chlorid-haltig, indem beim Eindampfen des Calciumsalzes eine theilweise Zersetzung eintrat.

Eine Chlormilchsäure von vielleicht derselben Structur ist vor Kurzem von Werigo und Melikoff¹⁾ durch Erhitzen von Glycerinsäure mit Chlorwasserstoffsäure als ein dicker Syrup erhalten worden. Auch sie fanden, dass das Bariumsalz leicht Zersetzung erleidet.

5. Zur Synthese der Ketonsäuren;

von P. Hofferichter.

Nachstehende Untersuchung, schon vor längerer Zeit begonnen und abgeschlossen, wurde in der Absicht unternommen, durch Vermittelung der Säurecyanide zur Synthese von Ketonsäuren zu gelangen²⁾. Von Gesichtspunkten ausgehend, die damals dargelegt worden, bezweckten sie speciell die Darstellung der Trichloracetylcarbonsäure $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ aus der Trichloressigsäure. Seitdem ist von Claisen auf demselben Wege die Benzoylcarbonsäure $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ und die Acetylcarbonsäure $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, die sich mit der bekannten Brenztraubensäure identisch erwies, dargestellt worden, und kann daher die Gewinnung der Trichloracetylcarbonsäure nur als eine weitere Bestätigung der zuerst von Claisen effectuirtten schönen Synthesen dienen.

Darstellung des Trichloracetylcyanides $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CN}$. Dieselbe wurde zuerst mittelst des Trichloracetylchlorides auszuführen versucht; es erwies sich aber, dass das Chlorid nur äusserst schwierig reagirt. Es wurde mit Cyansilber, Cyanquecksilber und mit den Doppelcyaniden, ohne und mit Verdünnungsmitteln (Aether, Benzol) bei Temperaturen bis zu 250° operirt, — stets aber resultirten nur

¹⁾ Ber. Berl. chem. Ges. **12**, 178.

²⁾ Das. **10**, 682.

³⁾ Vergl. Gal, Ann. Chem. Pharm. **129**, 54.

196 Hofferichter: Zur Synthese der Ketonsäuren.

ganz geringe Mengen des flüssigen Cyanides. Zugleich wurde meist ein weisser krystallinischer Körper erhalten, der bei 140° schmilzt und der Analyse und seinen Eigenschaften nach sich als identisch mit dem später erwähnten festen polymeren Trichloracetylcyanid erwies.

Ein besseres Resultat wurde mittelst des reactionsfähigeren Trichloracetylbromides erhalten. Letzteres wurde durch Einwirkung von Phosphortribromid (2 Mol.) auf reine Trichloressigsäure (3 Mol.) dargestellt. Nach mehrmaligem Fractioniren wurden aus 450 Grm. Trichloressigsäure 300 Grm. des reinen Bromides, constant bei $139,5$ bis 140° siedend erhalten. Dasselbe besitzt einen unangenehm stechenden Geruch und raucht stark an der Luft. In Wasser gegossen sinkt es unter und zersetzt sich bald sehr energisch. Sein specif. Gewicht bei 15° wurde zu 1,900 (auf Wasser von 15° bezogen) gefunden.

Das Trichloracetylbromid reagirt mit Cyansilber schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr energisch, indem sogleich Bromsilber gebildet wird. Zur Darstellung des Cyanides wurde daher Cyansilber (in aequivalenter Menge) allmählich unter Abkühlen hinzugefügt, und zuletzt längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Da das Destillat sich noch als bromhaltig erwies, so wurde es nochmals mit Cyansilber erhitzt. Während der ganzen Reaction findet keine Gasentwicklung statt. Durch mehrmaliges Fractioniren wurde das Cyanid als eine constant bei 117 — 119° siedende Flüssigkeit erhalten; nur ganz geringe Mengen destillirten unterhalb und oberhalb dieser Temperatur.

1) 0,3790 Grm. Substanz gaben, mit Kalk geglüht, 0,956 Grm. AgCl = 0,2365 Grm. Cl .

2) 0,5642 Grm. Substanz gaben 1,4248 Grm. AgCl = 0,3524 Grm. Cl .

3) 0,4190 Grm. gaben, mit Natronkalk geglüht, 0,5090 Grm. Platinsabniak und 0,2250 Grm. Platin = 0,0319 Grm. N .

4) 0,4265 Grm. gaben desgleichen 0,5222 Grm. Platinsabniak = 0,0327 Grm. N .

5) 0,2535 Grm., mit Cu verbrannt, gaben 0,1910 Grm. CO_2 und Spuren von Wasser.

Berechnet für CCl ₃ . CO. CN.			Gefunden.		
C ₃	36	20,87 %	20,55	—	—
Cl ₃	106,5	61,74 „	—	62,40	62,50
N	14	8,11 „	—	7,61	7,66
O	16	9,28 „	—	—	—
100,00					

Bei der grossen Hygroskopicität des Cyanides und der Schwierigkeit, es völlig vom Bromide zu befreien, ist die Uebereinstimmung der gefundenen und der berechneten Werthe durchaus erreicht.

Das Trichloracetylcyanid bildet eine wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit von höchst unangenehmen, blausäureähnlichen Geruch, die Augen stark zu Thränen reizend. Sein specif. Gewicht beträgt bei 15° 1,559. In Aether löst es sich unverändert; mit Wasser zersetzt es sich sehr energisch unter starker Wärmeentwicklung in Trichlor-essigsäure und Cyanwasserstoff. Concentrirte Kalilauge zersetzt es nur langsam unter Bildung von Cyankalium und Entwicklung von Ammoniak. Eigenthümlich ist das Verhalten des Cyanides an feuchter Luft. Giesst man einige Tropfen auf ein Uhrgläschen, so erstarren dieselben nach kurzer Zeit zu einer weissen Krystallmasse, die aber sehr bald wieder zu einem Syrup zerfliesst, der auch nach Monate langem Stehen über Schwefelsäure nicht mehr erstarrt. Versuche, den krystallinischen Körper zu isoliren, geben seiner Zerfliesslichkeit wegen keine constanten Resultate. Die gleiche Umwandlung des Cyanides, durch Aufnahme von Wasser, findet schon beim Destilliren statt, indem die Wände der Vorlage sich mit einen Krystallanflug überziehen. Alle Destillationen müssen daher bei möglichstem Abschluss aller Feuchtigkeit vorgenommen werden. Im zugeschmolzenen Rohr bleibt das Cyanid Monate lang unverändert.

Bei andern Darstellungen des Trichloracetylcyanides wurde zur Vollendung der Umsetzung des Bromides mit Cyansilber im zugeschmolzenen Rohr auf 150° erhitzt. Das durch Destillation abgeschiedene Cyanid trübte sich beim Erkalten und schied in geringer Menge weisse Krystalle ab,

198 Hofferichter: Zur Synthese der Ketonsäuren.

die durch Zusatz von Wasser vermehrt wurden. Es wurden so circa 6 Grm. des krystallinischen Körpers erhalten. Derselbe mit Wasser gewaschen und aus Aether umkrystallisirt zeigte dieselbe Zusammensetzung, wie das flüssige Cyanid.

1) 0,5565 Grm. gaben 1,3865 Grm. AgCl = 61,6 % Cl.

2) 0,3995 Grm. gaben 0,0399 Grm. NH_3 = 8,23 % N.

3) 0,3218 Grm. gaben 0,2431 Grm. CO_2 und Spuren von Wasser, entsprechend 20,6 % C.

Berechnet für $(\text{CCl}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CN})_n$: 20,87 % C, 61,74 % Cl und 8,11 % N.

Mithin war neben dem flüssigen Cyanide ein festes polymeres Cyanid entstanden, ähnlich wie auch sonst bei der Darstellung der Säurecyanide feste Polymere erhalten werden. Doch scheint hier die Bildung des festen Körpers von besonderen Bedingungen abzuhängen; bei den unter gewöhnlichem Druck ausgeführten Darstellungen des Cyanides konnte sie nicht wahrgenommen werden.

Das feste Trichloracetylcyanid ist in kaltem Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich. Es schmilzt bei 140° und krystallisirt aus Alkohol-Aether in grossen glänzenden quadratischen Tafeln, die optisch zweiaxig sind und zum rhombischen System gehören. Beim längeren Kochen mit Wasser löst es sich unter Entwicklung von Cyanwasserstoff; mit Kalilauge erwärmt giebt es Ammoniak.

Umwandlung des Trichloracetylcyanides in Trichloracetylcarbonsäure. Da das flüssige Cyanid durch Wasser, wie auch durch Alkalien, unter Blausäure-Abspaltung zerlegt wird, so wurde die Umwandlung in die Säure mittelst Salzsäure ausgeführt.

Es wurde zuerst rauchende Salzsäure von spec. Gewicht 1,2 angewandt und die Substanz mit der doppelten Menge Salzsäure in Glasröhren eingeschmolzen. Nach einiger Zeit beginnt unter Wärmeentwicklung eine lebhafte Reaction, wobei sich weisse Krystalle in beträchtlicher Menge abscheiden. Nach Beendigung der Reaction und völligem Auflösen des Cyanides, war beim Oeffnen der Röhren kein Druck wahrzunehmen. Die Krystalle wurden mit Wasser gewaschen und aus Alkohol-Aether umkrystallisirt. In kaltem Wasser

unlöslich, lösen sie sich leicht in Alkohol und Aether. Die alkoholische Lösung reagirt sauer. In Kaliumcarbonatlösung löst sich der Körper unter CO_2 -Entwicklung und wird durch Salzsäure wieder ausgefällt. Mit Kalilauge erwärmt, entwickelt er reichlich Ammoniak. Beim längeren Kochen mit Wasser löst er sich allmählich auf und spaltet CNH ab. Beim Erhitzen scheint er sich schon bei 80° zu verändern; bei 108 — 110° schmilzt er unter Zersetzung. Drei sehr nahe übereinstimmende Analysen ergaben $24,5\%$ C, $1,9\%$ H, $49,5\%$ Cl und $6,3\%$ N. Diese Zahlen entsprechen sehr nahe der complicirten Formel $\text{C}_9\text{Cl}_6\text{O}_5\text{H}_8\text{N}_2$. Die Substanz ist daher als ein complicirtes Amid- und wahrscheinlich auch CN-haltiges Zwischenprodukt zu betrachten, wie solche auch von Claisen, sowie von Hübner und Buchka bei der Umwandlung der Säurecyanide erhalten wurden.

In der von den Krystallen abfiltrirten Lösung wurde Chlorammonium nachgewiesen und ferner eine andere amidartige Substanz abgeschieden, die bei 125° schmolz.

Es wurde nun die Einwirkung verdünnterer Salzsäure (von spec. Gewicht 1,13) auf das Cyanid untersucht und ganz in derselben Weise wie beim ersten Versuch verfahren. Die Reaction verläuft weit energischer, und in etwa 15 Minuten ist die Auflösung des Cyanides beendet. Wiederum schied sich ein krystallinischer Körper ab, der mit dem oben beschriebenen identisch war. Die Röhren wurden deshalb wieder zugeschmolzen und auf 50 — 60° erwärmt, bis völlige Lösung der Krystalle eingetreten. Beim Erkalten krystallisirte nur Chlorammonium in den charakteristischen Formen aus. Beim Oeffnen der Röhren entwich unter Druck Kohlensäure. Die vom Salmiak abfiltrirte Lösung gab mit Aether ausgeschüttelt einen Syrup, der über Schwefelsäure zu einer Krystallmasse erstarrte. Dieselbe schmolz gegen 70° , war stickstofffrei, in Wasser leicht löslich und erwies sich der Analyse und ihren Eigenschaften nach als ein Gemenge von Trichloracetylcarbonsäure mit Trichloressigsäure.

0,4015 Grm. gaben 0,9378 Grm. AgCl = $57,7\%$ Cl.

Berechnet für $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H}$: $55,6\%$ Cl, für $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$: $65,1\%$ Cl.

Bei einem Versuch, die Säure durch Destillation zu trennen, trat unter CO- und CO₂-Entwicklung Zersetzung ein, und es destillirte Trichloressigsäure über.

Bei wiederholten Darstellungen ergab es sich, dass die Umwandlung des Cyanides am Besten mittelst Salzsäure von spec. Gewicht 1,16 bei schwachem Erwärmen (40°—50°) ausgeführt wird. Alsdann findet vollständige Zerlegung des Amidkörpers statt und wird nur wenig Kohlensäure entwickelt. Die durch Aether ausgeschüttelte Säure besteht zum grössten Theil aus Trichloracetylcarbonsäure und enthält nur wenig Trichloressigsäure beigemengt. Die völlige Trennung beider Säuren wurde mittelst der Natriumsalze erreicht. Aus der mit Natriumcarbonat nahezu gesättigten Lösung scheidet sich zuerst das Salz der Trichloracetylcarbonsäure in prismatischen Krystallen aus; später erscheinen die grossen Tafeln des trichloressigsäuren Natron. Das erstere Salz zeigte über Schwefelsäure getrocknet die Zusammensetzung $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O}$. Die daraus durch Uebersättigen mit Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether abgeschiedene Säure krystallisirt in kleinen Prismen, die an der Luft nicht zerfliessen und sich in Wasser leicht lösen. Sie schmilzt bei 89—90° und verdunstet schon über Schwefelsäure. Eine weitere Untersuchung der Trichloracetylcarbonsäure wurde durch den Abgang des Herrn Hofferichter unterbrochen.

6. Ueber Salze der Bleisäure;

von O. Seidel.

Das Blei gehört der Grösse seines Atomgewichtes nach zu der Gruppe des Zinns, Siliciums und Kohlenstoffs, deren Verbindungen unverkennbare graduelle Analogien aufweisen. Es war Fremy, der 1844 zuerst zeigte,¹⁾ dass das sogenannte Bleihyperoxyd mit Basen Salze bildet, die den zinnsauren Salzen SnO_3Me_2 zu vergleichen sind, und dass daher das

¹⁾ Ann. Chim. Phys. [3] 12, 490.