

347. C. O. Čech und A. Steiner: Notiz über Chlorbromessigsäure.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCLXIX; eingegangen am 10. August.)

1 Mol. Monochloressigsäure und 1 Mol. Brom wirken bei 160° auf einander ein. Nach 3—4 Stunden ist die Reaction zu Ende, die Flüssigkeit wasserhell geworden. Beim Oeffnen der Röhren ist grosse Vorsicht nöthig, da in Folge der raschen Entwicklung der comprimirtten Chlor- und Bromwasserstoffsäure leicht Explosionen entstehen. Es empfiehlt sich, die Röhren von Zeit zu Zeit zu öffnen, um sie des gewaltigen Drucks zu entlasten, und dann bis zur Vollendung der Reaction weiter zu erhitzen.

Aus dem zwischen 200 u. 230° siedenden farblos durchsichtigen Reactionsproduct wurde eine bei 201° constant siedende Flüssigkeit herausfractionirt, welche sich bei der Analyse als die reine Monochlormonobromessigsäure erwies. Die Säure hat einen stechenden Geruch und übt auf die Epidermis eine zerstörende Wirkung aus.

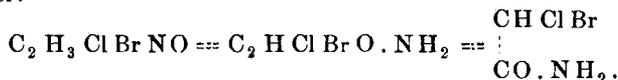
Wir haben vergeblich versucht, die Chlorbromessigsäure im krystallisirten Zustande zu gewinnen; selbst aus dem Bleisalze durch Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzt, wurde sie stets als eine Flüssigkeit erhalten; es ist dies auffallend, da sämmtliche Chlor-, Brom- und Jodderivate der Essigsäure leicht krystallisiren.

Die Salze der Chlorbromessigsäure sind in Wasser leicht löslich, sogar auch das in Nadeln krystallisirende Silbersalz, dessen Lösung sich unter Ausscheidung von Chlor- und Bromsilber schnell zersetzt.

Den Aethyläther der Säure erhält man leicht durch Erhitzen der in Alkohol gelösten Säure im Wasserbade am Rückflusskühler. Er stellt eine farblose, bei 160—163° unter partieller Zersetzung siedende Flüssigkeit dar, welche einen angenehmen Geruch nach Pfeffermünz besitzt.

Durch Behandlung des Chlorbromessigsäureäthyläthers mit wässrigem Ammoniak erhält man das Amid der Säure, welches in langen, bei 126° schmelzenden Nadeln krystallisirt.

Die Analyse dieses wohl charakteristischen Körpers führte zu der Formel:

**348. C. O. Čech: Ueber das Verhalten des Chloralhydrats bei der gleichzeitigen Einwirkung von Kaliumcyanid und Kaliumcyanat.**

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCLXX; eingegangen am 10. August.)

Die in der vorhergehenden Notiz beschriebenen Versuche über die Chlorbromessigsäure sind mir Veranlassung gewesen, auch die Dichloressigsäure etwas genauer zu studiren. Zur Darstellung einer

grösseren Menge dieser bis jetzt noch so wenig untersuchten Verbindung schien es angezeigt, die Methode anzuwenden, über welche Wallach ¹⁾ vor einiger Zeit der Gesellschaft Mittheilung gemacht hat und welche bekanntlich in der Einwirkung des Cyankaliums auf das Chloralhydrat besteht.

Bei diesen Versuchen habe ich einige Erscheinungen beobachtet, welche ich des Schlusses des Semesters halber der Gesellschaft mittheilen zu dürfen bitte, obwohl die Untersuchung noch nicht zu einem definitiven Abschlusse gekommen ist.

Wallach hat sich bei seinem Versuche concentrirter Lösungen von Chloralhydrat und Cyankalium bedient. Da jedoch bei Anwendung concentrirter Flüssigkeiten die Einwirkung eine sehr stürmische ist, die Mischung sich stark erwärmt und unter Entwicklung reichlicher Mengen von Blausäure durch Ausscheidung von Paracyan stark sich bräunt, so habe ich versucht, diesen Uebelstand zu beseitigen, indem ich mit verdünnten Lösungen arbeitete. Allein bei Anwendung verdünnter Lösungen von Chloralhydrat und Cyankalium findet die von Wallach beobachtete Ausscheidung von Krystallen von dichlor-essigsäurem Kalium nicht mehr statt, sondern es tritt allmählich eine bis zur schwachen Erwärmung der Flüssigkeit sich steigernde Reaction ein, in welcher sich unter Entwicklung von Blausäure im Laufe einiger Stunden feine, kleine, weisse, prismatische Krystallnadeln in erheblicher Menge ausscheiden. Je verdünnter die beiden Lösungen sind, desto langsamer vollzieht sich diese Reaction, und man erhält in solchem Falle nach zwölfstündigem Stehenlassen des Gemisches prachtvolle, bis $1\frac{1}{2}$ Zoll lange Krystallprismen. Erwärmung der verdünnten Lösungen muss sorgfältig vermieden werden, weil sich alsdann die Flüssigkeit bräunt, ohne Krystalle abzuscheiden. Die so dargestellte Verbindung enthält kein Kalium, sondern verflüchtigt sich, auf dem Platinbleche erhitzt, vollständig unter Entwicklung von nach Blausäure und Isonitrilen riechenden Dämpfen, ohne Rückstand zu hinterlassen. Die Krystallnadeln sind in Aether, Alkohol und Wasser löslich. In kaltem Wasser schwer löslich, können sie aus erwärmter wässriger Lösung nicht wiedergewonnen werden, da sie sich unter Abspaltung von Blausäure zersetzen. Aus Aether und Alkohol krystallisirt der Körper ohne Schwierigkeit. Man erhält ihn am besten rein, indem man die concentrirten alkoholischen Lösungen mit Wasser versetzt, welches ihn als schnell krystallinisch erstarrendes Oel ausfällt. Hat man nur bis zur Trübung Wasser zugefügt, so entsteht erst beim Umreiben mit einem Glasstabe ein voluminöser Niederschlag von feinen, weissen Krystallen. Sie schmelzen bei 80° und verflüchtigen sich mit charakteristischem Geruch bei 100° vollkommen. Der

¹⁾ Wallach, diese Berichte VI, 117.

geschmolzene Körper erstarrt beim Erkalten zu einer durchscheinenden, strahligen Krystallmasse. Verdünnte Säuren üben selbst beim Kochen nur eine geringe Wirkung auf den Körper aus; durch Alkalien wird derselbe unter Abscheidung von Ameisensäure und bei weiterem Kochen von Kohlensäure zersetzt.

Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen führen zu der Formel:

$$C_4 H_2 Cl_2 N_2 O_2.$$

	Versuch.			Theorie.
	I.	II.	III.	
Kohlenstoff	22.19	22.41	—	22.06
Wasserstoff	1.8	1.72	—	1.37
Chlor	48.3	47.5	47.7	48.96
Stickstoff	12.5	12.8	12.5	12.87
Sauerstoff	—	—	—	14.74
				100.00.

Obiger Formel entspricht ein aus Chloralhydrat, Blausäure und Cyansäurehydrat zusammengesetzter Körper:



und es lag somit die Vermuthung nahe, dass das in dem käuflichen Kaliumcyanid enthaltene Kaliumcyanat an der Bildung des Körpers theilhaft sein möge. Der Versuch hat diese Vermuthung auf das durchschlagendste bestätigt. Weder durch die Einwirkung von ganz reinem Cyankalium, noch von reinem Kaliumcyanat lässt sich eine Spur des fraglichen Körpers erhalten. Giesst man hingegen zu einer Mischung von Chloralhydrat und reinem Cyankalium eine Lösung von Kaliumcyanat, so tritt sogleich eine deutlich wahrnehmbare Reaction ein. Es entwickelt sich Blausäure, und es erscheint als Endproduct der Reaction eine reichliche Menge des neuen Körpers.

Es gab noch einen anderen Weg, die oben angedeutete Formel zu prüfen. War der Körper durch die Einwirkung von Blausäure und Cyansäure auf das Chloralhydrat entstanden, so musste er sich auch durch Behandlung des von Bischoff und Pinner ¹⁾ im hiesigen Laboratorium erhaltenen Additionsproducts von Chloralhydrat und Blausäure mit Cyansäure gewinnen lassen. Der Versuch hat auch diese Voraussetzung in erwünschter Weise bestätigt. Versetzt man eine Lösung von Chloralcyhydrat mit einer Lösung von Kaliumcyanat, so erfolgt alsbald eine lebhaft Gasentwicklung, und nach kurzer Frist scheiden sich Krystalle aus, welche nach der Reinigung in allen ihren Eigenschaften mit denen der ursprünglich erhaltenen Verbindung übereinstimmen.

Ich beabsichtige, im kommenden Wintersemester den beschriebenen Körper einer näheren Prüfung zu unterwerfen und die angedeutete Reaction auch auf andere aldehydartige Körper auszudehnen.

¹⁾ Bischoff und Pinner, diese Berichte V, 113.