

Körper weitere Metamorphosen erleidet, welche ich bis jetzt zu entwirren noch nicht im Stande gewesen bin.

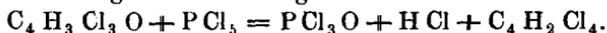
Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf das Crotonchloral.

Schliesslich möge hier noch eines Versuches gedacht werden, welcher das Verhalten des Crotonchlorals zum Phosphorpentachlorid zum Gegenstande hat. Zu diesem Ende wurden 50 Grm. Crotonchloral und 70 Grm. Pentachlorid in einer Retorte mit Rückflusskühler gemengt und längere Zeit bei einer Temperatur von 110 bis 120° erhalten.

Die digerirte Flüssigkeit wurde nunmehr destillirt. Der Siedepunkt lag zwischen 130 und 210. Sie wurde mit Natriumcarbonat und Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Auch jetzt noch erwies sie sich bei der Destillation als eine Mischung verschiedener Substanzen aus der sich aber durch Fractionirung ein bei 200° siedender Körper isoliren liess. Dieser Körper ist sauerstofffrei. Die bei der Analyse gefundenen Zahlen entsprechen der Formel $C_4H_2Cl_4$.

	Theorie.	Versuch.
Kohlenstoff	25.00	24.73
Wasserstoff	1.00	1.28
Chlor	73.95	74.10

Hiernach wäre sie als ein vierfach chlorirtes Crotonylen aufzufassen und die Leichtigkeit, mit der die Verbindung sich Brom aneignet, ist dieser Auffassung jedenfalls günstig. Ihre Bildung würde alsdann einfach nach der folgenden Gleichung stattfinden



Ich beabsichtige über diese Verbindung weitere Untersuchungen anzustellen.

223. G. Krämer: Ueber die Produkte der Einwirkung des Chlors auf Aldehyd.

(Vorgetragen vom Verfasser.)

In No. 12 dieser Berichte findet sich in Friedel's Correspondenz aus Paris die Bemerkung, dass Hr. Wurtz in Folge der Arbeit von Dr. Pinner und mir die Einwirkung von Chlor auf Aldehyd auf Neue studirt hat und trotz des veränderten Verfahrens seine schon früher erhaltenen Resultate bestätigen kann. Jeden Unbefangenen, dem diese Notiz zu Gesicht kommt, muss es ohne Zweifel Wunder nehmen, dass eine so einfache Operation, wie die Einwirkung des Chlors auf Aldehyd, in den Händen verschiedener Chemiker so völlig abweichende Resultate liefern kann, und da Hr. Wurtz mit Recht zu den Autoritäten in der Chemie zählt, so wird ein Jeder, welcher

der Sache fern steht, unsere Arbeit einfach *ad acta* legen und das neue Chloral in die leider schon allzu zahlreiche Gruppe der „Chloracetene“ einreihen.

Die sowohl von uns als auch von Andern, die sich mit demselben Gegenstand beschäftigt haben, häufig wiederholten und ausnahmslos gelungenen Versuche rechtfertigen es wohl, wenn wir das eben angedeutete Schicksal nicht stillschweigend über unsere Arbeit ergehen lassen, und deshalb erlaube ich mir, zugleich im Namen meines Freundes Pinner, eine kurze Erwiderung auf die von Wurtz gemachte Bemerkung in diese Berichte übergehen zu lassen.

Zunächst muss es auffallend erscheinen, dass Hr. Wurtz seine Versuche, die er offenbar in der Absicht unternommen hat, unserer Polemik zu begegnen, nicht in der früher von ihm gewählten Form wiederholt. Er behandelt Aldehyd, der mit Chlorkohlenstoff verdünnt ist, mit überschüssigem Chlor im Sonnenlicht und findet Chloracetyl und den Körper $C_4H_7ClO_2$, genau so, wie er dies in seiner früheren Untersuchung festgestellt hatte. Da aber der Chlorkohlenstoff nur als ein die Reaction milderndes Mittel dient, ohne sich an derselben zu betheiligen, so müsste Hr. Wurtz zu ähnlichen Resultaten kommen, wie wir. Auffallender Weise findet sich in der Notiz davon nichts. Es blieb uns also nur übrig, den Versuch genau in derselben Form, wie er ihn beschreibt, zu wiederholen. Zu diesem Ende wurden 30 Grm. bei $20-23^\circ$ siedender Aldehyd mit 60 Grm. bei $77-78^\circ$ rectificirtem Chlorkohlenstoff gemischt. Durch die völlig homogene wasserhelle Flüssigkeit, die sich in einem gut gekühlten mit Rückflusskühler versehenen Kөлbchen befand, wurde nun ein langsamer Strom trocknen Chlors geleitet. Der Prozess verlief im Wesentlichen ebenso, wie bei der Einwirkung von Chlor auf unvermischten Aldehyd, nur war die Reaction weniger heftig. Anfangs wurden reichliche Mengen Chlor verschluckt, ohne dass Salzsäure entwich, die Flüssigkeit trübte sich dann, und eine dünne Schicht einer leichteren Flüssigkeit war bemerkbar. Inzwischen traten auch Salzsäuredämpfe aus der Mündung des Kühlrohrs aus. Nach zwölfstündigem Einleiten, zuletzt im direkten Sonnenlicht, ging das Chlor unabsorbirt hindurch. In dem Kөлbchen befanden sich nun etwa 105 Grm. einer wieder homogen gewordenen dicklichen Flüssigkeit, die von freiem Chlor gelblich gefärbt war. Nach dem Verdrängen des letzteren durch einen Kohlensäurestrom wurde die Flüssigkeit sofort destillirt und in folgende Fraktionen gespalten:

von $70-100^\circ$	=	44 Grm.
- $100-130^\circ$	=	12 -
- $130-160^\circ$	=	10 -
- $160-240^\circ$	=	32 -

In dem Kolben blieb ein starker kohligter Rückstand.

Hätte sich Chloracetyl gebildet, so müsste dasselbe in den 44 Grm. des bis 100° siedenden Antheils enthalten gewesen sein. Letzterer wurde daher noch einmal destillirt. Von 70—78° war etwa 1 Gramm übergegangen. Dieser stark Salzsäure haltige und dem Chloracetyl ähnlich riechende Vorlauf wurde mit Anilin zusammengebracht und hierauf verdünnte Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction zugesetzt. Es schied sich nun ein Oel aus, das im Wesentlichen aus Chlorkohlenstoff bestand. Derselbe wurde in gelinder Wärme verdampft und nun die wenige Gramm betragende Flüssigkeit filtrirt und zur Krystallisation hingestellt. Die äusserst geringe Menge von Krystallen wurde nochmals umkrystallisirt und der Schmelzpunkt zu 126° bestimmt (Acetanilid schmilzt bei 118°).

Der Rückstand, von dem der bei 78° siedende Vorlauf entnommen war, wurde mit Alkohol versetzt und hierauf Wasser hinzugefügt. Der schwache Geruch nach Essigäther liess diesen in der wässrigen Lösung vermuthen, doch schied Kochsalz nicht den Aether, sondern nur geringe Mengen Chlorkohlenstoff aus. Wenn demnach auch Spuren von Chloracetyl vorhanden waren, so habe ich doch mit Sicherheit keine irgendwie wägbare Menge desselben nachweisen können. In den höher siedenden Fractionen vermochte ich dieselben Produkte zu constatiren, welche man erhält, wenn man Chlor auf Aldehyd wirken lässt, ohne die Reaction durch Erhitzen der Flüssigkeit bis 100° zu vollenden. Es sind dies Körper von sehr unliebsamen Eigenschaften, deren Dämpfe die Augen aufs Heftigste angreifen. Sie besitzen keinen constanten Siedepunkt und zersetzen sich fortwährend unter Salzsäureabspaltung. Ob in diesem Produkt der von Hrn. Wurtz beschriebene Körper $C_4H_7ClO_2$ enthalten ist, bin ich weit entfernt, entscheiden zu wollen. In irgend einem Stadium des Versuchs wird sich dieser Körper vielleicht auffinden lassen, niemals ist derselbe aber das Endprodukt der Einwirkung von Chlor auf Aldehyd!

Ist es wirklich dem geschickten Experimentator gelungen, $C_4H_7ClO_2$ und Chloracetyl nachzuweisen, so sind dies Producte einer Nebenreaction. Das Hauptprodukt der äusserst glatten Reaction ist das Crotonchloral, wie wir es jetzt wohl mit einiger Sicherheit benennen können. Leider haben Dr. Pinner und ich, durch besondere Verhältnisse veranlasst, unsere Untersuchungen für kurze Zeit unterbrechen müssen, so dass wir noch mit dem völligen Abschluss derselben zurückhalten müssen. Einige Versuche von anderer Seite, über die in dieser Nummer berichtet ist, sowie eine Anzahl Reductionsversuche, die wir noch angestellt haben, lassen kaum einen Zweifel übrig, dass wir es mit der Crotonreihe zu thun haben. Behandelt man z. B. die Trichlorcrotonsäure mit Zink und wässriger Salzsäure, so findet man nach wenigen Stunden eine in schönen weissen Krystallen ausgeschiedene Säure wieder. Dieselbe besitzt einen eigen-

thümlich aromatischen Geruch, ist sehr flüchtig und lässt sich mit Wasserdämpfen leicht überdestilliren. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 100°. Eine wässrige Lösung löst Brom sofort farblos auf, ein Zeichen für die ungesättigte Natur derselben. Unsere anfängliche Vermuthung, dass sie die chlorfreie Crotonsäure sei, wogegen allerdings auch schon der hohe Schmelzpunkt sprach, bestätigte die Analyse nicht. Hr. Sarnow, Assistent in dem hiesigen Universitäts-Laboratorium, der mit einer eingehenden Untersuchung dieser Säure beschäftigt ist, hat folgende Zahlen gefunden:

	Theorie.	Versuch.
für $C_4H_5ClO_2$.		—
Kohlenstoff	39,83	40,16
Wasserstoff	4,15	4,50
Chlor	29,46	29,09
Sauerstoff	—	—

Danach ist sie also Monochlorcrotonsäure.

Mit Natriumamalgam scheint, wenn auch schwer, das letzte Chloratom gegen Wasserstoff austauschbar zu sein, wenigstens haben wir nach fortgesetztem Einwirken eine bei 76° schmelzende Säure erhalten, die nur noch wenig Chlor enthielt. Der gefundene Schmelzpunkt steht in sehr naher Beziehung zu dem von Kekulé erst kürzlich controlirten Schmelzpunkt der festen Crotonsäure (72°). In dem nächsten Wintersemester werden wir hoffentlich im Stande sein, alle noch offenen Fragen über diesen Gegenstand endgültig zu lösen.

224. Alexander Müller: Methoden der Wasseranalyse (II).

(Angekündigt in der Sitzung vom 25. Juli)

Das Hydrotimeter und den Gehalt der hydrotimetrischen Reagentien ziehe ich vor, auf 50 CC. statt 40 CC. zu analysirendes Wasser zu stellen. Mit Zugrundelegung eines Litergehaltes von 0,010 Gramm = 0,2 Milliatom Kalkcarbonat ($CaCO_3$ und $H = 1,0$ Grm.) für 1 hydrotimetrischen Grad, repräsentirt der Zusatz von 1 CC. irgend welcher Zehntel-Normallösung 10 Grade und jede gute Cubiccentimeter-Bürette ist ein geeignetes Hydrotimeter, wenn sie nur gestattet, Bruchtheile eines Zehntelcubiccentimeters, d. i. eines hydrotimetrischen Grades abzulesen.

Ueber den grossen Werth der auf dem Clarke'schen Princip in England, Deutschland und Frankreich aufgebauten Hydrotimetrie kann unter Unbefangenen kein Zweifel sein und hat sich Hr. Dr. H. Trommsdorff ein grosses Verdienst erworben, dadurch, dass er aufs Neue