

Sitzung vom 25. April.

Präsident: Hr. C. Rammelsberg.

Nach erfolgter Genehmigung des Protokolls der letzten Sitzung werden zu auswärtigen Mitgliedern der Gesellschaft gewählt die Herren:

Osc. Born, Dr. phil., Elberfeld,
Th. Ernst, Dr. phil., Stassfurt,
A. Laubenheimer, Dr. phil., Assistent, Giessen,
Fr. Mohr, Medicinalrath und Professor, Bonn,
L. Mond, Farnworth bei Widnes (Lancashire),
A. Polstorf, Apotheker, Kreuznach,
V. Wartha, Professor, Ofen.

Mittheilungen.

113. G. Krämer und A. Pinner: Ueber die Einwirkung von Chlor auf Aldehyd. Ein neues Chloral.

(Aus dem Berliner Universitätslaboratorium LI; vorgetr. von Hrn. Krämer.)

Die Darstellung von reinem Aldehyd aus grossen Mengen von Rohmaterial, die in Folge unserer Untersuchung über die Destillationsproducte des Rohspiritus*) industriell betrieben wird, liefert dem Fabrikanten ein Product in die Hände, das vorläufig einer jeden Verwerthung unfähig zu sein scheint. Es sind dies die Rückstände, welche bei der Rectification des Aldehyds hinterbleiben und wesentlich aus Alkohol und Aldehyd bestehen, ausserdem jedoch noch geringe Mengen von Paraldehyd und die in unserer oben erwähnten Arbeit angeführten Stoffe enthalten. Selbst zum Verbrennen sind diese Rückstände nicht geeignet, weil sie dabei einen unerträglichen Geruch verbreiten. Es lag nun der Gedanke nahe, dieses ganz werthlose Product für die seit Anfang dieses Jahres so schwunghaft betriebene Chloralfabrikation zu verwenden, vorausgesetzt, dass die darin enthaltenen bedeutenden Mengen von Aldehyd die Reinheit des zu erzielenden Chlorals nicht beeinträchtigten. Die geringen Beimengungen der anderen Stoffe konnten alsdann unberücksichtigt bleiben. Erwägt man die bekannte Theorie der Entstehung des Chlorals aus dem Alkohol, so durfte eine Beimengung von Aldehyd im Alkohol nicht nur nichts schaden, sondern musste sogar an der Bildung des Chlorals theilnehmen. Diese

*) Krämer und Pinner. Berichte 1869, S. 401, und 1870, S. 75.

Auffassung steht freilich nicht im Einklange mit einer von Hrn. Wurtz vor längerer Zeit publicirten Untersuchung. *) Hr. Wurtz hat nämlich überschüssigen Aldehyd auf Chlor, das sich in einem Ballon befand, einwirken lassen und als Product der Einwirkung Chloracetyl, dann aber einen zweiten Körper erhalten, dessen empirische Zusammensetzung $C_4H_7ClO_2$ ist. Hiernach bildet also die Gruppe COH in CH_3COH den Angriffspunkt für das Chlor. Allein da es nicht gelingt, das letzte Atom Wasserstoff im Chloral, dessen Constitution unzweifelhaft CCl_3COH ist, durch Chlor zu ersetzen, selbst nicht durch Destillation mit Antimonpentachlorid, so schien es gerechtfertigt, uns bei dem Versuche von Wurtz nicht zu beruhigen. Zudem hat Wurtz seine Untersuchung offenbar nur in der Absicht ausgeführt, die Nichtbildung von Chloral aus Aldehyd zu constatiren. Merkwürdig bleibt es immerhin, dass der Aldehyd, welcher wie kaum ein zweiter Körper nach den verschiedensten Richtungen hin studirt worden ist, in der bezeichneten Richtung nicht weiter untersucht wurde, obwohl die Entstehung von Chloracetyl mit anderen jetzt bekannten Thatsachen nicht in Uebereinstimmung zu bringen ist.

Wir haben unsere Versuche folgendermaassen angestellt:

In einen in einer Kältemischung stehenden Kolben, welcher etwa 100 Gramm Aldehyd enthielt, wurde trockenes Chlor in langsamem Strom eingeleitet. Mit dem Kolben war ein Rückflusskühler verbunden, mit dessen oberem Ende ein Absorptionsapparat für die entweichenden Gase in Verbindung stand. Nach einigen Augenblicken war eine nicht unerhebliche Menge von Metaldehyd auskrystallisirt, der bei späteren Operationen gesammelt wurde. Bei fortdauernder Einwirkung des Chlors löste sich der Metaldehyd wieder auf und bald darauf trübte sich die Anfangs wasserhelle Flüssigkeit. Es begann nun sehr bald die Entwicklung von Salzsäure, während keine Spur von Chlor unabsorbirt entwich. Nach 24 Stunden unausgesetzten Einleitens von Chlor, wobei der Kolben in einem Wasserbade nach und nach bis schliesslich auf 100^0 erwärmt wurde, war endlich die Einwirkung vollendet und das Chlor wurde nicht mehr von der inzwischen eine dickliche Consistenz zeigenden Flüssigkeit aufgenommen. Bei dem Erwärmen ist die grösste Vorsicht anzuwenden. Da die erste Einwirkung des Chlors auf den Aldehyd schon an und für sich von starker Wärmeentbindung begleitet ist, so hat man darauf zu achten, nicht zu frühzeitig von Aussen her noch Wärme zuzuführen. Es ist uns einigemale vorgekommen, dass der grössere Theil des Aldehyds verkohlte und selbst bei grosser Vorsicht gelingt es doch nur selten, ein hellfarbenedes Product zu erzielen. Gewöhnlich ist dasselbe mehr oder weniger dunkelbraun gefärbt. Dass dies immer auf Kosten

*) Wurtz, Ann. Chem. Pharm. CII, 93

der Substanz geschieht, beweist das Entweichen einer geringen Menge eines Gases, welches unabsorbirt das vorgelegte Wasser passirt und wahrscheinlich Kohlensäure ist. Bei Anwendung eines Pfundes Aldehyd brauchten wir etwa vier Tage, um die Absorption des Chlors zu Ende zu führen.

Für alle späteren, in grösserem Maassstabe ausgeführten Operationen haben wir uns des Aldehyds bedient, der unter dem Namen absoluter Aldehyd in der Schering'schen Fabrik zu haben ist. Er enthält gewöhnlich geringe Mengen Alkohol und Paraldehyd, ist aber zur Darstellung der nachfolgend beschriebenen Körper vollkommen rein genug. Paraldehyd selbst ist ein vorzügliches Material dazu, weil bei der Einwirkung des Chlors eine weit geringere Erhitzung eintritt, daher ein einfaches Wasserbad schon zum Kühlen genügt. Was die Ausscheidung des Metaldehyds betrifft, so müssen wir es dahingestellt sein lassen, ob er durch die Reaction erzeugt worden ist, oder in unserem Aldehyd gelöst war und durch das eintretende Chlor unlöslich wurde. Wir erhielten davon etwa $\frac{1}{2}$ Gramm von 100 Gramm Aldehyd. Der von uns für den ersten Versuch benutzte reine Aldehyd war nicht aus Aldehydammoniak, sondern einfach durch Fractioniren des käuflichen Aldehyds gewonnen worden. Er siedete bei 21—22° und seine Reinheit wurde ausserdem durch eine Dampfdichtebestimmung controllirt. In einer späteren Mittheilung über Metaldehyd gedenken wir auf diese Verhältnisse näher einzugehen.

Ueber der nach dem Erkalten kaum noch flüssigen Masse, deren Menge etwa das Doppelte des angewandten Aldehyds betrug, war fast immer eine Schicht einer leichteren Flüssigkeit abgelagert, welche indessen nur schwer zu trennen war. Sie bestand im Wesentlichen aus einer gesättigten Lösung von Salzsäure in Wasser neben einer gewissen Menge des Hauptproducts selbst, das darin nicht unlöslich ist. Unterwirft man das erhaltene Product der Destillation, so steigt das Thermometer sehr bald auf 90° und darüber und erst bei 100° gehen erheblich Mengen über. Die grösste Menge destillirt zwischen 160—180°. Bei 200° ist die Destillation beendet und der bedeutende Rückstand von Kohle zeugt davon, dass die erhaltenen Körper nicht ganz ohne Zersetzung destillirbar sind. Ein niedrig siedendes Product, wie es etwa dem Chloracetyl, dessen Siedepunkt bei 55° liegt, entspräche, und das bekanntlich Wurtz angiebt, bei Einwirkung eines Ueberschusses von Aldehyd auf Chlor erhalten zu haben, haben wir nicht gefunden. Das Abspalten von Wasser bei der Reaction macht an und für sich die Gegenwart von Chloracetyl unwahrscheinlich. Wurtz schliesst auf die Bildung von Chloracetyl nur aus dem ihm gelungenen Nachweis von Essigsäure und der Gegenwart des nach der Formel $C_4H_7ClO_2$ zusammengesetzten Körpers. Man sieht auf den ersten Blick, dass dieser Körper als aus $CH_2ClCOH + CH_3COH$

zusammengesetzt aufgefasst werden kann. Die Gegenwart der Essigsäure aber lässt sich einfach durch die Oxydation des überschüssigen Aldehyds erklären, und diese Annahme gewinnt an Wahrscheinlichkeit dadurch, dass Wurtz das mit Wasser versetzte Destillationsproduct mit Silberoxyd digerirte und so Silberacetat erhielt.

Neues Chloral.

Die Reinigung der durch die Einwirkung von Chlor auf Aldehyd erhaltenen Producte kann durch Fractioniren geschehen, wobei jedoch absolut reine Körper kaum zu erzielen sind, oder dadurch, dass man das Rohproduct mit concentrirter Schwefelsäure schüttelt und die obere Schicht für sich fractionirt. Bei dem letzteren Verfahren werden freilich beträchtliche Mengen zerstört, namentlich wenn man, was meistens der Fall ist, die dicke braune Flüssigkeit von der Schwefelsäure durch Abheben nicht trennen kann und so genöthigt ist, die ganze Masse zu destilliren. Nach wenigen fractionirten Destillationen siedet die Hauptmenge des Productes bei 163° – 165° .

Das so erhaltene Product bildet eine farblose ölige Flüssigkeit, welche mit grosser Begierde Wasser anzieht. Setzt man zu derselben einige Tropfen Wasser, so mischt sie sich nicht damit, rührt man aber stark um, so tritt sehr bald Erwärmung ein und das Gemisch erstarrt zu einer krystallinischen Masse. Mit Alkohol verbindet sich die Flüssigkeit ebenfalls unter Erwärmen. Durch alle diese Eigenschaften charakterisirt sich dieser neue Körper als ein Chloral. Seine Zusammensetzung wurde gefunden:

C =	27.28	27.56	26.98
H =	2.82	3.07	2.49
Cl =	61.11	60.4	

Seine Dampfdichte ergab sich zu 86.01.

Aus diesen Zahlen lässt sich sowohl die Formel des Crotonchlorals als auch des Butylchlorals ableiten.

Theorie für Crotonchloral	Butylchloral
$C_4 H_3 Cl_3 O$	$C_4 H_5 Cl_3 O$
C = 27.66	27.35
H = 1.71	2.85
Cl = 61.38	60.68
Dichte = 86.75	87.75

Der von uns gefundene Wasserstoffgehalt entspricht mehr dem von dem Butylchloral verlangten Werthe. Wir sind gleichwohl, indem wir die Ergebnisse der Untersuchung im Ganzen überblicken, geneigt, den Körper für Crotonchloral zu halten, wollen aber die Frage noch offen lassen, bis weitere Versuche, die im Augenblicke noch im Gange sind, eine endgültige Entscheidung an die Hand geben. Die Bildung des Crotonchlorals lässt sich leicht erklären. Schon im Jahre 1867

hat Baeyer*), gestützt auf die Beobachtung Chiozza's, dass Salzsäure ein Gemenge von Bittermandelöl und Aldehyd in Zimmtaldehyd zu verwandeln im Stande ist, eine Reihe von Speculationen über die Condensation des Aldehyds unter Wasseraustritt veröffentlicht und dort auch den Lieben'schen Aldehydäther besprochen, und darauf hingewiesen, dass derselbe nicht, wie es Lieben annimmt, durch die Formel $C_2H_3 \text{---} O \text{---} C_2H_3$ ausgedrückt werden dürfe, sondern als ein mit seinen vier Kohlenstoffatomen zusammenhängender Körper betrachtet werden müsse. Eine bestimmte Ansicht über seine innere Constitution spricht Hr. Baeyer an dieser Stelle nicht aus. In neuester Zeit ist die Natur dieses Körpers durch die schönen Versuche Kekulé's vollkommen aufgeklärt und derselbe als Crotonaldehyd erkannt worden, welcher durch Condensation zweier Molecüle Aldehyd unter Austritt eines Molecüls Wasser entsteht:



Diese Condensation erfolgt, wenn Substanzen, welche Neigung Wasser anzuziehen besitzen, auf den Aldehyd einwirken. Zu diesen Wasser entziehenden Agentien gehört nun Salzsäure. Bei der Behandlung des Aldehyds mit Chlor wirkt dasselbe offenbar zuerst substituierend auf den Aldehyd ein, es entsteht dadurch Salzsäure, welche den unangegriffenen Aldehyd zu Crotonaldehyd condensirt, und dieser ist es, welcher durch das neu hinzutretende Chlor in das eben beschriebene Chlorproduct umgewandelt wird. Ob der Aldehyd als solcher in Chloral umgewandelt werden kann, ob also unter unseren Producten auch gewöhnliches Chloral sich befindet, wagen wir noch nicht mit Bestimmtheit zu entscheiden. Bei der Analyse der bei 100° siedenden Antheile haben wir Zahlen gefunden, die allerdings darauf hindeuten, andererseits spricht die Ausbeute an Crotonchloralhydrat, welches wir bei der directen Verarbeitung daraus erzielten, dafür, dass, wenn gewöhnliches Chloral zugegen sein sollte, dies doch nur in sehr untergeordnetem Grade der Fall sein kann. Jedenfalls sind stets geringe Mengen niedriger gechlorter Aldehyde zugegen, wie dies ja bei der Darstellung des gewöhnlichen Chlorals auch der Fall ist, und diese sind es, wie es scheint, welche nur durch Behandlung mit Schwefelsäure vollständig entfernt werden können.

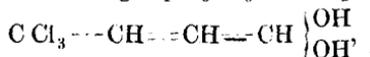
Chloralhydrat.

Es ist schon oben erwähnt worden, dass sich das Crotonchloral mit Wasser, wenn auch nicht so schnell wie das gewöhnliche Chloral, verbindet und ein festes Hydrat liefert. Mit grosser Leichtigkeit lässt sich dies Hydrat aus Wasser umkrystallisiren oder noch besser mit Wasserdämpfen überdestilliren, da es ausserordentlich flüchtig ist. Selbst

*) Baeyer, Ann. Chem. Pharm. Suppl. V. 81.

mit grossen Mengen Wassers erhitzt, destillirt es mit den ersten Antheilen über. Aus Wasser unkrystallisirt bildet es blendend weisse, seidenglänzende, sehr dünne Blättchen, die einen Ueberschuss von Wasser hartnäckig zurückhalten. Dieser Umstand, verbunden mit der ausserordentlichen Flüchtigkeit machen es schwer, gut stimmende Zahlen zu erhalten.

Es hat die Zusammensetzung $C_4 H_3 Cl_3 O + H_2 O$ oder



Theorie	Versuch
C = 25,06	24,84
H = 2,61	3,70
Cl = 55,60	54,80

aber auch hier hat der Versuch denselben Ueberschuss von Wasserstoff geliefert, welchen die Analyse des Chlorals selber zeigt.

Das Crotonchloralhydrat ist in kaltem Wasser schwer, in heissem ziemlich leicht löslich. In Alkohol dagegen löst es sich mit grösster Leichtigkeit und krystallisirt aus demselben unverändert heraus. Seine Dämpfe greifen die Schleimhäute, namentlich aber die Augen heftig an und es ist daher die grösste Vorsicht anzuempfehlen. Es schmilzt bei 78° .

Chlorid.

Wird das Hydrat oder das Crotonchloral selbst mit verdünnter Kalilauge versetzt, so tritt unter Erwärmung Zersetzung ein. Am Boden des Gefässes lagert sich eine schwere ölige Flüssigkeit ab, von eigenthümlichem Geruch, die man am besten durch Destillation von der Lauge trennt. Nach der Analogie der Zersetzung des gewöhnlichen Chlorals durch Kalilauge in Chloroform und Ameisensäure:

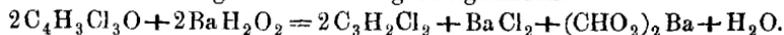


hatten wir gehofft, aus dem Crotonchloral nach der Gleichung:



das Allylchloroform darstellen zu können. Und in der That scheint sich auch im ersten Augenblick ein solcher Körper zu bilden, der sich jedoch sofort weiter zersetzt. Untersucht man die von dem Oel getrennte Lauge, so findet man neben Ameisensäure immer reichliche Mengen von Salzsäure. Letztere war sogar nachzuweisen, wenn man durch Abkühlen jede Erwärmung bei der Reaction vermied. Um die Quantität der gebildeten Salzsäure zu bestimmen, behandelten wir eine gewogene Menge reinen Hydrats mit einer der obigen Zersetzungsgleichung entsprechenden Menge Baryhydrats. Bei der Destillation gingen grosse Mengen unzersetzten Hydrats über und es bedurfte eines erneuerten Zusatzes derselben Menge Baryhydrats, um die Zersetzung zu vervollständigen. Nachdem das Oel abdestillirt war, wurde aus der Lauge der Baryt mit Schwefelsäure entfernt und die Flüssig-

keit auf Salzsäure und Ameisensäure geprüft. Von beiden waren reichliche Mengen nachzuweisen. Die Zersetzung hatte daher wahrscheinlich nach folgender Gleichung stattgefunden:



Diese Auffassung wird durch die Ergebnisse einiger Bestimmungen des Chlors in dem neugebildeten Product:

Theorie	Versuch
65,1	64,2 64,5

und einige Dampfdichtebestimmungen:

Theorie	Versuch
54,5	55,6 56,4

sehr unterstützt. Die grosse Veränderlichkeit des Körpers wird allerdings der Erlangung guter Zahlen sehr hinderlich sein. Vollkommen trocken siedet er bei 79—80° und ist frei von jeder Spur Salzsäure, aber schon nach kurzer Zeit spaltet er Salzsäure ab und es entsteht eine nach Phosgen riechende Substanz. Brom löst er in grosser Menge auf, ohne sich zu färben. Das erhaltene Product ist eine farblose, schwere ölige Flüssigkeit, die bei etwa 190° nicht ganz ohne Zersetzung siedet.

Bei den bisher noch nicht zu einem befriedigenden Abschluss gekommenen Beobachtungen enthalten wir uns jeder Speculation über die Constitution des Chlorids sowohl als des aus ihm entstehenden erwähnten Bromproducts.

Säure aus dem neuen Chloral.

Dass wir es in der That mit einem echten Chloral zu thun haben, beweist auch die Veränderung, welche rauchende Salpetersäure auf den Körper ausübt. Sowie durch dieses Oxydationsmittel aus dem gewöhnlichen Chloral Trichloressigsäure erhalten wird, so gelingt es, aus dem Crotonchloral die Trichlorcrotonsäure darzustellen. Lässt man das Crotonchloral mit etwa 2 Theilen rauchender Salpetersäure, in welcher es sich mit Leichtigkeit auflöst, über Nacht stehen, so wird der Aldehyd in die entsprechende Säure übergeführt. Man destillirt die überschüssige Salpetersäure ab und erhält dann einen bei 234—236° siedenden Körper, der allmählig krystallinisch erstarrt. Zu seiner Darstellung ist es nicht nöthig, das reine Crotonchloral zu nehmen, es genügen die bei der Darstellung des reinen Chlorals erhaltenen Zwischenproducte. Zuweilen zeigt die Trichlorcrotonsäure nur geringe Neigung zum Krystallisiren. Während die bei einer Darstellung gewonnene Säure schon nach mehreren Stunden erstarrte, wurde die bei einer anderen Operation erhaltene noch nach mehreren Tagen nicht fest. Sie liefert zum Theil schön krystallisirende Salze, z. B. mit Kali, die wir jedoch nicht weiter untersucht haben. Sie löst sich

in vielem Wasser auf. Die Analysen führen, unter dem oben erwähnten Vorbehalt, zu der Formel $C_4H_3Cl_3O_2$.

Theorie	Versuch
C = 25,33	25,32
H = 1,58	2,51
Cl = 56,20	56,30

Schliesslich sei es uns erlaubt, noch einmal auf einen Gegenstand zurückzukommen, der in letzter Zeit öfters zu Discussionen Veranlassung gegeben hat. Wir hatten in der oben citirten Untersuchung über Rohspiritus vorübergehend erwähnt, dass die von den Herren Paterno und Amato angegebene Bildung von Crotonaldehyd bei der Einwirkung von Aethylidenchlorid auf Aldehyd nicht nach der Gleichung:



erfolge, sondern dass das Chloräthyliden dabei unverändert bleibe. Kurz darauf veröffentlichte Kekulé seine in derselben Richtung angestellten Versuche, deren Ergebniss mit unseren Angaben insofern nicht übereinstimmen, als danach bei dem Erhitzen von reinem Chloräthyliden mit Aldehyd auf 140° überhaupt kein Crotonaldehyd entstehen sollte. Wir haben in Folge dessen unsere Versuche wiederholt und sind dabei zu folgenden Resultaten gelangt:

Digerirt man Chloräthyliden mit Aldehyd 12 Stunden lang bei 130 — 140° , so erhält man jedesmal geringe Mengen von Crotonaldehyd, ohne dass nach der Reaction eine Spur Salzsäure nachzuweisen wäre. Zugleich ist häufig Metaldehyd in reichlicher Menge auskristallisirt, und es scheint alsdann die Menge des gebildeten Crotonaldehyds beträchtlicher zu sein. Steigert man die Temperatur auf 180° , so wird das Chloräthyliden zersetzt, nach der Reaction ist Salzsäure vorhanden und nun hat sich natürlich eine weit beträchtlichere Menge von Crotonaldehyd gebildet, aber es ist höchst wahrscheinlich, dass dann die Condensation des Aldehyds beim Crotonaldehyd nicht stehen bleibt. In zahlreichen Versuchen siedete der Röhreninhalt bis 160° und darüber. Wir haben diese Reaction nicht weiter verfolgt, weil Hr. Kekulé mit den Condensationsproducten des Aldehyds eingehend beschäftigt ist.

114. Fr. Rüdorff: Ueber die Bestimmung des Eisessigs.

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Die zur Bestimmung des Essigs und besonders der hochconcentrirten Säure des s. g. Eisessigs gewöhnlich angewandte Methode: Titriren einer abgewogenen Menge durch Normalnatronlösung kann wegen des nicht scharf zu beobachtenden Ueberganges der zugesetzten Lackmustinktur aus Roth in Blau auf einen nur sehr geringen Grad von Genauigkeit Anspruch machen. Im Folgenden theile ich eine