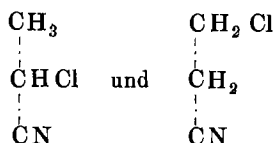


425. H. Backunts und R. Otto: Ueber α -Monochlorpropionitril.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikum (Collegium Carolium) zu Braunschweig.

(Eingegangen am 18. October; verl. in der Sitzung von Hrn. C. Scheibler.)

Die von Propionitril sich ableitenden zwei isomeren Monochlorpropionitrile



α -Chlorpropionitril β -Chlorpropionitril

sind bis jetzt nicht bekannt. Durch Einwirkung von Chlor auf Propionitril bilden sie sich nicht, es entstehen dabei vielmehr nur 2 isomere Dichlorpropionitrile und (in Folge einer sekundären Zersetzung) das Amid einer Dichlorpropionsäure, wie der Eine von uns früher nachgewiesen hat¹⁾. Behufs der Darstellung der Monochlorpropionitrile muss man von den entsprechenden Chlorpropionsäuren ausgehen

α -Monochlorpropionamid.

Aus dem durch Einwirkung von 2 Mol. PCl_5 auf 2 Mol. milchsaures Calcium sich bildenden Lactylchlorid (α -Chlorpropionylchlorür) wurde in bekannter Weise bei 146° siedender α -Monochlorpropionsäureäthyläther dargestellt²⁾ und dieser durch Behandeln mit Ammoniak in α -Monochlorpropionamid übergeführt. Der Aether löst sich leicht beim Schütteln im concentrirtem, wässrigen Ammoniak auf, beim freiwilligen Verdunsten der entstandenen Lösung hinterbleibt das Amid in Form gelblich weisser Krystallblättchen³⁾. In reinem Zustande bildet dasselbe glänzende, weisse Schüppchen, die sich leicht in Wasser und Weingeist, nur schwer in Benzol und Petroleumäther auflösen und bei 80° schmelzen.

α -Monochlorpropionitril.

Dasselbe entsteht leicht und glatt beim Erhitzen gleicher Mol. α -Chlorpropionamid und Phosphorsäureanhydrid. Nach der Rectification über Kaliumcarbonat bildet es eine farblose, die Augen zu Thränen reizende und bei 121 — 122° unter geringer Abspaltung von Salzsäure siedende Flüssigkeit. Beim Schütteln mit concentrirtem

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 116, 195.

²⁾ Vergl. Buchanan Ann. Chem. Pharm. 148, 169.

³⁾ Beschleunigt man die Verdunstung durch Erwärmen, so werden braune, nicht krystallisirbare, zähe Produkte erhalten, aus denen sich nur Spuren von Amid ausziehen lassen.

Ammoniak in der Kälte, schneller beim Erwärmen wird es rückwärts in Amid, beim Erhitzen mit Salzsäure enthaltendem Weingeist oder mit einem Gemenge von Weingeist und concentrirter Schwefelsäure wird es unter Bildung von Chlorammonium resp. schwefelsaurem Ammon leicht in α -Chlorpropionsäureäther übergeführt. Beim Kochen mit Kalkmilch lieferte das Nitril im Sinne der Gleichung:

$$\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CN} + 3 \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{OH} \cdot \text{COOH} + \text{NH}_3 + \text{HCl}.$$

Milchsäure, die wie die Löslichkeit, die Krystallform und der Wassergehalt bewiesen mit der Gährungsmilchsäure identisch ist.

Ueber α -Chlorpropionitril, mit dessen Untersuchung wir bereits beschäftigt sind, hoffen wir demnächst Mittheilungen machen zu können.

426. H. Backunts und R. Otto: Zur Constitution des aus Propionitril durch Behandlung mit Chlor entstehenden flüssigen Dichlorpropionitrils.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikum (Collegium Carolinum) zu Braunschweig.

(Eingegangen am 18. October; verl. in der Sitzung von Hrn. C. Scheibler.)

Das von dem Einen von uns aus Propionitril durch Behandlung mit Chlor erhaltene und beschriebene¹⁾ flüssige, bei 103—107° siedende Dichlorpropionitril entspricht nach den von uns bis jetzt angestellten Versuchen der Dichlorpropionsäure: $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{COOH}$, deren Athyläther Klimenko²⁾ aus dem durch Einwirkung von CCl_4 auf Pyrotraubensäure entstehenden Chlorid dargestellt und beschrieben hat. Bei Einwirkung von Salzsäure oder Schwefelsäure, bei Gegenwart von Weingeist gibt es einen Aether $\text{C}_3\text{H}_3\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2)$, der die Eigenschaften des von Klimenko erhaltenen Aethers besitzt, angenehm ätherisch riecht, im Wasser sich nicht löst, bei 158° siedet und durch wässriges Ammoniak in bei 115—116° schmelzendes Amid³⁾ übergeführt wird. Dieses Amid liefert bei der Destillation mit Phosphorsäureanhydrid das reine bei 105° siedende Dichlorpropionitril $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{CN}$. Nach Klimenko siedet der Aether bei 160° und liegt der Schmelzpunkt des daraus dargestellten Amids bei 116°. Concentrirte Salzsäure, sowie mit wenig Wasser verdünnte Schwefelsäure, führen das Nitril in kurzer Zeit beim Erwärmen in Dichlorpropionsäure über. Die Säure ist eine farblose, bei 190—195° siedende Flüssigkeit von eigenthümlichem, an flüchtige Fettsäuren erinnernden Geruche, in

¹⁾ l. c.

²⁾ Diese Berichte III, 465; IV, 477.

³⁾ Dieses ist identisch mit dem bei der Einwirkung von Chlor auf Propionitril (als Nebenprodukte) sich bildenden Amide.