

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.

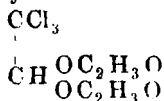
einige Derivate der Glyoxylsäure und Mesoxalsäure*), doch besitzen wir für keinen dieser Körper entscheidende Untersuchungen, welche mit Nothwendigkeit zu der Annahme von 2 Hydroxylgruppen in denselben zwingen. Alle diese Körper lassen sich natürlich,* wie man leicht sieht, wenigstens ihrer Zusammensetzung nach ebensowohl auffassen als Vereinigungen der um ein Molecül Wasser ärmeren Verbindungen mit Wasser, wobei das hinzutretende Wassermolecül in ähnlicher Weise wie das Krystallwasser vieler Verbindungen gebunden wäre.

Wenn es auch wohl keinem Zweifel unterliegt, dass die Krystallwasser mancher Salze, derjenigen nämlich, welche das sogenannte Halhydrat-Wasser enthalten, nicht als geschlossenes Wassermolecül, sondern in Form von Hydroxylgruppen in das Molecül des Salzes eingetreten sind, so kann doch andererseits ebensowenig bezweifelt werden, dass die Krystallwasser-Verbindungen derjenigen gesättigten Salze, in welchen das Wasser nur äusserst lose gebunden ist und meist schon durch gelindes Erhitzen entfernt werden kann, nur als moleculare Aneinanderlagerungen des Salzes mit Wasser zu betrachten sind. Es liesse sich daher zu Gunsten der Regel von der Nichtexistenz zweier Hydroxylgruppen an demselben Kohlenstoffatom annehmen, dass alle oben erwähnten Körper nicht als Bihydroxylverbindungen sondern als um 1 Molecül Wasser ärmere Verbindungen zu betrachten seien, an welches sich ein fertiges Wassermolecül. gewissermassen als Krystallwasser, angelagert habe. Eine Entscheidung dieser Frage ist bisher noch für keine der erwähnten Verbindungen gegeben, obwohl die Aufgabe bei den Mitteln, die wir besitzen, um die Zahl der Hydroxylgruppen in einem Molecül zu bestimmen, von vorn herein nicht als unlösbar erscheint.

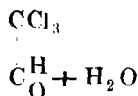
Um zunächst das Chloralhydrat in der erwähnten Richtung zu untersuchen, habe ich die Einwirkung des Chloracetyls auf dasselbe studirt. Dieselbe sollte, im Falle das Chloralhydrat die Formel:



hat, die Bildung eines Diacetyl-Chlorals



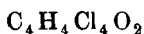
veranlassen, während sie, falls dem Chloralhydrat die Formel:



*) Vgl. Baeyer, diese Berichte III. S. 63.

zukommt, nur eine Zersetzung des Wassers zu Folge haben, in keiner Weise aber ein ätherificirtes Chloralhydrat liefern konnte.

Uebergießt man Chloralhydrat mit Chloracetyl (etwas mehr als 2 Molecülen), so entweichen schon in der Kälte Ströme von Salzsäure, während das Chloralhydrat allmählig in Lösung geht. Zur Vollendung der Reaction wurde die Mischung noch eine Zeit lang im Wasserbade erwärmt. Gießt man nach beendigter Salzsäureentwicklung die Flüssigkeit in Wasser, so scheidet sich sogleich ein Oel aus, welches sich am Boden des Gefäßes ansammelt und das zuerst mit verdünnter Natronlauge, sodann mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium oder kohlen saurem Kali getrocknet wird. Durch einmalige Destillation erhält man dasselbe in vollkommen reinem Zustande als eine farblose, wasserhelle Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,4761 bei 17° C. und angenehmem, gleichzeitig an Früchte und an Campher erinnernden Geruche. das beim Erhitzen mit concentrirter Kalilauge unter Chloroformbildung zersetzt wird. Der Siedepunkt liegt bei 185° C. (uncorr.). Diese Verbindung bildet sich in nahezu der theoretischen Menge; sie ist indessen nicht das diacetylrte Chloralhydrat, sondern vielmehr nach der Formel

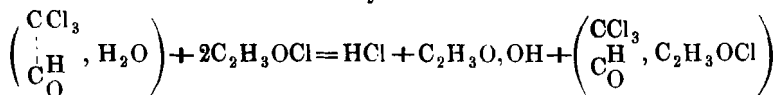


zusammengesetzt. sie enthält also gerade die Elemente von 1 Mol. Chloracetyl und 1 Mol. wasserfreiem Chloral = (C₂H₃OCl, CCl₃COH):

0,2244 Grm. Substanz gaben mit Kalk *) geglüht: 0,5525 Grm. AgCl und 0,0131 Grm. Ag. — 0,2162 Grm. gaben, mit chromsaurem Blei verbrannt, 0,0428 Grm. H₂O und 0,1717 Grm. CO₂ =

		Berechnet:	Gefunden:
Cl ₄	142	62,83%	62,79
C ₄	48	21,24%	21,64
H ₄	4	1,77%	2,17
O ₂	32	14,16%	-----
	226	100,00%	

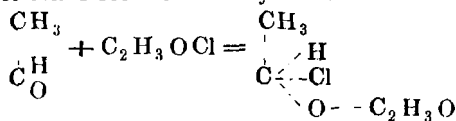
Die Reaction, bei welcher sich dieser Körper bildet, verläuft offenbar in der Weise, dass zunächst das Wasser des Chloralhydrats durch ein Molecül Chloracetyl zersetzt wird (zu Salzsäure und Essigsäure) während das übrig bleibende wasserfreie Chloral sich sogleich mit einem zweiten Molecül Chloracetyl verbindet:



Dass das bei der Reaction entstehende wasserfreie Chloral sich direct mit Chloracetyl verbindet, kann nicht Wunder nehmen, da ja das

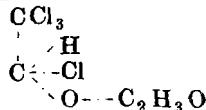
*) Bei Anwendung der Carius'schen Methode wurde die Substanz nicht vollständig oxydirt.

Chloral ein gechlorter Aldehyd ist und der Aldehyd sich ebenfalls direct mit 1 Mol. Chloracetyl verbindet:



In der That habe ich gefunden, dass die neue Verbindung grosser Leichtigkeit durch directe Vereinigung von wasserfreier Chloracetyl erhalten werden kann. Digerirt man eine beider Körper zu gleichen Moleculen einige Zeit im Wasser vereinigen sie sich, ohne die geringste Salzsäureentwicklung. Flüssigkeit scheidet beim Eingiessen in Wasser dasselbe kampherartig riechende Oel in fast theoretischer Menge ab.

Entsprechend der Constitution des Chloracetyl-Aldehyds die Constitution der von mir erhaltenen Verbindung folgende Formel ausdrücken zu müssen:



wonach man sie als den Essigäther eines vierfach gechlorten Alkohols ansehen kann.

Wenn ich auch durch die beschriebene Reaction die Formel nicht für endgültig entschieden halte, so verliert doch jeder dieselbe die Annahme von 2 Hydroxylgruppen im Chloraldehyd an Wahrscheinlichkeit, da sich in diesem Falle eine Bildung desselben bilden könnte. Als vollständiger Beweis für die moleculare Natur des Chloralhydrats kann indessen der Versuch Reaction nicht gelten, da es wohl möglich ist, dass das Chloralhydrat auf Chloralhydrat, ähnlich wie auf den Aethylen-Alkohol wasserentziehend als ätherificirend einwirkt.

Immerhin scheint mir, nach den heut vorliegenden Thatsachen die Auffassung des Chloralhydrats als moleculare Verbindung Vorzug zu verdienen, zumal auch die Dampfdichte dasselbe in Gaszustand ein Gemenge von Wasser und Chloralhydrat ist. Sein Gas-Volum-Gewicht wurde von Dumas gefunden; und in der That berechnet sich für eine moleculare Verbindung von Wasser und Chloral die Dichte 2,86, während die



die doppelte Dichte, nämlich 5,73 erfordert. Jedenfalls würden weitere Versuche bedürfen, um die Frage zur definitiven Entscheidung zu bringen.