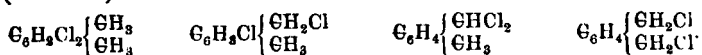


sichtige, ziemlich grofse Krystalle. Es schmilzt bei 100° und erstarrt bei dem Erkalten zu einer strahligen Masse. Es destillirt zwischen 240 und 245°, wobei es sich grofsentheils zersetzt.

Wir hatten diesen Körper noch nicht in hinlänglicher Menge zur Verfügung, um seine Reactionen zu untersuchen und bestimmen zu können, welche Formel ihm beizulegen ist. Theoretisch lassen sich vier isomere Derivate von der Formel des zweifach-gechlorten Xylens vorhersehen (Kekulé) :



Ueber die Chlorwasserstoffsäure-Verbindung der Cyanwasserstoffsäure;

von *A. Gautier* *).

In zwei früher gemachten Mittheilungen **) habe ich die Jodwasserstoffsäure- und die Bromwasserstoffsäure-Verbindung der Cyanwasserstoffsäure, und die Chlorwasserstoff-, Bromwasserstoff- und Jodwasserstoffsäure-Verbindungen mehrerer Nitrile von Säuren der fetten Reihe beschrieben, welche unter sich und von der Cyanwasserstoffsäure um $n\text{CH}_2$ differiren. Es ist mir seitdem gelungen, die Ausnahme zu beseitigen, welche die Cyanwasserstoffsäure noch bot, deren Chlorwasserstoffsäure-Verbindung noch nicht erhalten worden

*) Compt. rend. LXV, 410.

**) Diese Annalen CXXXVIII, 36 und CXLII, 289. D. R.

war. Die Beschreibung dieser Verbindung macht den Gegenstand der vorliegenden Mittheilung aus.

Läfst man trockene Chlorwasserstoffsäure durch wasserfreie Cyanwasserstoffsäure streichen, welche bei -10° erhalten wird, so löst sich ein großer Theil der ersteren auf; ist die Flüssigkeit damit gesättigt und nimmt man sie aus der Kältemischung, so kann man sich durch verschiedene Mittel, durch die Destillation z. B., davon überzeugen, daß sich noch keine Verbindung gebildet hat. Verschleift man dann den Kolben sehr fest, erhitzt ihn auf 35 oder 40° und läßt ihn dann wiederum erkalten, so tritt in einem gewissen Augenblick eine lebhafte Einwirkung ein: die Flüssigkeit erhitzt sich beträchtlich und eine weiße krystallinische Masse bildet sich in ihr; dieß ist die Chlorwasserstoffsäure-Verbindung der Cyanwasserstoffsäure. Durch mehrmalige Wiederholung derselben Operation kann man den größeren Theil der Cyanwasserstoffsäure in die Chlorwasserstoffsäure-Verbindung überführen.

Es ist bemerkenswerth, daß die Verbindung der beiden Körper um so leichter stattfindet, je frischer die Cyanwasserstoffsäure dargestellt ist. Beide Körper in Dampfform scheinen nicht auf einander einzuwirken.

Um die Chlorwasserstoffsäure-Verbindung rein und trocken zu erhalten, bringt man sie zuerst auf 40 bis 50° in dem offenen Kolben, in welchem sie sich gebildet hat, pulvert sie dann rasch in trockener Luft, und setzt sie einige Minuten im leeren Raume derselben Temperatur aus. So behandelt ergab sie bei der Analyse die folgenden Resultate:

	Gefunden		Berechnet
	<i>a</i>	<i>b</i>	f. CH_2NCl
C	18,17	—	18,85
H	3,61	—	3,15
N	21,99	21,05	22,05
Cl	55,45	54,7	55,90

a frisch bereitetes, *b* nicht frisch bereitetes Präparat.

Die Formel dieser Verbindung ist also $\text{CNH}_2\text{Cl} = \text{CNH} + \text{HCl}$. Ihr äusserst groses Bestreben, Feuchtigkeit anzuziehen, und ihre grosse Neigung, in trockener Luft zu zerfallen, erklären die Differenzen zwischen den gefundenen und den berechneten Zahlen.

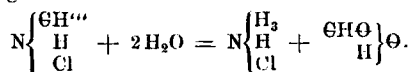
Das Chlor mufs nach dem Verfahren von Carius bestimmt werden, in der Art, dafs man das Cyan mittelst eines Gemisches von Salpetersäure, zweifach-chromsaurem Kali und salpetersaurem Silber in einer zugeschmolzenen Röhre bei 200° vollständig zerstört.

Die Verbindung ist ein weifser krystallinischer Körper, geruchlos, salzig und sauer schmeckend, in Wasser, wasserfreiem Alkohol und Essigsäurehydrat löslich, aber in jedem dieser Lösungsmittel sich rasch verändernd. In den ersten Augenblicken ihrer Lösung in Wasser, und wenn sie unter sorgfältigem Ausschlusse feuchter Luft frisch dargestellt ist, verhält sie sich gegen Reagenspapiere neutral. Sie ist vollkommen unlöslich in Aether, und sehr hygroskopisch.

Bei dem Erhitzen schmilzt sie theilweise und verflüchtigt sie sich fast sofort nach Art des Salmiaks ohne Hinterlassung eines Rückstandes. Aber ein Theil zersetzt sich vollständig unter Bildung von Producten, welche nach Cyan und Chlorwasserstoffsäure riechen.

Im trockenen leeren Raum spaltet sie sich allmählig und verschwindet sie nach Verlauf einiger Tage.

In Wasser gelöst zersetzt sich die Chlorwasserstoffsäure-Verbindung der Cyanwasserstoffsäure fast sofort unter Temperaturerhöhung zu Chlorammonium und Ameisensäure gemäfs der Gleichung :



Zugleich scheidet sich ein Theil der beiden Körper aus, aus welchen die Verbindung sich zusammensetzte, was man

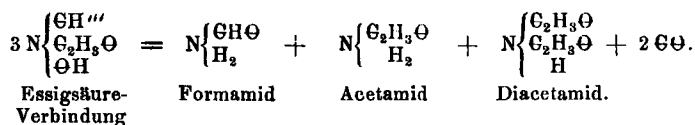
leicht nachweisen kann, entweder indem man die flüchtigsten Antheile der Flüssigkeit für sich aufammelt, oder indem man zu der Flüssigkeit salpetersaures Silber setzt, wo sich in Folge der Bildung von Cyansilber ein größeres Gewicht Niederschlag bildet, als dem Chlorgehalt entspricht. (Das Gewicht des Niederschlags entspräche, wenn derselbe als Chlorsilber in Rechnung genommen wird, 61,91 pC. Chlor, während die Verbindung nur 55,90 pC. Chlor entspricht.)

Absoluter Alkohol bewirkt bei 30° eine sehr lebhafte und vollständige Einwirkung. Es bildet sich das Chlorür einer neuen, 2 At. Stickstoff enthaltenden Base, welche wir sehr bald eingehender besprechen werden.

Die Monohydrate der Mineralsäuren wirken auf die Chlorwasserstoffsäure-Verbindung der Cyanwasserstoffsäure wie auf die des Ammoniaks ein; sie machen Nichts Anderes als Chlorwasserstoffsäure frei. Die Schwefelsäure giebt in solcher Weise einen farblosen syrupartigen, schwierig krystallisirbaren, sehr zerfließlichen Körper, welcher die allgemeinen Eigenschaften der Chlorwasserstoffsäure-Verbindung besitzt und wie diese sich in absolutem Alkohol verändert; aber dieser Körper ist noch nicht im Zustande genügender Reinheit erhalten worden, so daß die Resultate der Analyse desselben hier angegeben werden könnten.

Das Essigsäure-Monohydrat löst die Chlorwasserstoffsäure-Verbindung der Cyanwasserstoffsäure zunächst unter Temperaturerniedrigung; wenn man jedoch diese Lösung auf 50 oder 60° erhitzt, so tritt eine lebhafte Reaction ein; die Chlorwasserstoffsäure wird ausgetrieben und es bildet sich ohne Zweifel die entsprechende Essigsäure-Verbindung; aber dieser Körper erleidet, wenn er zur Verjagung der überschüssigen Essigsäure auf 150 bis 160° erhitzt wird, eine isomere Umwandlung und eine Spaltung, denn man erhält Flüssigkeiten, welche bei 160 bis 230° und darüber sieden

und die, durch fractionirte Destillation im leeren Raum und die Analyse, als Gemische von Formamid und Acetamid erkannt wurden. Es ist in der That :

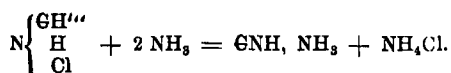


Die Entwicklung von Kohlenoxyd gegen 200° hin ist nachgewiesen worden.

Die Eigenschaft der Chlorwasserstoffsäure-Verbindung der Cyanwasserstoffsäure, in allen ihren Lösungsmitteln sich so leicht und rasch zu zersetzen, hat es nicht erlaubt, die Salze dieser sonderbaren Säure durch doppelte Zersetzung zu erhalten. Doch ließen wir auf ihre gut abgekühlte alkoholische Lösung Cyankalium einwirken, um eine Dicyanwasserstoffsäure oder vielmehr die Cyanwasserstoffsäure-Verbindung der Cyanwasserstoffsäure zu erhalten, und wir ließen auch in alkoholischer Lösung essigsäures Kali einwirken, aber befriedigende Resultate sind noch nicht erhalten worden.

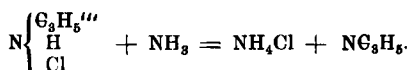
Das Chlor und das Brom wirken in der Wärme auf die Chlorwasserstoffsäure-Verbindung der Cyanwasserstoffsäure durch Substitution verändernd ein und lassen Chlorwasserstoffsäure und Bromwasserstoffsäure frei werden; es bilden sich ohne Zweifel Körper, welche den von Engler bereits beschriebenen Verbindungen des Propionitrils mit Brom und mit Brom und Chlor analog sind.

Trockenes Ammoniak wirkt in der Kälte sehr lebhaft auf diese Chlorwasserstoffsäure-Verbindung ein, gemäß der Gleichung :



Wir haben eine ähnliche Reaction mit der Chlorwasserstoffsäure-Verbindung des Propionitrils erhalten. Behandelt

man diesen Körper in der Kälte mit Ammoniakgas, so bilden sich Chlorammonium, und Aethylcyanür, welches sich weder in der Kälte noch in der Wärme mit dem Ammoniakgas vereinigen kann (wie wir uns direct überzeugt haben), wird frei :



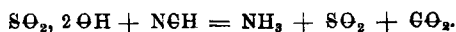
Der ersteren dieser Reactionen ist, in der Mineralchemie, die Ausscheidung des Zinkoxyds durch Ammoniak, welches sich mit ihm verbindet, vergleichbar; der letzteren die Ausscheidung des Silberoxyds durch dieselbe Base.

Kali giebt mit der Chlorwasserstoffsäure-Verbindung der Cyanwasserstoffsäure ameisensaures Kali und Chlorkalium, und Ammoniak, aber kein Cyanür.

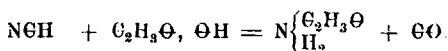
Eine alkoholische Lösung der Chlorwasserstoffsäure-Verbindung der Cyanwasserstoffsäure giebt mit Platinchlorid einen in Alkohol unlöslichen Niederschlag, welchen wir aber niemals frei von einer beträchtlichen Menge Ammoniumplatinchlorid erhalten konnten.

Da es uns nicht gelang, die Salze der Cyanwasserstoffsäure mit Sauerstoffsäuren durch doppelte Zersetzung darzustellen, so versuchten wir, sie direct zu erhalten.

Das Schwefelsäure-Monohydrat mischt sich leicht in der Kälte mit wasserfreier Cyanwasserstoffsäure; aber nach einigen Tagen, bei 25 oder 30°, bräunt sich das Gemische, es verharzt sich, und bei dem Oeffnen der Röhre entweichen Ströme von Kohlensäure und schwefliger Säure. Man hat in der That :



Das Essigsäure-Monohydrat wirkt in der Kälte, selbst im Verlauf mehrerer Monate, nicht auf die Cyanwasserstoffsäure ein. Erhitzt man dieses Gemische in einer zugeschmolzenen Röhre 6 bis 8 Stunden lang gegen 200°, so bilden sich Acetamid und Kohlenoxyd :



Zum Schlusse wollen wir noch bemerken, daß das Chlorwasserstoffsäure-, das Bromwasserstoffsäure- und das Jodwasserstoffsäure-Gas auf die Cyanwasserstoffsäure wie auf die Nitrile in der angegebenen Ordnung mit zunehmender Lebhaftigkeit einwirken, während in der Mehrzahl der gewöhnlichen Reactionen sie in dieser Ordnung mit abnehmender chemischer Thätigkeit einwirken.

Diese Versuche sind in Wurtz' Laboratorium ausgeführt.

Zur Abwehr ; von *Lothar Meyer*.

Im Octoberhefte dieser Annalen (Bd. CXLIV, S. 9) sagt Herr Prof. Butlerow : „Auch Lothar Meyer läßt sich, indem er seine Betrachtungen über die freie Affinität im Allgemeinen und die Isomerie der ungesättigten Derivate des Radicales (C₂H₃)““ darlegt (diese Ann. Bd. CXXXIX, S. 286), offenbar durch dieselben Gedanken leiten, die ich einige Monate früher aussprach (Zeitschrift f. Chem. 1865, S. 634).“

Wer die angeführte Stelle nachsieht, wird finden, daß ich dort die von einigen Chemikern beanstandete Annahme ungesättigter Affinitäten zu rechtfertigen suchte und dabei die aufgelösten Formeln der Verbindungen C₂H₃Cl benutzte. Mit der Aufstellung dieser Formeln habe ich weder beabsichtigt noch geglaubt, irgend etwas Neues zu liefern; noch weniger aber habe ich erwartet, daß ich mich damit einer Prioritätsreclamation aussetzen würde. Zu einer solchen vermag ich Herrn Prof. Butlerow nicht die geringste Berechtigung zuzugestehen.

Jene und tausend andere Formeln sind die nothwendige und für jeden unbefangenen denkenden Menschen, wie ich