

269. C. O. Cech: Ueber das Trichloralcyanid.

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

(Eingegangen am 18. Juni.)

O. Wallach ¹⁾ hat gezeigt, dass gesättigte wässrige Lösungen gleicher Molecüle von Chloralhydrat und Kaliumcyanid unter Bildung von Blausäure, Kaliumchlorid, dichloressigsäurem Kalium und freier Dichloressigsäure auf einander einwirken.

Vermischt man dagegen eine gesättigte wässrige Lösung von Chloralhydrat mit einer nur sehr geringen Menge einer concentrirten Lösung von Kaliumcyanid, so tritt zwar sofort keine sichtbare Reaction ein, aber nach längerem Stehen beginnen Krystallfitter sich aus der vollständig klaren Flüssigkeit auszuscheiden. Fügt man zu letzterer jetzt (also nach mehreren Stunden) einen Ueberschuss von Wasser, so wird dadurch ein voluminöser, weisser Niederschlag gefällt, welcher nach und nach zu Boden sinkt. Führt man die soeben erwähnte Reaction in einem Probirröhrchen aus, so bemerkt man nach einiger Zeit eine deutliche Erwärmung, die Reaction schreitet jedoch nur sehr langsam fort, denn es gelingt erst nach einigen Stunden den beschriebenen weissen Niederschlag durch Zusatz von Wasser zu erhalten.

Obschon zu der Bildung der obigen Substanz eine nur sehr geringe Menge von Cyankalium erforderlich ist, so ist sie doch aus der Wechselwirkung dieser Verbindung mit Chloralhydrat entstanden, d. h. durchaus kein blosses Condensationsprodukt des letzteren, denn wenn man den Körper mit Alkalien kocht, so tritt neben Chloroform deutlich Ammoniak auf, ein Beweis, dass Stickstoff ein Bestandtheil desselben ist.

Der Niederschlag besteht aus mikroskopischen Krystallnadeln. Derselbe löst sich nicht in Wasser, wohl aber in Alkohol, Benzol und sehr leicht in Aether. Aus den beiden zuletzt genannten Lösungsmitteln krystallisirt die Verbindung in schönen schneeweissen bei 123° schmelzenden Prismen, aus der alkoholischen Lösung scheidet sie sich beim freiwilligen Verdunsten in öligen Warzen ab. Wasser verändert den Körper selbst nicht bei längerem Kochen, durch Alkohol wird derselbe schon bei gelindem Erwärmen zersetzt.

Die Krystalle sind ungemein hygroskopisch; wenn man dieselbe auf oder nur wenige Grade über die Temperatur ihres Schmelzpunktes erhitzt, so sublimiren sie theilweise unzersetzt in Nadeln, auf dem Platinblech geglüht, verbrennt die Substanz ohne Hinterlassung eines mineralischen Rückstandes. Unterwirft man dieselbe der trocknen Destillation, so wird viel Kohle gebildet und man erhält neben Chloral ein Sublimat feiner in Wasser unlöslicher Krystallnadeln, welche durch

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. CLXXIII.

den charakteristischen namentlich beim Erhitzen derselben hervortretenden Geruch, sowie den bei 114° liegenden Schmelzpunkt als Chloralid erkannt wurden.

Verdünnte Säuren wirken auf die in der Kälte Verbindung nicht ein, beim Kochen mit denselben destillirt Chloral. Beim Erhitzen mit Natronkalk entwickelt der Körper Dämpfe, deren Geruch an den des Propanäthyls erinnert, ausserdem wird Ammoniak gebildet.

Die von dem oben erwähnten Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit enthält ausser Chloral nur noch Chlorkalium. Die Ausbeute an der beschriebenen Substanz ist eine sehr geringe, sie beträgt nur 1.7 bis 2 pCt. von dem Gewicht des angewandten Chloralhydrats.

Die Verbindung ist nach den damit angestellten Analysen nach der Formel $C_7 H_4 Cl_9 NO_3$ zusammengesetzt; die Bestimmungen des Kohlenstoffs, Wasserstoffs, Stickstoffs und Chlors in derselben führten zu folgenden Zahlen:

		Berechnet.	Gefunden.	
C ₇	84	17.87	18.25	18.16
H ₄	4	0.80	1.35	1.16
Cl ₉	319.5	67.97	67.60	67.35
N	14	2.98	3.22	3.40
O ₂	48	10.38	—	—
	<hr/> 469.5	<hr/> 100.00		

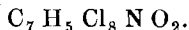
Der Körper ist daher voraussichtlich durch Zusammenlagerung von 3 Mol. Chloral und 1 Mol. Cyanwasserstoffsäure nach der Formel:



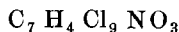
entstanden und in diesem Falle als Trichloralcyanid zu bezeichnen.

Eine Verbindung von absolut denselben Eigenschaften, welche unter gleichen Bedingungen die nämlichen Zersetzungsprodukte liefert hat Wallach ¹⁾ in grösserer Menge erhalten, als er trocknes Chloralhydrat nach und nach auf unter Benzol befindliches Cyankalium einwirken liess. Die unter diesen Bedingungen gebildete Substanz löst sich in dem Benzol und scheidet sich bei dem Verdunsten desselben in Krystallen aus.

Hr. Wallach folgert aus den Zahlen, welche er bei den mit der Verbindung angestellten Analysen erhalten hat, als wahrscheinlichste Zusammensetzung derselben die folgende:



Die von Hrn. Wallach gefundenen Werthe stimmen aber fast ebenso gut mit denen überein, welche sich aus der von mir aufgestellten Formel



¹⁾ Ann. Chem. Pharm. CLXXXIII, 297.

ergeben, wie dies aus dem im Folgenden ausgeführten Vergleich erhellt:

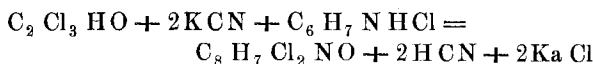
	Von Hrn. Wallach gefundene Zahlen		Aus der Formel $C_7 H_4 Cl_9 NO_4$ berechn. Werthe	Aus der Formel $C_7 H_5 Cl_8 NO_2$ berechn. Werthe
	höchste	niedrigste		
C	20.33 pCt.	18.60 pCt.	17.87 pCt.	20.05 pCt.
H	1.81 -	1.17 -	0.80 -	1.19 -
Cl	68.16 -	67.76 -	67.97 -	67.78 -
N	3.44 -	2.95 -	2.98 -	3.34 -

Die Bildung des Körpers findet auf die oben erläuterte Weise, welche zu der Formel $C_7 H_4 Cl_9 NO_3$ führt, ihre einfachste und ungezwungenste Deutung und dass die Verbindung als aus Blausäure und Chloral zusammengesetzt angenommen werden muss, ergibt sich daraus, dass Cyanwasserstoffsäure unter bestimmten Bedingungen aus derselben als solche wieder abgeschieden werden kann und dass der Körper noch die nämlichen Reactionen wie Chloral selbst giebt.

Lässt man nämlich die Verbindung unter Erwärmen auf Anilin einwirken, so löst sie sich darin auf, zugleich entwickelt sich heftig Blausäure und es wird ein braunes Harz gebildet, welches dieselben Eigenschaften wie das bei dem Behandeln von Anilin mit Chloralhydrat allein erhaltene, besitzt.

In einer früheren ¹⁾ Mittheilung habe ich nachgewiesen, dass während Chloral und Anilin für sich allein wie zuerst Wallach beobachtet hat, unter Bildung eines Trichloräthylidendiphenyldiamins auf einander reagieren, Chloralanilid entsteht, wenn man Chloralhydrat auf Anilin bei Gegenwart von Cyankalium einwirken lässt. Weitere Versuche haben gezeigt, dass für die Bildung des Chloralanilids die Gegenwart von Cyankalium unbedingt nothwendig ist.

Die dabei eintretende Reaction wird durch die folgende Gleichung veranschaulicht:



War nun in der obigen Verbindung das Chloral als solches noch vorhanden, so musste sie mit Cyankalium und Anilin behandelt, Chloralanilid geben. Der Versuch hat diese Voraussetzung in vollkommener Weise bestätigt; das aus dem fraglichen Körper unter den soeben erwähnten Bedingungen dargestellte Chloralanilid ist in all seinen Eigenschaften mit dem aus Chloral direct gewonnenen identisch.

Die im Vorstehenden beschriebene Substanz ist danach unzweifelhaft durch Zusammentreten von 3 Mol. Chloral und 1 Mol. Cyanwasserstoffsäure entstanden und als Trichloräcyanid zu bezeichnen.

¹⁾ Diese Ber. IX, 637.