

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  $\alpha$ -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  $\alpha$ -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 beschriebene<sup>1)</sup> 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 Klimenko<sup>2)</sup> aus dem durch Einwirkung von  $\text{CCl}_4$  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 Amid<sup>3)</sup> 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

<sup>1)</sup> l. c.

<sup>2)</sup> Diese Berichte III, 465; IV, 477.

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

Wasser und Weingeist leicht löslich, in concentrirter Salzsäure unlöslich. Die Analyse derselben ergab: C = 25,04 pCt., H = 3,1 pCt., Cl = 49,27 pCt. Die Formel  $C_3 H_4 Cl_2 O_2$  verlangt 25,3 pCt. C., 2,8 pCt. H und 49,3 pCt. Cl.

Weitere Mittheilungen über die Säure behalten wir uns vor. Wir beabsichtigen auch das feste, bei der Chlorirung des Propionitrils entstehende, mit dem flüssigen isomere oder wahrscheinlicher polymere Dichlorpropionitril in den Kreis der Untersuchung heranzuziehen, und sind damit beschäftigt aus dem von Werigo und Werner<sup>1)</sup> bei Zersetzung des Chloranhydrids der Glycerinsäure durch Alkohol erhaltenen Dichlorpropionsäureäther, der bekanntlich dem von Henry durch Oxydation von Allylkohlchlorid ( $CH_2 Cl CH Cl CH_2 OH$ , dem Produkte der Vereinigung des Allylkohlchlorids mit unterchloriger Säure) und dem hiermit identischen Dichlorhydrin<sup>2)</sup> dargestellten Dichlorpropionsäure  $CH_2 Cl CH Cl COOH$  entspricht, das correspondirende Nitril  $CH_2 Cl CH Cl CN$  darzustellen und näher zu untersuchen.

Wir erwähnen noch, dass es uns selbst bei Gegenwart von Jod und Molybdänchlorid<sup>3)</sup> nicht gelungen ist, in dem Propionitril mehr als 2 Atome H durch Chlor zu substituieren.

#### 427. G. Backunts: Ueber die Einwirkung von Chlor auf Acetonitril.

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

(Eingegangen am 18. Oct.; verlesen in der Sitzung von Hrn. C. Scheibler.)

Die Einwirkung von Chlor auf Acetonitril ist bis jetzt noch nicht studirt worden. Engler<sup>4)</sup> hat auf das Nitril Brom einwirken lassen und dabei gefunden, dass dieses ein Additionsprodukt  $C_2 H_3 N Br_2$  erzeugt, welches er als bromwasserstoffsäures Monobromacetonitril auffasst. Die analoge Verbindung stellte er aus Brom und Propionitril dar. Bei der Verschiedenheit des Verhaltens des Propionitrils gegen Chlor schien es mir interessant genug, auch die Einwirkung des Chlors auf Acetonitril kennen zu lernen. Chlor wirkt weder in der Kälte noch beim Erwärmen auf das Nitril ein, wohl aber bei Gegenwart von Jod, doch ist auch dann die Reaction eine sehr träge. Nach 5tägigem Einleiten von Chlor wurde fractionirt, wobei der grösste Theil zwischen 80 und 90° überging. Dieses Destillat enthielt neben viel unveränder-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 170, 163.

<sup>2)</sup> Diese Ber. VII, 409.

<sup>3)</sup> vergl. Aronheim, Ueber die Chlorirung von Kohlenwasserstoffen mit Molybdänpentachlorid, diese Ber. VIII, 1400.

<sup>4)</sup> Ann. Chem. Pharm. 133. 137, 142. 65.