

Amidgruppen in Martius und Griess Base aus Binitronaphtol*) in die Chinongruppe schon länger bekannt. Die geringe Menge des verbrauchten Zinks lässt schliessen, dass die Reduction nicht bis zu Amid- resp. Imid-, sondern vielleicht nur bis zu Nitrosogruppen geht. Danach ist es möglich, dass man aus Seminanaphtalidin oder aus Ninaphtylamin in leichterer Weise Naphtazarin erhält.

Nach dieser Erklärung der Reaction darf es nicht auffallen, dass beim Entstehen des Naphtazarin neben der Reduction eine Oxydation stattfindet, welche 2 Wasserstoffatome des Naphtalinkerns in Hydroxyl überführt.

256. Ad. Lieben: Ueber die Einwirkung von Chlor auf absoluten Alkohol.

(Eingegangen am 17. November.)

Vor mehr als 12 Jahren habe ich eine Arbeit über die Einwirkung von Chlor auf wässrigen Alkohol**) veröffentlicht, die hauptsächlich die Erforschung der Natur des schweren Salzäthers zum Zweck hatte. Es ergab sich, dass die mit diesem Namen belegte ölige Flüssigkeit, welche sich bekanntlich aus mit Chlor behandeltem Alkohol durch Wasserzusatz ausscheidet, zum grossen Theil aus Chlor-substitutionproducten des Acetals, besonderes Dichloracetat, besteht. Diese Untersuchungen haben ferner die Existenz des Trichloracetals***) sehr wahrscheinlich gemacht und mich zur vermuthungsweise Aufstellung einer Theorie über die Einwirkung von Chlor auf Alkohol und über die Entstehung des Chlorals†) geführt. Seitdem hat Paternò††) das Trichloracetal kennen gelernt und gezeigt, dass es durch Spaltung Chloral liefern kann. Meine Hypothese über die Entstehung des Chlorals erhielt dadurch eine neue Stütze.

Mir selbst war jedoch in der Reaction des Chlors auf Alkohol noch Mancherlei unklar und ich habe mich daher ab und zu immer wieder mit diesem Gegenstande beschäftigt. Obgleich nun meine

*) Beim Erwärmen von Binitronaphtol mit concentrirter Schwefelsäure findet eine heftige Gasentwicklung statt.

**) Annal. d. Chimie et de Physique (3) LII. p. 313.

***) Es ist ein Irrthum, der offenbar aus einem Missverständniss beim Lesen meiner Abhandlung entsprungen ist, wenn in mehreren neuen Handbüchern (z. B. Kekulé's, Erlenmeyer's etc.) die Entdeckung des Trichloracetals Dumas zugeschrieben wird. Dumas hatte von der Existenz der zuerst von mir gefundenen gechlorten Acetale in mit Chlor behandeltem Alkohol gar keine Kenntniss. Ich habe dort nur hervorgehoben, dass Dumas's alte Analysen, die er mir damals freundlichst mittheilte und die er selbst nie zu interpretiren versuchte, sich in Folge meiner Arbeit sehr gut erklären liessen.

†) l. c. p. 326.

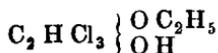
††) Compt. rend. LXVII, p. 765.

Untersuchungen unvollständig geblieben sind, theile ich doch heute um so eher meine Beobachtungen mit, als sich gegenwärtig viele Chemiker mit diesen Fragen beschäftigen und als die jetzt stattfindende fabrikmässige Darstellung des Chlorals in dieser Beziehung Behelfe an die Hand giebt, wie sie mir im Laboratorium nicht zu Gebote stehen.

Bekanntlich hat Personne*) die wichtige Beobachtung gemacht, dass ein von Roussin durch erschöpfende Einwirkung von Chlor auf Alkohol dargestelltes und für Chloralhydrat gehaltenes Product kein Chloralhydrat war, sondern vielmehr Chloralalkoholat. Personne hat sich jedoch nicht darüber ausgesprochen, ob das Chloralkoholat das constante Product der Einwirkung von Chlor auf absoluten Alkohol sei, oder ob seine Gewinnung durch Roussin auf einem Zufall beruhe.

Diese Frage darf um so eher aufgeworfen werden, als einerseits bei einem so complicirten Process es wohl denkbar ist, dass je nach den Bedingungen des Experiments verschiedene Producte erhalten werden, und als anderseits auch noch neue Angaben von Müller und Paul (diese Berichte, II., S. 541) und von Thomsen (daselbst, S. 597) vorliegen, welche die alten Angaben von Liebig bestätigen, dass das Endproduct der Einwirkung von Chlor auf Alkohol Chloralhydrat ist. Auch stimmen die Angaben Thomsen's über die Eigenschaften seines Productes näher mit den früher vorliegenden Angaben über Chloralhydrat überein, als mit denen, die Roussin über sein von Personne als Chloralalkoholat erkanntes Product macht. Dagegen haben wieder in einer noch neueren Mittheilung (diese Berichte, III., S. 443) Martius und Mendelssohn-Bartholdy, indem sie die Eigenschaften des durch directe Vereinigung von Chloral mit Alkohol dargestellten Alkoholates beschreiben, darauf aufmerksam gemacht, dass diese mit den von Thomsen für sein Product angegebenen übereinstimmen.

Zur selben Zeit als Personne seine Versuche anstellte, war ich gerade mit ähnlichen Untersuchungen beschäftigt, die mich zu dem Resultat führten, dass die krystallinische Substanz, die man als Endproduct der Einwirkung von Chlor auf absoluten Alkohol erhält, stets Chloralalkoholat ist. Es ist demnach nicht streng richtig, wenn man, wie dies bisher geschieht, Chloral oder Chloralhydrat als die Endproducte jener Einwirkung bezeichnet. Die Behandlung des Rohproducts mit Schwefelsäure ist kein blosses Reinigungsverfahren, wie man geglaubt hat. Das Chloral ist ein Spaltungsproduct, welches erst durch Einwirkung der Schwefelsäure auf die den gechlorten Acetaten ähnlich constituirte Substanz



*) Compt. rend. LXIX., p. 1363.

entsteht. Etwas Chloralhydrat kann sich allerdings neben dem Alkoholat bilden. In einer Bereitung habe ich aus der Mutterlauge, die durch Auspressen der nach beendeter Einwirkung von Chlor auf Alkohol festgewordenen Masse erhalten wurde, durch fractionirte Destillation, wobei der Siedepunkt von 95° bis gegen 200° stieg (doch war das Meiste schon unterhalb 118° übergegangen), etwas Chloralhydrat abscheiden können; offenbar aber ist dasselbe nur Nebenproduct.

Die Eigenschaften des krystallinischen Körpers, der durch Einwirkung von Chlor auf Alkohol schliesslich erhalten wird, ergeben sich aus folgenden Analysen, welche sich auf Producte zweier verschiedener Bereitungen beziehen. Das eine war durch Auspressen und durch Destillation, das andere bloß durch wiederholtes Auspressen gereinigt worden.

0,6487 Grm. gaben 0,5876 Grm. CO_2 und 0,2115 Grm. H_2O .
0,4137 Grm. gaben bei der Chlorbestimmung durch Glühen mit Kalk 0,9097 Grm. AgCl und 0,0057 Grm. Ag .

Diese Zahlen führen zu der Formel

$$\text{C}_4 \text{H}_7 \text{Cl}_3 \text{O}_2 = \text{C}_2 \text{HCl}_3 \left\{ \begin{array}{l} \text{O} \text{C}_2 \text{H}_5 \\ \text{O} \text{H} \end{array} \right.$$

	Gefunden	Theorie
Kohlenstoff	24,7	24,81
Wasserstoff	3,62	3,62
Chlor	54,85	55,04

Die Eigenschaften des so bereiteten Chloralalkoholates stimmen ziemlich gut mit denen überein, welche Martius und Mendelsohn-Bartholdy für ihr durch directe Vereinigung von Chloral mit Alkohol dargestelltes Product angeben.

Den Schmelzpunkt fand ich bei 46° . Bei Anwendung der Glasfadenmethode trat schon bei 43° eine beginnende Schmelzung ein, doch konnte ich nie vollständige Schmelzung erreichen ohne auf 46° zu erhitzen. Ich bestimmte den Schmelzpunkt auch noch in der Weise, dass ich die geschmolzene Substanz einige Grade unter den Schmelzpunkt abkühlte und dann mit dem Thermometer tüchtig umrührte, während ich die Masse erstarren liess. Dabei trat Erwärmung ein und das Maximum der Temperatur wurde beobachtet. Im Mittel ergab sich 46° . Uebrigens können bei dem Schmelzpunkt nahen Temperaturen feste und flüssige Substanz ziemlich lange neben einander bestehen.

Den Siedepunkt fand ich bei $114--115^{\circ}$; doch muss ich hierzu bemerken, dass nach längerer Digestion der geschmolzenen Masse mit Chlorcalcium, wobei sonst keine Veränderung einzutreten scheint, in wiederholten Versuchen der Siedepunkt bei $112^{\circ},5$ (Bar. = 740^{mm}) gefunden wurde. Die Angabe von Roussin (Compt. rend., LXIX.,

p. 1144), dass der Siedepunkt bei 145° liege, muss demnach auf einem Irrthum beruhen.

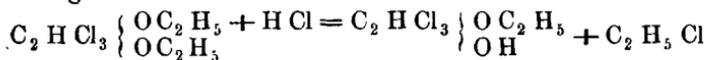
Das Chloralalkohola terfordert zwar nur wenig Wasser zur Lösung, löst sich aber, wie bekannt, bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam, so dass man diese Eigenschaft zur Unterscheidung vom schnell löslichen Chloralhydrat benutzen kann. Zur Unterscheidung kleiner Mengen von Chloralkoholat dürfte übrigens meine Methode zur Erkennung von Alkohol durch Bildung von Jodoform am geeignetsten sei. Es ist dabei zweckmässig, erst Kali zuzusetzen und zu erwärmen, dann Jod einzutragen.

Aus der concentrirten wässerigen Lösung kann man durch Zusatz von Chlorcalcium das Chloralalkoholat als eine Schicht abscheiden, die bei gewöhnlicher Temperatur krystallinisch erstarrt.

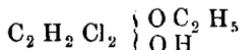
Die Dampfdichtenbestimmung nach Dumas's Methode gab mir 3,68 bei 157° und in einem zweiten Versuch 3,49 bei 198° . Die theoretische Dampfdichte ist 6,68. Es ist also klar, dass, ebenso wie beim Chloralhydrat, bei höherer Temperatur eine Zerlegung in zwei Molecüle eintritt, die sich beim Abkühlen wieder zu einem Molecül vereinigen. Eine solche Zerlegung in Chloral und Alkohol tritt, wenigstens theilweise, auch schon bei der Destillation ein. Wenn man dabei fractionirt, erstarren nicht alle Fractionen vollständig, oder sie bleiben wenigstens von Flüssigkeit durchfeuchtet. Als etwas Flüssigkeit der ersten Fraction mit Flüssigkeit, die von den Krystallen einer späteren Fraction abgetropft war, gemischt wurde, ward das Gemenge fest. Auch bemerkt man an dem frisch destillirten Product den durchdringenden Chloralgeruch.

Die Thatsache, dass das Endproduct, welches durch Einwirkung von Chlor auf absoluten Alkohol erhalten wird, Chloralalkoholat und nicht Chloral ist, steht nicht im Widerspruch mit meiner früher erwähnten Theorie, sondern erfordert nur eine leichte Modification derselben bezüglich der letzten der dort gegebenen Gleichungen.

Das Chloralalkoholat könnte aus Trichloracetat nach folgender Gleichung entstehen:



Auch ist es sehr wohl möglich, dass schon das Dichloracetal durch nascirenden Chlorwasserstoff in ähnlicher Weise zerlegt wird, indem



entsteht, und dieser Körper weiter durch Chlor in Chloralalkoholat verwandelt wird. —

Ich möchte jedoch die Aufmerksamkeit der Chemiker noch besonders auf einen chemischen Process lenken, der neben denjenigen, die ich in meiner alten Abhandlung besprochen habe, bei der Ein-

wirkung von Chlor auf Alkohol stattzufinden scheint. Die Menge des erhaltenen Chloräthyls sammt seinen Substitutionsproducten war in meinen Versuchen stets geringer, als man sie erwarten darf. Ich glaube, dass ein erheblicher Theil des im Laufe der Reaction entstehenden Chloräthyls sich mit Alkohol zu Aether umsetzt und dass dieser durch das einströmende Chlor in Dichloräther verwandelt wird. Auf die Gegenwart dieses Körpers weisen die Eigenschaften des unfertigen Productes, sowie auch der in den vorgelegten Ballons condensirten, zum grössten Theil aus Substitutionsproducten des Chloräthyls bestehenden Flüssigkeit mit grosser Wahrscheinlichkeit hin. Der Dichloräther dürfte dann auf den Alkohol reagiren und Aethoxylchloräther bilden, der mit Monochloracetat gleich zusammengesetzt und, soweit ich aus meinen Untersuchungen über die Eigenschaften beider Körper schliessen kann, wahrscheinlich identisch ist. Die eben entwickelte Reihe von Reactionen liefert eine Ergänzung zu meiner Theorie über die Einwirkung von Chlor auf Alkohol und scheint mir manches bisher Unverständliche in dieser complicirten Reaction aufzuklären.

Turin, den 17. November 1870.

257. N. Bunge: Ueber die Electrolyse einiger chemischen Verbindungen.

(Zweite kurze Notiz; eingegangen am 22. Novbr.)

Electrolyse der Mercaptane. In meiner ersten Notiz (Berichte, III, 295) habe ich gezeigt, dass die Salze der Thiosäuren bei der Electrolyse in Metall und Bisulfürezerfallen,



Thioessigsäure.

Jetzt kann ich mittheilen, dass die metallischen Derivate der Mercaptane ganz analog durch den galvanischen Strom zersetzt werden. Eine alkoholische Lösung von Natrium-Phenylmercaptan (Wasser zersetzt die Verbindung) gab mir bei der Electrolyse am — Pol Wasserstoff und Aetznatron (welches während des Versuchs mit Schwefelwasserstoff gesättigt wurde) und am + Pol einen krystallinischen Körper, welcher sich nach der Analyse und Schmelzpunkt als Bisulfür des Phenyls erwies. Die wässrigen Lösungen von Natrium-amyl- und -aethylmercaptan verhalten sich zum galvanischen Strome auf ähnliche Weise, wie ich es aus vorläufigen Versuchen schliessen darf.

Schwefelwasserstoff — Schwefelkalium (KHS) scheidet bei der Electrolyse seiner wässrigen Lösungen am — Pol Wasserstoff, am + Pol Schwefelwasserstoff und Schwefel aus. Es ist klar, dass das Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium sich anfangs, analog den