat gemengt und mit einer geringen, zur Lösung eben ausreichenden Menge Wasser versetzt wurden. Bei gelinden Erwärmen tritt dann eine heftige Reaction ein, und das massenhaft dabei entweichende, mit grosser violetter Flamme brennende Gas ist wasserfreie Blausäure.

Nach beendeter Einwirkung wurde das überschüssig zugesetzte Wasser, soviel als thunlich, durch Verdunsten auf dem Wasserbade von der fast farblos gebliebenen Masse entfernt und nach dem Erkalten die entstandene Flüssigkeit von den ausgeschiedenen Krystallen abgossen und rectificirt. Znnächst ging noch Wasser und etwas Chloralhydrat über, dann stieg das Thermometer schnell über 180° und der von 190—200° aufgefangene Theil hatte alle Eigenschaften der freien Dichloressigsäure.

Die rückständigen Krystalle waren ein Gemenge von Chlorkalium, und dichloressigsäurem Kalium (wohl meist durch Verunreinigung des Cyankaliums mit freiem oder kohlen-säurem Alkali entstanden), welche sich leicht durch Alkohol von einander trennen liessen.

Ein Zweifel, das die Reaction thatsächlich in der angeführten Weise verläuft, kann danach nicht mehr statthaben.

Um die Wirkung des Cyankaliums auf Chloralhydrat unter veränderten Bedingungen zu studiren, habe ich ausserdem schon vor Anstellung des letzterwähnten Versuches, beide unter Benzol zusammengebracht.

Auch in diesem Fall ist die Reaction eine äusserst heftige, je nach den Bedingungen, die man wählt, erhält man aber andere Producte. Löst man Chloralhydrat in Benzol und giesst die Lösung auf Cyankalium, welches sich in einem geräumigen Kolben gleichfalls unter Benzol befindet, so erfolgt bei schneller Vermischung der Masse so heftige Reaction, dass ein Theil des Kolbeninhalts hinausgeschleudert wird. Mässigt man durch langsames Hinzufügen die Einwirkung, so entwickelt sich gewöhnlich reichlich Blausäure, und man erhält nach dem Abfiltriren des Benzols von der rückständigen, schwarzen, schmierigen Masse fast nur Chloralecyanhydrat. (Gefunden 60.91 pCt. Chlor statt 61.05 pCt.)

Verfährt man aber in der Weise, dass man festes Chloralhydrat, erst in kleineren, dann grösseren Portionen in grossen Zwischenräumen zu dem unter Benzol befindlichen CNK fügt, so entsteht wenig Chloralecyanhydrat, und das Benzol setzt nach dem Filtriren beim freiwilligen Verdunsten eine Menge kleiner in Wasser völlig unlöslicher, stickstoffhaltiger Krystalle ab, die unter dem Mikroskop als schön ausgebildete (rhombische?) Prismen erscheinen.

Aus Chloroform oder Aether umkrystallisirt, schmelzen die Krystalle bei 123—124° unter Aufschäumen und Braunfärbung. Beim Destilliren tritt unter Verkohlung Zerfall ein, wobei Chloral und Chloralid (Schmelzp. 112—114°) als Spaltungsproducte deutlich nachgewiesen werden konnten. Dasselbe bewirkt conc. Schwefelsäure. Als Mittel aus einer Reihe von Analysen ergab sich als Zusammensetzung:

C	19.8 pCt.
H	1.5 -
Cl	67.9 -
N	3.3 -

Daraus berechnet sich etwa als empirische Formel:



Eine bestimmte rationelle Formel, deren sich mehrere mit grösserer oder geringerer Wahrscheinlichkeit aus der empirisch gefundenen formen liessen, für diesen Körper schon aufzustellen, scheint bisher um so weniger gerechtfertigt zu sein, als man über die Constitution des Chloralids (also des einen Spaltungsproductes) noch völlig im Unklaren ist.

Es sei hier beiläufig eingefügt, dass im Chloralid<sup>1)</sup>, dessen em-

<sup>1)</sup> Das reine Chloralid schmilzt, meinen Beobachtungen nach, bei 114—115° und siedet ganz constant und ohne Zersetzung bei 272—273°.

pirische Formel ja zu  $C_5H_2Cl_6O_3$  angenommen wird, eine OH-Gruppe nicht mehr enthalten zu sein scheint; wenigstens wirkt  $PCl_5$  in der Siedhitze gar nicht und in zugeschmolzenen Röhren erst bei Temperaturen auf dasselbe ein, bei welchen im  $PCl_5$  schon das durch Dissociation entstandene  $Cl_2$  als wirksam gedacht werden muss.

#### 40. Th. Zincke: Ueber eine neue Reihe aromatischer Kohlenwasserstoffe.

Dritte Mittheilung.

(Aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 14. Febr.)

Schon früher habe ich erwähnt, dass bei der Einwirkung von Zinkstaub auf ein Gemisch von Benzol und Benzylchlorid neben dem Benzylbenzol (Diphenylmethan) noch verschiedene Kohlenwasserstoffe entstehen. Die Trennung und Reindarstellung derselben ist mir jetzt, wenigstens der Hauptsache nach, gelungen.

Hat man aus dem Rohproduct der Reaction alles Benzylbenzol abdestillirt, so steigt die Temperatur rasch bis zur Thermometergrenze und darüber und man erhält in reichlicher Menge ein öliges Destillat, welches nach einiger Zeit zu einem körnig-krystallinischen Brei erstarrt. Gegen Ende der Destillation, wenn sich nur noch wenig Substanz in der Retorte befindet, destillirt in kleiner Menge ein gelber fester Körper, welcher gesondert aufgefangen wurde, und schliesslich verkohlt der Rückstand. Die breiförmige, etwa eben so viel wie das erhaltene Benzylbenzol betragende Masse wurde zunächst einige Mal mit kleinen Quantitäten Aether behandelt, um die flüssigen Producte zu entfernen, und der Rückstand wiederholt ausgepresst. Die vereinigten ätherischen Lösungen setzten nach einiger Zeit krystallinische Krusten ab, die von der Mutterlauge befreit, mit Aether gewaschen, abgepresst und mit dem zuerst erhaltenen vereinigt wurden; in dem Aether blieb schliesslich ein dickes Oel gelöst, welches auch bei längerem Stehen in der Kälte Nichts abschied. Aus heissem absolutem Alkohol umkrystallirt, gaben die festen Producte lange, gut ausgebildete, harte, glänzende Spiesse, die meistens an beiden Enden zugespitzt waren, bei rascherem Erkalten wurden auch wohl kleinere prismatische Krystalle erhalten, während in den Mutterlauge sich ausser etwas öligen Producten noch ein anderer Kohlenwasserstoff befand. Die erwähnten spießigen Krystalle sind dieselben, von denen W. Doer in diesen Berichten V. 795 spricht; sie besaßen ganz den Habitus eines chemischen Individuums, schmolzen constant bei  $83-84^0$