

391. O. Wallach: Ueber die Einwirkung von Kaliumcyanat auf Chloralhydrat.

(Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 27. October.)

Gelegentlich einer ausführlichen Abhandlung über das Verhalten von Cyankalium gegen gechlorte Aldehyde¹⁾ habe ich versprochen, über die eigenthümlichen Produkte, welche bei der Einwirkung von cyansaurem Kalium auf Chloral entstehen, demnächst zu berichten²⁾. Obgleich nun die hierauf bezügliche Arbeit, weil andere Versuche sich zwischen eine schnelle Vollendung drängten, noch keineswegs abgeschlossen ist, so sehe ich mich heut doch veranlasst meine Untersuchung, so weit sie schon seit langer Zeit gediehen ist, vorläufig zu veröffentlichen, weil in dem jüngst erschienenen Heft der Berichte³⁾ sich eine Mittheilung von C. O. Čech befindet, deren Inhalt der Richtung meiner Versuche sehr nahe kommt.

Als ich die Einwirkung von Kaliumcyanid auf Chloral studirte, verstand es sich von selbst, dass ich auch das Verhalten von Kaliumcyanat dabei in das Auge fasste, da ja die Anwesenheit des letzteren im Cyankalium schwer ganz zu vermeiden ist und dazu der Gedanke sehr nahe lag, es möchte die von mir beobachtete eigenthümliche Reaction überhaupt nur der Anwesenheit von cyansaurem Salz zuzuschreiben sein. Der Versuch belehrte mich aber sehr bald, dass die Einwirkung des Kaliumcyanat auf Chloralhydrat gegenüber der des Kaliumcyanids in ganz verschiedener Weise verläuft.

Werden concentrirte wässrige Lösungen von Kaliumcyanat und Chloralhydrat im Verhältniss der Molekulargewichte beider Substanzen gemengt, so tritt alsbald unter heftiger Kohlensäureentwicklung eine Reaction ein und in der Flüssigkeit scheiden sich kleine, weisse Krystallfitter aus. Welche Concentration die angewandten Lösungen haben, ist nicht gleichgültig, denn waren dieselben zu concentrirt, so findet bei der Reaction eine starke Braunfärbung und theilweise Verharzung statt.

In Wasser Aether, Alkohol sind die Krystalle sehr schwer löslich. Beim Kochen mit Alkalien tritt unter Ammoniakentwicklung Zersetzung ein. Beim Erhitzen für sich zersetzt sich der Körper ohne zu schmelzen gegen 200° unter Bräunung; bei höherem Erhitzen tritt ein unangenehmer Geruch auf und eine kohlige Masse bleibt zurück.

Die Analyse führte zu folgenden Zahlen:

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. 173, p. 288.

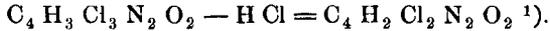
2) L. c. p. 293.

3) VIII, 1174.

	Gefunden.			Theorie.
C	26.50	26.74	—	26.52
H	1.49	1.81	—	1.10
Cl	39.35	39.20	38.67	39.23
N	15.38	14.77	—	15.47
O	—	—	—	17.68
				100.00

aus welchem sich die Formel $C_4 H_2 Cl_2 N_2 O_2$ berechnet.

Man sieht, Zusammensetzung und Eigenschaften unterscheiden die von mir gewonnene Substanz von derjenigen, welche Čech durch gleichzeitige Einwirkung von Kaliumcyanat und Kaliumcyanid auf Chloral oder von Kaliumcyanat auf Chloralcyanhydrat erhielt und für welche er die Formel $C_4 H_3 Cl_3 N_2 O_2$ feststellte. Der Unterschied wird durch 1 Mol. H Cl bedingt, denn



Ein weiteres Studium wird vielleicht den Zusammenhang beider Verbindungen klar legen.

Die eben beschriebene Substanz ist beiläufig nicht die einzige, welche ich bei der in Rede stehenden, nicht immer gleich glatt verlaufenen Reaction habe auftreten sehen; unter Umständen bilden sich auf andere Produkte, die ich aber seiner Zeit noch nicht näher untersucht habe.

Erwähnen möchte ich ferner noch, dass nicht nur diese Einwirkung des Kaliumcyanats, sondern auch die Reaction anderer den Cyaniden chemisch nahe stehender Substanzen mit Chloralhydrat schon seit längerer Zeit meine Aufmerksamkeit erregt hat.

So findet unter gewissen Bedingungen zwischen Chloralhydrat und Rhodankalium eine sehr heftige Wechselwirkung statt, welche ich noch zu studiren gedenke und sehr bemerkenswerth ist auch das Verhalten von gelbem Blutlaugensalz gegenüber jenem reactionsfähigen Aldehyd. Kocht man nämlich eine wässrige Lösung von Kaliumferrocyanid und Chloralhydrat nur kurze Zeit, so entweicht Blausäure und es scheidet sich ein reichlicher, grünblauer Niederschlag aus.

¹⁾ Wie es scheint durch einen Druckfehler ist in der Mittheilung von Čech grade diese Formel einmal für die Formel $C_4 H_3 Cl_3 N_2 O_2$ gebraucht.