

334. C. O. Cech: Ueber Chloralcyanidcyanat und seine Derivate.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCXCII.)

(Eingegangen am 12. Juli.)

In einer vorläufigen Notiz (diese Berichte VIII, 1174) habe ich über das Verhalten des Chloralhydrats bei der gleichzeitigen Einwirkung von Kaliumcyanid und Kaliumcyanat berichtet, und hierbei die Bildung eines Körpers erwähnt, der sich nach der Formel $C_4 H_3 Cl_3 N_2 O_2$ zusammengesetzt und als ein Additionsproduct des Chlorals, der Blausäure und der Cyansäure erwies.

Alle mit diesem Körper weiter angestellten Versuche bestätigen dieses Resultat. Sämmtliche Zersetzungen desselben liefern Spaltungsproducte, welche ausschliesslich auf die Gegenwart des Chlorals, der Blausäure und der Cyansäure schliessen lassen.

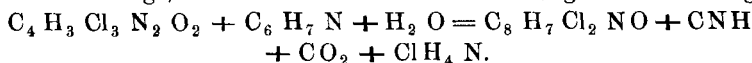
Der Körper löst sich nur schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser, wobei er unter Blausäureabspaltung und Bildung von Ameisensäure vollkommen zerfällt.

Mit Wasser im Rohr eingeschlossen und erhitzt, zerfällt er in Blausäure, und die Flüssigkeit, zur Trockene eingedampft, liefert Salmiak.

In heissen verdünnten Säuren löslich, krystallisirt er aus denselben nach dem Erkalten unverändert in feinen Nadeln heraus, während er anhaltend mit verdünnter Salzsäure gekocht, Salmiak liefert. Mit Wasser destillirt, zerfällt er in Blausäure, Salzsäure, Kohlensäure und Ameisensäure; für sich in Röhren eingeschlossen, verkohlt er nahe bei 120° , während er bei 100° theilweise unzersetzt in langen, seidglänzenden Nadeln sublimirt, eine Erscheinung, die bei einem derartig complexen Körper bemerkenswerth ist.

Diese Spaltungsproducte führen demnach unzweifelhaft zu der Annahme, dass die Verbindung in der That durch Zusammenlagerung von Chloral, Blausäure und Cyansäure entstanden und als Chloralcyanidcyanat zu bezeichnen ist.

Dass das Chloralmolecül als solches unverändert in dem Körper vorhanden ist, beweist überdies die glatte Bildung des Chloralanilids aus demselben. Wenn man nämlich Chloralcyanidcyanat mit Anilin zusammenbringt, so verläuft die Reaction nach folgender Gleichung:



Das hierbei entstehende Chloralanilid ist identisch mit dem direct aus Chloral dargestellten Anilide.

Die von Pinner und Bischoff entdeckte Umwandlung des Chloralcyanids in Trichlormilchsäure gab Veranlassung, das Chloralcyanidcyanat derselben Reaction zu unterwerfen, um möglicherweise eine die Cyansäuregruppe enthaltende Trichlormilchsäure zu erhalten.

Es wurden wiederholt grössere Mengen der Substanz mit verdünnter Salzsäure einige Tage lang auf 60° erwärmt, allein als Resultat ergaben sich bei vorsichtigem Abdampfen der Flüssigkeit stets ausser Salmiak nur minimale Mengen eines gelben Oeles. Dieses mit Aether vom Salmiak getrennte Oel erstarrte erst nach Wochen unter der Luftpumpe zu schmutzigen Krystalldrusen, aus welchen nur wenige Kryställchen einer bei $108 - 110^{\circ}$ schmelzenden Substanz (nach Pinner und Bischoff liegt der Schmelzpunkt der Trichlormilchsäure bei dieser Temperatur) erhalten werden konnten. Selbst wiederholtes Reinigen des gelben Oeles mit Bleioxyd und Schwefelwasserstoff ergab keine befriedigenderen Resultate. Es ist daraus ersichtlich, dass die Salzsäure den Körper unter Salmiakbildung fast vollständig zersetzt.

Bei dem Zusammenbringen von Chloral, Kaliumcyanid und Kaliumcyanat bildet sich jedoch nicht nur das Chloralcyanidecyanat, sondern es tritt häufig noch ein zweiter Körper als Begleiter des Hauptproductes auf. Dieser durchsetzt das Chloralcyanidecyanat in Form von kleinen gelben Krystallnadeln, welche in Alkohol und Aether unlöslich sind und aus heissem Wasser in feinen rhombischen Nadelchen krystallisiren. Spätere Beobachtungen haben dargethan, dass dieser Körper jedesmal aus Chloralcyanidecyanat entsteht, wenn letztere Substanz in einer Lösung von Kaliumcyanid suspendirt bleibt. Ich hatte wiederholt Gelegenheit wahrzunehmen, dass wenn das gebildete Chloralcyanidecyanat nach beendeter Reaction nicht sogleich von der alkalischen Cyanidlösung getrennt wurde, die langen, weissen Krystallnadeln des Chloralcyanidecyanats sich unter Entwicklung von Blausäure in jene kleinen gelben Kryställchen verwandeln.

Diese Krystalle sind in Natronlauge löslich und fallen aus der Lösung auf Zusatz von Schwefelsäure in weissen Flocken unverändert wieder aus. Mit Alkalien gekocht, entwickelt der Körper Ammoniak, auf dem Platinbleche geglüht, verkohlt er unter Entwicklung eigenthümlicher penetranter Dämpfe.

Bis 200° erhitzt, schmilzt er nicht, bräunt sich jedoch hierbei. Eigenschaften und Zusammensetzung lassen ihn als die von O. Wallach (vergl. diese Ber. VIII, p. 1327) bereits näher charakterisirte Verbindung erkennen, welche derselbe durch Einwirkung einer concentrirten Lösung von Kaliumcyanat auf Chloral im Verhältniss der Moleculargewichte beider Körper erhielt.

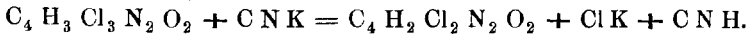
Dieser Körper enthält:

		$C_4 H_2 Cl_2 N_2 O_2$				
		berechnet	gefunden			
			Wallach.	Cech.		
				I.	II.	III.
C_4	48	26.52	26.50	26.07	25.25	—
H_2	2	1.10	1.49	1.25	1.46	1.8
Cl_2	71	39.23	39.35	39.05	38.82	—
N_2	28	15.47	15.38	16.68	15.74	—
O_2	32	17.68	—	—	—	—
		181	100.00			

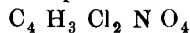
Die Formel $C_4 H_2 Cl_2 N_2 O_2$ unterscheidet sich von jener des Chloralcyanidecyanats nur durch einen Mindergehalt von 1 Molecül Salzsäure



Die Bildung dieser Substanz erklärt sich einfach dadurch, dass das überschüssige Cyankalium dem Chloralcyanidecyanat unter Bildung von Chlorkalium ein Atom Chlor entzieht, während ein Atom Wasserstoff an Stelle des ausgetretenen Kaliums die Bildung von Blausäure bewirkt, nach der Formel:



Erhitzt man den Körper $C_4 H_2 Cl_2 N_2 O_2$ mit verdünnter Salzsäure, so verwandelt er sich unter heftigem Aufschäumen in prachtvoll atlasglänzende Krystallblättchen, während sich der Abdampfdruckstand der von denselben abfiltrirten Flüssigkeit als Salmiak erweist, ein Zeichen, dass sich Ammoniak abspalte. Diese atlasglänzenden Blättchen lösen sich in Wasser, Alkohol und Aether, aus welchen sie in gelben Krystallwarzen und Nadeln herauskrystallisiren. Sie schmelzen bei 154° , verkohlen und verflüchtigen sich auf dem Platinblech unter Entwicklung von Salzsäure, sublimiren theilweise unzersetzt in prachtvollen, rhombischen Tafeln, lösen sich in Ammoniak und in verdünnten Säuren, aus welchen letzteren sie unverändert herauskrystallisiren. Die Analyse dieses Körpers führte zu der Formel:



und seine procentische Zusammensetzung ist:

		berechnet	gefunden		
C_4	48	24.12	24.45	24.24	
H_3	3	1.50	1.00	1.38	
Cl_2	71	35.11	35.51	35.64	
N	14	7.03	7.58	7.31	
O_4	64	32.24	—	—	
		199	100.00		

Seine Bildung aus $C_4 H_2 Cl_2 N_2 O_2$ durch Einwirkung verdünnter Salzsäure ist aus folgender Gleichung ersichtlich:

