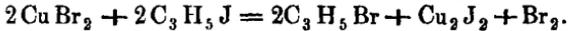


delte es sich um eine Reaction zwischen zwei Salzen, sofort ein dicker Niederschlag von Jodcuprosium nach der Gleichung



Das freiwerdende Brom aber lagert sich an einen Theil des Bromallyls an und verhindert wiederum diesen Körper rein zu erhalten.

Bei gesättigten Verbindungen ist dagegen das Freiwerden von Brom unschädlich. Die Reaction ist um so werthvoller, als auch eine wässrige Lösung des Kupferbromides dieselbe eingeht. Jodamyl mit einer wässrigen Lösung von Kupferbromid wenige Stunden auf 110° erhitzt, fand sich vollständig in Bromamyl umgesetzt.

Diese Untersuchung, die aus dem Wunsche hervorging, den Siedepunkt des Bromallyls zu controliren, hat freilich dieses Resultat nicht erreicht. Die Meinung, welche sich durch Analysen kaum entscheiden lässt, dass bei der leichten Reducirbarkeit der Ameisensäure, die Reaction der Oxalsäure auf Glycerin neben ameisen-saurem Allyl auch ameisen-saures Isopropyl erzeugt, das so gewonnene Bromallyl also Bromisopropyl enthält, erhält dagegen eine Stütze in dem folgenden Versuch.

Wenn man reines Jodallyl, das zwischen 100° und 103° siedet, mit Oxalsäure anhaltend erhitzt und die erkalteten Dämpfe zurückfließen lässt, so bildet sich nicht nur Ameisensäure, sondern das Jodür zeigt nach einigen Tagen eine solche Veränderung, dass sein Siedepunkt um 10° heruntergedrückt ist. Es geht dann vollständig zwischen 90° und 95° über.

Auch wenn man Milchsäure und Nitrobenzol mit Oxalsäure erhitzt, entsteht Ameisensäure; aber freilich ohne dass diese Substanzen reducirt würden.

Berliner Universitäts-Laboratorium, April 1870.

128. C. A. Martius und P. Mendelssohn-Bartholdy: Zur Kenntniss des Chlorals.

(Vorgetragen von Hrn. Martius in der Sitzung vom 25. April; eingegangen am 17. Mai.)

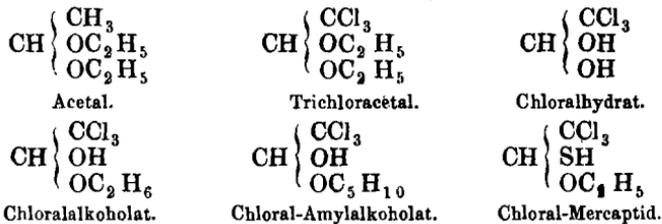
Mit Versuchen über die Bildungsweise des Chloralhydrats beschäftigt, war es für uns von Interesse, von verschiedenen Präparaten des Handels, deren Reinheit durch Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff und Aether und nachheriges Auspressen erreicht sein sollte, zu prüfen; auch waren wir über die so sehr abweichenden Angaben über Schmelz- und Siedepunkte des Chloralhydrats aufmerksam gemacht, dass trotz Abwesenheit von freiem Chlor oder Salzsäure und trotz genügender Löslichkeit und homogenem Aussehen mit dem

Chloralhydrat vermischt sich Körper finden könnten, deren abweichende chemische Constitution zu den schwankenden Angaben über die Eigenschaften, vielleicht auch über seine physiologischen Wirkungen Veranlassung gegeben haben können. — Besonders leitete uns dabei die Differenz der Siedepunkte, und es gelang uns in der That, auf einfache Weise eine Reihe von Verbindungen darzustellen, von welchen einige leicht zu den erwähnten Verwechslungen beitragen konnten und deren Existenz auch wissenschaftliches Interesse bietet.

Schon J. Personne*) hat darauf aufmerksam gemacht, dass sich das Chloral gleich wie mit Wasser auch mit Alkohol verbinden könne; ähnlich nun wie der Aethylalkohol verhalten sich nach unsern Beobachtungen die übrigen Alkohole der Fettsäurereihe.

Werden gleiche Aequivalente von Chloral und wasserfreiem Aethyl-, Methyl-, Butyl-, Amylalkohol oder auch Mercaptan mit einander gemischt, so vereinigen sich diese Körper unter lebhafter Wärmeentwicklung, und die gebildeten Verbindungen erstarren nach dem Erkalten krystallinisch.

Diese Verbindungen des Chlorals können gewissermassen als intermediäre Trichloracetale betrachtet werden, z. B.



Da die Bildung dieser Verbindungen ohne jedes Auftreten von Nebenproducten verläuft, so schien uns eine Analyse derselben nicht weiter erforderlich, wohl aber bestimmten wir bei einigen der Verbindungen die Dampfdichte, welche beweist, dass dieselbe, wie beim Chloralhydrat, nur halb so groß ist, als die aus dem Molekulargewicht berechnete.

Mit den Aethern der Alkoholradicale verbindet sich das Chloral nicht.

Obige Verbindungen zeigen folgende Eigenschaften:

Die Aethylverbindung siedet bei 115—116° C. und erstarrt bei 40° C. strahlig krystallinisch. Sie besitzt bei 40° (also flüssig) ein spec. Gewicht von 1.143. Mit kaltem Wasser übergossen löst sich die Verbindung nur langsam auf, beim Erwärmen aber vollständig. In Aether, Alkohol, Essigäther und Petroleumäther ist sie leicht löslich, aus der warmen ätherischen Lösung scheidet sie sich beim Erkalten in schönen langen Nadeln ab.

*) Comptes rendus t. LXIX. p. 1363.

Die Methylverbindung verhält sich der Aethylverbindung sehr ähnlich, sie siedet bei 98° C.

Die Amylverbindung siedet bei 143° C. und zeigt bei 25° C. ein spec. Gewicht von 1.2340. Bei 25° erstarrt sie zu einer Krystallmasse, welche löslich ist in Aether, Alkohol, Petroleumspiritus. Aus letzterem Lösungsmittel kann sie in langen büschelförmigen Nadeln krystallisirt werden. Erst bei längerem Kochen mit Wasser zersetzt sie sich in Amylalkohol und Chloralhydrat.

Chloralmeraptid. Chloral und Mercaptan vereinigen sich unter sehr starker Wärmeentwicklung zu einer krystallinischen Verbindung, welche löslich ist in Aether, Alkohol, Schwefelkohlenstoff, und aus diesen Lösungen leicht krystallisirt erhalten werden kann.

Aus dem hier Angeführten geht hervor, dass bisher häufig das reine Chloralhydrat mit der Alkoholverbindung verwechselt worden ist, so namentlich von J. Thomsen,*) welcher für Chloralhydrat genau diejenigen Eigenschaften beansprucht, die eigentlich dem Chloralalkoholate zukommen.

Es schien uns noch von Interesse, besonders bei der Aethylverbindung das physiologische Verhalten kennen zu lernen; nach Versuchen, die Herr O. Liebreich in dieser Richtung anstellte, und über welche derselbe in Kürze noch ausführlich berichten wird, können wir schon jetzt anführen, dass die physiologische Wirkung des Chloralalkoholats wesentlich abweicht von der des reinen Chloralhydrates, und dass somit bei der Anwendung des Chloralhydrates für medizinische Zwecke möglichst auf die Abwesenheit der Alkoholverbindung Rücksicht genommen werden muss.

Für das reine Chloralhydrat können wir auf Grund zahlreicher Beobachtungen den Siedepunkt auf 95° C. feststellen.

129. Victor Meyer: Ueber die chemische Natur des Chloralhydrats.

(Vorgetragen von Hrn. A. Baeyer.)

Das Chloralhydrat bildet, wenn man demselben die Formel:



ertheilt, eine der äusserst spärlichen Ausnahmen von der Regel, dass 2 (OH) Gruppen nicht an demselben Kohlenstoffatom hängen können, ohne sofort die Anhydridbildung einzugehn. Die hierher gehörigen Verbindungen sind, ausser dem Chloralhydrat, der Propylphycit, sowie

*) Diese Berichte II., S. 597.