

Eine Reaction kann in diesem Falle erst eintreten, wenn die Säure schmilzt. Die Schmelztemperatur derselben ist jedoch so hoch, dass die Zersetzung weiter geht. Das durch längeres Erhitzen von Orthocumarsäure erhaltene Oel besitzt einen nur schwachen Cumarin-geruch; krystallisirtes Cumarin haben wir daraus nicht erhalten können.

### 78. C. O. Cech u. P. Schwebel: Zur Kenntniss der Dichloressigsäure.

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

(Vorgetragen in der Sitzung vom 15. Januar.)

Die zu unseren Versuchen verwendete Dichloressigsäure wurde aus dem Aethyläther der Säure gewonnen. Die Darstellung des Aethers erfolgte genau nach Wallach's Vorschrift (Ann. Chem. Pharm. 173, 288), indem trockenes Cyankalium mit einer concentrirten alkoholischen Lösung von Chloralhydrat zusammengebracht wurde.

Wir haben dem bereits Bekannten nur noch folgendes hinzuzufügen:

Da der Dichloressigsäureäthyläther, wenn er einige Stunden mit Cyankalium in Berührung bleibt, sich in eine braune schmierige, Paracyan enthaltende Masse verwandelt, so ist es nothwendig, den Aether sogleich nach beendeter Reaction in Wasser zu giessen, jedoch auch vom Wasser baldmöglichst zu trennen, da er sich bei längerer Berührung mit demselben theilweise löst. Da das käufliche Kaliumcyanid stets einen geringen Gehalt von Kaliumcyanat aufweist, so ist die Möglichkeit zur Bildung des Chloralcyanidcyanats und des aus diesem Körper durch Abspaltung von Salzsäure sich bildenden Derivats von der Formel  $C_4 H_2 Cl_2 N_2 O_2$  (diese Ber. IX. 1255) stets gegeben.

Wir haben seine Bildung in geringerer Menge in den Waschwassern des Aethers, aus welchem er sich in kleinen, braunen Nadelchen abscheidet, wiederholt beobachtet.

Die Verseifung des Aethers geschieht durch Einschliessen desselben mit concentrirter wässriger Salzsäure im Rohre und Erhitzen des Gemisches auf  $120^{\circ}$ . Die Verseifung erfolgt vollständig nur nach mehrstündigem Erhitzen; die Röhren zeigen beim Oeffnen starken Druck, — wesshalb sie bei höherer Temperatur leicht verloren gehen, — und es wird die reine Dichloressigsäure, bei  $194^{\circ}$  constant siedend, als wasserhelles, dickflüssiges Fluidum durch Destillation erhalten. Rascher gelangt man zum Ziele, wenn man den Aether mit concentrirter Salzsäure bei aufrecht stehendem Kühler längere Zeit im Kölbchen digerirt. So wie die Gewinnung des reinen Dichloressigsäureäthyläthers nicht im theoretischen Verhältnisse zu dem in Verwendung genommenen Chloralhydrat steht (wir erhielten gewöhnlich von 100 Grm. Chloralhydrat 20 Grm. reinen Aethers), ebenso

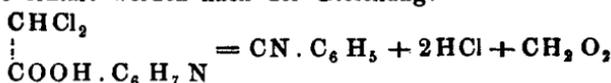
sind auch bei der Verseifung des Aethers Verluste unvermeidlich und die Ausbeute an reiner Dichloressigsäure stets geringer, als sich nach der Theorie erwarten liesse.

Wenn man freie Dichloressigsäure und Anilin zusammenbringt, so erstarrt das Gemisch unter starker Erwärmung zu einer festen Masse, die in Alkohol gelöst und mehrmals daraus umkristallisiert, in feinen, schwach gelblich gefärbten, glänzenden, bei 125° schmelzenden und sublimirbaren Nadeln anschießt. Mit concentrirter Natronlauge übergossen, scheiden sie schon in der Kälte freies Anilin ab. Die Analyse des dichloressigsäuren Anilins führte zu der Formel:



	Theorie.		Versuch.
C <sub>8</sub>	96	43.24	43.57
H <sub>9</sub>	9	4.05	4.2
Cl <sub>2</sub>	71	31.98	31.85
N	14	6.31	—
O <sub>2</sub>	32	14.42	—
	222	100.00.	

Eigenthümlicher Weise verhält sich jedoch das dichloressigsäure Anilin mit verdünnter Natronlauge behandelt anders als zu erwarten war, denn selbst nach längerem Stehen scheiden sich keine Tropfen von Anilin aus, kocht man jedoch die Flüssigkeit, so tritt sehr deutlich der charakteristische Geruch des Isocyanphenyls auf. Eine Bildung dieses Isonitrils aus dem dichloressigsäuren Anilin konnte nur bei gleichzeitigem Auftreten von Ameisensäure und Chlorwasserstoffsäure erklärt werden nach der Gleichung:



Um die Bildung der Ameisensäure festzustellen, wurde das Isocyanphenyl zuerst durch Kochen vertrieben, die Flüssigkeit schwach mit Salpetersäure angesäuert und überschüssiges Silbernitrat hinzugesetzt. Es bildete sich ein Niederschlag von Chlorsilber, welcher abfiltrirt wurde; in dem sauren Filtrat trat nach dem Neutralisiren beim Kochen alsbald die für die Ameisensäure charakteristische Silberreduction ein.

Es lag nahe zu untersuchen, ob die Zersetzung des dichloressigsäuren Anilins nach der oben angeführten Gleichung ohne Nebenreactionen verlaufe. Zu dem Ende wurde die Menge des durch die Zerstörung der Ameisensäure ausgeschiedenen Silbers als Chlorsilber bestimmt.

Der Versuch ergab, dass stets nur ein Theil des Salzes die Umbildung in Isocyanids erfährt, während sich der andere in Anilin

und Dichloressigsäure spaltet. In der That lässt sich das frei werdende Anilin bei der Destillation des Reactionsproductes mit Leichtigkeit nachweisen.

**79. W. Klobukowski: Ueber die E. Kopp'sche Methode der Bestimmung der Halogene in organischen Substanzen.**

(Aus dem Berl. Univ.-Lab. CCCXVI.)

Im VIII. Bande Seite 1769 dieser Berichte ist in der Correspondenz aus Zürich eine Methode der Bestimmung der Halogene in organischen Substanzen von E. Kopp beschrieben, welche bis jetzt nicht die verdiente Verbreitung gefunden hat, obwohl sie sich durch die Einfachheit und Schnelligkeit ihrer Ausführung von den anderen bis jetzt bekannten vortheilhaft auszeichnet. — Dieselbe ist auf der That- sache begründet, dass chlor-, brom- oder jodhaltige organische Körper bei der Verbrennung mit Eisenoxyd Eisenchlorid, -bromid oder -jodid liefern, welche durch nachheriges Kochen mit einer Lösung von Natriumcarbonat in Eisenoxydhydrat und Chlornatrium beziehungsweise Brom- oder Jodnatrium umgesetzt werden, wobei man um die Verflüchtigung des gebildeten Salzes bei der hohen Temperatur zu verhindern, dasselbe mittelst metallischen Eisens zu Ferrosalz reducirt.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. A. W. Hofmann stellte ich mehrere Versuche an, um mich von der Brauchbarkeit der erwähnten Methode durch die Analysen bekannter Substanzen zu überzeugen und wurde meine Erwartung in der That nicht getäuscht, wie dies aus den am Ende der Abhandlung angeführten Zahlen zu ersehen ist. — Bei dieser Gelegenheit habe ich einige Modificationen in der Ausführung angebracht, welche die Methode zu einer noch einfacheren gestalten.

Die nöthigen Agentien zu einer solchen Verbrennung nach E. Kopp sind:

a) Reines Eisenoxyd, welches man durch Glühen von reinem Eisensulfat an der Luft darstellt.

b) Enggewundene Eisendrahtspiralen von ziemlich dünnem Claviersaitendraht.

c) Wasserfreies kohleensaures Natrium, das man durch mässiges Erhitzen des krystallisirten Salzes in einer Platinschaale in Form von porösen Klümpchen erhält.

Die Verbrennung selbst lässt sich in folgender Weise ausführen.

Man nimmt eine schwer schmelzbare Glasröhre von 60 Cm. Länge, 5—6 Mm. innerem Durchmesser und nicht ganz 1 Mm. Wandstärke, welche sich zu diesem Zwecke besser eignet, wie die von E. Kopp benutzte. dickere, gewöhnliche Ertrbindungsröhre, weil sie eine weit