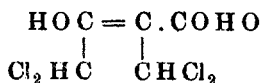
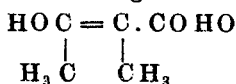


Da der Pyroschleimsäureäther direct 4 At. Cl aufnimmt, so wird die Säure in demselben wahrscheinlich in

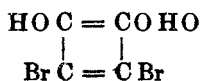


übergeführt, aus der durch Ersetzung des Cl durch H



entstehen könnte.

Bei Einwirkung des Broms auf Pyroschleimsäure bildet sich bekanntlich unter Kohlensäureentwicklung als Endproduct die Mucobromsäure, $\text{C}_4\text{Br}_2\text{H}_2\text{O}_3$, die beim Glühen mit Kalk gebromtes Acetylen entwickelt. Der Mucobromsäure könnte man die Formel



geben.

Man kann diese Speculationen leicht noch weiter ausdehnen, doch unterlasse ich es, bis Versuche, die gerade jetzt mit Verbindungen der Pyroschleimsäuregruppe in meinem Laboratorium ausgeführt werden, über den Werth der obigen Hypothesen entschieden haben.

Greifswald, den 4. Mai 1869.

81. A. Oppenheim: Ueber die Einwirkung von Schwefelsäure auf mehrfach gechlorte Kohlenwasserstoffe.

Die einfachen Reactionen, welche Schwefelsäure mit den hauptsächlichsten Arten der Kohlenwasserstoffmonochloride zeigt, sind vor einiger Zeit von mir beschrieben worden.*)

Wenn sich die zweiatomigen Chloride — Ethylenchlorid, $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ und seine Homologen — in ähnlicher Weise verhalten wie die gesättigten Monochloride, Amylchlorid z. B., wenn sie also zuerst Chlor gegen Schwefelsäurereste HSO_4 und durch Behandeln mit Wasser dann diese gegen die Gruppen HO austauschen, so haben wir ein einfaches Mittel zur Darstellung der zweiatomigen Alkohole gefunden, deren Bereitung bisher mit größeren Umständen verbunden ist. Es sind jedoch die Bedingungen noch nicht erfüllt worden, unter welchen eine solche Umsetzung statt hat.

Wenn man Ethylenchlorid mit Schwefelsäure H_2SO_4 behan-

*) Siehe Ann. Chem. und Pharm., VI. Supplbd. pag. 364 ff.; im Auszuge diese Berichte I. pag. 162.

delt, so tritt bei gewöhnlicher Temperatur und im zugeschmolzenen Rohr bei 100° keine Einwirkung ein. Bei 130° dagegen findet unter Ausscheidung von Kohle, schwefliger Säure und Salzsäure bereits eine vollständige Zersetzung statt.

Das isomere Ethylidenchlorid erleidet dieselbe Zersetzung bereits im Wasserbade. Das von Herrn Friedel entdeckte Methylchloracetol $C_3H_6Cl_2$, welches zum Aceton in demselben Verhältniß steht, wie der vorhergehende Körper zum Aldehyd, wird ebenfalls erst bei 130° und dann in derselben unvortheilhaften Weise von Schwefelsäure angegriffen. Das ist um so auffallender, als dies Chlorid bekanntlich mit der größten Leichtigkeit Salzsäure abgibt und in gechlortes Propylen übergeht, welches seinerseits unter Chlorwasserstoffaustritt mit einem Schwefelsäurereste und einem Molekül Schwefelsäure zu einer Verbindung zusammentritt, die mit Wasser Aceton bildet. Das Methylchloracetol geht schon im Entstehungszustande bei der Behandlung von Aceton mit Fünffach-Chlorphosphor theilweise in gechlortes Propylen über. Man erhält zwei Chlorüre, welche sich durch Fractionirung nicht ganz vollständig trennen lassen. Das verschiedene Verhalten der Schwefelsäure gegen dieselben erlaubt diese Trennung zu vervollständigen. Die Säure nimmt aus dem Gemenge das niedere Chlorür in der beschriebenen Form auf, und das höhere läßt sich rein von der gepaarten Säure abdestilliren.

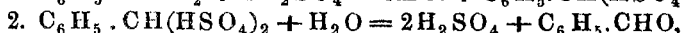
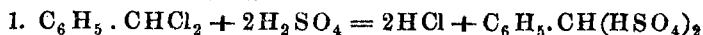
Günstiger liegen die Verhältnisse für die Bichloride der aromatischen Reihe.

Wenn man Chlorobenzol $C_6H_5 \cdot CHCl_2$ in der Kälte mit Schwefelsäure mengt, so entweicht Salzsäure, ohne dafs sich die Flüssigkeit färbt. Bei Anwendung von zwei Molekülen Schwefelsäure auf ein Molekül Chlorobenzol vollendet sich die Reaction rasch durch Erwärmen auf etwa 50° . Eine geringere Menge von Schwefelsäure genügt dazu nicht. Bei einer Temperatur, die 100° bedeutend übersteigt, bräunt sich und verkohlt die Masse. Das Reactionsproduct ist syrupartig. Wasserzusatz zersetzt es sofort in Schwefelsäure und eine leichtere Flüssigkeit, welche sich davon durch Abheben oder Destilliren trennen läßt.

Der constante Siedepunkt dieser Flüssigkeit *), ihre Eigenschaft, leicht in Benzoessäure überzugehen und sich mit Bisulfiten der Alkalien zu verbinden, ihr Geruch charakterisirt sie als reines Bittermandelöl. 28 Grm. Chlorobenzol gaben 15 Grm. trocknes Bittermandelöl neben etwas Benzoessäure, während die Theorie 19 Grm. erfordert. Die

*) Derselbe lag constant bei 175° , während das Thermometer nur bis 0° innerhalb des Kölbchens steckte und die mittlere Temperatur des Quecksilberfadens 26° betrug. Daraus ergibt sich der corrigirte Siedepunkt 179.02 . Der gewöhnlich angenommene Siedepunkt des Bittermandelöls liegt bei $179^{\circ}.5$.

Reaction geht also offenbar in der durch folgende Gleichungen darstellbaren Weise vor sich:



indem also, wie es zu erwarten war, das Chlor durch zwei Schwefelsäurereste vertreten wird, die, weil sie an demselben Kohlenstoffatom liegen, bei Wasserezusatz nicht durch 2 Hydroxyl, sondern durch ein Sauerstoffatom ersetzt werden. Dieselbe Erscheinung war früher bei der Säure $\text{C}_6\text{H}_5(\text{HSO}_4)_2$ beobachtet worden, welche aus dem gechlorten Propylen $\text{CH}_2 - \text{CCl} - \text{CH}_3$ entsteht.

Da das ungesättigte Chlorallyl $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$ sich mit Schwefelsäure direct verbindet, wurde das gechlorte Chlorallyl $\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}_2$ derselben Reaction unterworfen. Dieser Körper, welcher durch Einwirkung von Kali auf Trichlorallyl entsteht und auf den ich zurückkommen werde, verbindet sich jedoch nicht mit Schwefelsäure. Er wird bei 130° von derselben unter Kohle-Ausscheidung zersetzt.

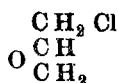
Die Einfachheit der Schwefelsäure-Reactionen mit Chloriden ist also nicht so allgemein, wie man durch das Studium der Monochloride versucht werden konnte anzunehmen.

Auch mit höheren Chloriden, wie Chloroform, Trichlorallyl, den Chlorkohlenstoffen C_2Cl_4 und C_2Cl_6 ergeben sich keine nützlichen Reactionen. Es bleibt übrig zu sehen, ob durch Anwendung von Sulphaten statt der Säure die Einwirkung besser geregelt werden kann, um dann durch die Untersuchung sauerstoff- und stickstoffhaltiger Chloride unsere Kenntnisse von dieser Reaction der Schwefelsäure zu vervollständigen. Die beschriebenen Versuche sind mit Hrn. Professor Hofmann's gütiger Erlaubniß in dem hiesigen Universitäts-Laboratorium ausgeführt worden.

Berlin, Mai 1869.

82. L. Darmstädter: Zur Constitution des Epichlorhydrins.

Schon früher habe ich durch mehrere Versuche *) die Unwahrscheinlichkeit des Vorhandenseins von Hydroxyl im Epichlorhydrin nachzuweisen gesucht, und es ist mir in Folge dieser Versuche wahrscheinlich geworden, daß dem Epichlorhydrin eine dem Aethylenoxyd analoge Constitution zukomme, daß seine Zusammensetzung durch die Formel



gegeben werde.

*) Ann. Chem. Pharm. 128. 119.