

207. L. Bisschopinck: Ueber die gechlorten Acetonitrile.

(Eingegangen am 9. Juni; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Hr. L. Henry bemerkt im Laufe seiner Arbeit über das Nitril der Aethyl-Glycolsäure (C_2H_5O) CH_2 ---CN¹⁾, wie sonderbar und allen auf Analogien beruhenden Vorhersehungen entgegengesetzt es ist, dass dieses Product weniger flüchtig ist, als sein entsprechendes saures, das Aethyleyanoforniat.

CH_2 (C_2H_5O) Siedepunkt. $\begin{array}{c} \\ CN \end{array}$	$134^{\circ} - 135^{\circ}$	CO (C_2H_5O) Siedepunkt. $\begin{array}{c} \\ CN \end{array}$	$115^{\circ} - 116^{\circ}$
----------------------------------------------------------------------------	-----------------------------	--------------------------------------------------------------------------	-----------------------------

Er bemerkt gleichfalls als nicht weniger überraschend, dass das Trichloracetonitril CCl_3 ---CN bei 81° ,²⁾ bestimmt von HH. Dumas und Leblanc²⁾, siedet, während das Acetonitril selbst CH_3 ---CN beinahe bei derselben Temperatur siedet (82° Arm. Gautier)³⁾. Es wäre interessant, die Eigenschaften der Substitutionsproducte dieser Körper im Vergleich mit dem ursprünglichen Producte aufmerksam zu untersuchen. Auf Veranlassung des Hrn. Henry habe ich dieses Studium unternommen.

Die gechlorten Acetonitrile sind noch wenig bekannte und wenig studirte Körper. Ich weiss nicht, ob man seit dem Jahre 1847, wo die HH. Dumas und Leblanc das Trichloracetonitril zur Kenntniss brachten, von Neuem auf diesen Gegenstand zurückgekommen ist. Hr. Engler beschäftigte sich im Laufe seiner Untersuchungen über die Nitrile beiläufig mit dem Monochloracetonitril. Das, was er über dieses Produkt sagt, ist sehr unvollständig⁴⁾. Was das Dichloracetonitril anbetrifft, so ist dasselbe ein vollständig unbekannter Körper.

Ich habe diese Verbindungen nach der gewöhnlichen Methode dargestellt, indem ich die correspondirenden Amide mit Phosphorsäureanhydrid entwässerte. Man destillirt auf einem Sandbade das Gemisch beider Körper zu gleichen Molekülen. Die Reaction vollzieht sich sehr schön; nur ein kleiner Theil des angewandten Amides verkohlt unter Entwicklung von HCl. Die Ausbeute ist ziemlich gut. Das Produkt ist vollständig farblos. Man kann es sehr leicht von der Salzsäure befreien, indem man es einige Zeit mit einigen Stückchen von calcinirtem kohlensaurem Kali in Berührung lässt. Ein oder zwei Destillationen genügen, um es von der kleinen Menge des beigemengten Amides zu befreien.

Die drei gechlorten Acetonitrile bilden dem Aeusseren nach ganz analoge Produkte; es sind farblose Flüssigkeiten, von stechendem Ge-

1) Bulletin de l'Academie royale de Belgique, mars 1873, t. XXXV, p. 211.

2) Comptes rendus. t. XXV, p. 383.

3) Bulletin de la Société chimique de Paris. t. IX, p. 2.

4) Annalen der Chemie und Pharmacie, t. CXLIX, p. 304.

ruche, die Augen heftig zu Thränen reizend und ohne Zersetzung flüchtig. Sie sind unlöslich in Wasser, indem sie zu Boden fallen, unlöslich in freien und kohlen-sauren Alkalien, löslich in Alkohol und Aether.

Sie theilen die gewöhnlichen Eigenschaften der Nitrile; sie verbinden sich mit gasförmiger Bromwasserstoffsäure, indem sie feste krystallinische Produkte liefern, welche in wasserfreiem Aether unlöslich sind, und welche Wasser unverzüglich unter Bildung der ursprünglichen Produkte zerlegt.

Erwärmt mit verdünnten Mineralsäuren, namentlich mit HCl, setzen sie sich unter Bildung von NH_3 in ihre correspondirenden Säuren um.

Das Monochloracetonitril $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CN}$ siedet bei einem Drucke von 756^{mm} bei $123^\circ-124^\circ$. Seine Dichte im flüssigen Zustande ist bei 11.2° gleich 1.204. Seine Dampfdichte wurde gleich 2.62 (Luft = 1) gefunden. Die berechnete Dampfdichte ist gleich 2.60¹⁾. Die Analyse dieses Körpers hat folgende Resultate gegeben.

	Berechnet.	Gefunden.	
		I.	II.
Cl	47.65 pCt.	47.31 pCt.	47.65 pCt.
N	18.55 -	18.76 -	18.74 -

Das Dichloracetonitril CHCl_2-CN siedet bei $112^\circ-113^\circ$ unter einem Drucke von 756^{mm} . Seine Dichte im flüssigen Zustande ist bei 11.4° gleich 1.374. Seine Dampfdichte wurde gleich 3.82 gefunden; die berechnete Dichte ist gleich 3.80.

Die Analyse dieses Körpers hat folgende Zahlen gegeben:

	Berechnet.	Gefunden.	
		I.	II.
Cl	64.54 pCt.	64.66 pCt.	64.56 pCt.
N	12.72 -	13.09 -	13.30 -

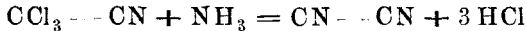
Das Trichloracetonitril CCl_3-CN siedet unter einem Drucke von 759^{mm} bei $83^\circ-84^\circ$. Seine Dichte im flüssigen Zustande ist bei 12.2°C gleich 1.439. Die Dampfdichte wurde gleich 5.03 gefunden. Die berechnete ist gleich 4.99.

Die Analyse gab folgende Resultate:

	Berechnet.	Gefunden.	
		I.	II.
Cl	73.61 pCt.	73.61	73.21 pCt.
N	9.65 -	9.65	9.64 -

¹⁾ Das Detail der Dampfdichtebestimmungen und der Analysen findet sich verzeichnet in einer Notiz, die in *Bulletins de l'Academie royale de Belgique, No. de mai 1873* mitgetheilt ist.

Das Trichloracetonitril schliesst gleichsam aneinander geschweisst die beiden gleichwerthigen Gruppen CN und CCl_3 ein. H. Hoffmann zeigte, mit welcher Leichtigkeit die Gruppe CCl_3 im Chloroform CCl_3H sich in CN umsetzt; dieselbe Reaction auf das Trichloracetonitril angewandt, müsste diesen Körper in $\text{CN} \dots \text{CN}$ verwandeln. Ich habe zu dem Zwecke $\text{CCl}_3 \dots \text{CN}$ mit einer alkoholischen Lösung von Ammoniak in einer zugeschmolzenen Röhre einige Stunden gegen 100° erhitzt,



aber die Reaction vollzog sich nicht in dem angedeuteten Sinne, es bildete sich weder Chlorammonium noch Cyan, sondern bloss Trichloracetamid $\text{CCl}_3 \dots \text{CO} (\text{H}_2\text{N})$.

Folgende Tafel fasst kurz die Eigenschaften dieser Körper und die des Acetonitrils zusammen.

Formel.	Molecular-Gewicht.	Dichte.		Siedepunkt.
		des Dampfes.	im flüssigen Zustande.	
$\text{CH}_3 \dots \text{CN}$	41	1.45	0.79	$81^\circ - 82^\circ$
$\text{CH}_2\text{Cl} \dots \text{CN}$	75.5	2.60	1.204	$123^\circ - 124^\circ$
$\text{CH} \cdot \text{Cl}_2 \dots \text{CN}$	110	3.80	1.374	$112^\circ - 113^\circ$
$\text{CCl}_3 \dots \text{CN}$	144.5	4.99	1.439	$83^\circ - 84^\circ$

Wie man sieht, nimmt die Dichtigkeit sowohl im dampfförmigen als im flüssigen Zustande mit dem Wachsen des Moleculargewichtes in einer regelmässigen Weise zu. Anders verhält es sich aber mit der Flüchtigkeit. Diese Ziffern erregen Erstaunen.

Die angegebenen Siedepunkte sind dieselben, welche bei der Destillation selbst festgestellt sind; keiner ist korrigirt. Es ist wichtig zu bemerken, dass sie verglichen werden können; sie sind unter beinahe gleichem Drucke, vermittelt ein und desselben, sehr empfindlichen Thermometers bestimmt worden.

Die Destillation selbst geschah in kleinen Kölbchen von nahezu gleichem Kaliber.

Amide.

Die gechlorten Acetamide, welche mir zur Darstellung dieser Nitrile dienten, wurden durch Zerlegung des Aethyläthers der gechlorten Essigsäuren mit Ammoniak in wässriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur erhalten. Es ist dieses eine ausgezeichnete Methode zur Bereitung dieser Produkte.

Die Reaction vollzieht sich in wenigen Tagen und giebt ein Produkt von absoluter Reinheit, krystallisirend in Prismen oder Nadeln, und vollkommen weiss.

Diese Amide sind wenig löslich in kaltem Wasser und zwar um so weniger, je mehr sie gechlort sind.

Das Monochloracetamid $\text{CH}_2\text{Cl} \text{---} \text{CO}(\text{NH}_2)$ schmilzt bei 116° ¹⁾; es siedet unter theilweiser Zersetzung unter einem Drucke von 743^{mm} bei $224^\circ \text{---} 225^\circ$.

Das Dichloracetamid ²⁾ $\text{CHCl}_2 \text{---} \text{CO}(\text{NH}_2)$ schmilzt bei 96° ³⁾ und siedet ohne Zersetzung unter einem Drucke von 745^{mm} bei 233° bis 234° .

Das Trichloracetamid $\text{CCl}_3 \text{---} \text{CO}(\text{NH}_2)$ schmilzt bei 136° und siedet unter einem Drucke von 476^{mm} bei $238^\circ \text{---} 239^\circ$.

Folgende Tabelle zählt die Eigenschaften dieser Amide und die des Acetamids selbst auf.

Formel.	Molecular-Gewicht.	Schmelzpunkt.	Siedepunkt.
$\text{CH}_3 \text{---} \text{CO}(\text{NH}_2)$	59	78°	$221^\circ \text{---} 222^\circ$
$\text{CH}_2\text{Cl} \text{---} \text{CO}(\text{NH}_2)$	93.5	116°	$224^\circ \text{---} 225^\circ$
$\text{CHCl}_2 \text{---} \text{CO}(\text{NH}_2)$	128	96°	$233^\circ \text{---} 234^\circ$
$\text{CCl}_3 \text{---} \text{CO}(\text{NH}_2)$	162.5	136°	$238^\circ \text{---} 239^\circ$

Alle diese Bestimmungen von Schmelz- und Siedepunkten sind mit demselben Thermometer gemacht worden, welches ich für die Nitrile angewandt habe; sie sind vergleichbar. Der Schmelzpunkt des Dichloracetamids macht eine ziemlich eigenthümliche Unregelmässigkeit aus.

Löwen, am 6. April 1873.

Laboratorium des Hrn. Prof. Louis Henry.

208. Louis Henry: Bemerkungen, in Anschluss an die vorhergehende Arbeit über die Flüchtigkeit der Cyanüre der negativen Radicale.

(Eingegangen am 9. Juni; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Zu meiner Befriedigung habe ich durch Hrn. Bisschopinck das Studium der Chlorerivate des Acetonitrils wiederaufnehmen lassen. Seine Arbeit constatirt und präcisirt in der That eine Thatsache, die

¹⁾ H. Menshutkin giebt 119.5° an und 116° als Erstarrungspunkt. (Zeitschrift für Chemie B. VII. p. s. 1871.)

²⁾ Den Dichloressigsäureäthyläther habe ich nach der von Hrn. Wallach angegebenen Methode bereitet. Siehe diese Berichte VI. Seite 114.

³⁾ HHrn. Fischer und Geuther geben 94.5° an. (Jahresbericht 1864. Seite 317.)