

Ein Oel, welches sich aus der wässrigen Lösung des Salzes auf Zusatz von Schwefelsäure abscheidet, wahrscheinlich die Säure

$$\begin{array}{l} \text{C}_4 \text{H}_9 \text{S} \\ \text{HS} \end{array} \text{CS, zeigte sich zu unbeständig, um gute analytische Resul-} \\ \text{tate erwarten zu lassen.}$$

100. G. A. Barbaglia: Ueber die Einwirkung des Chlors auf den Isobutylaldehyd.

(Aus dem Berl. Univ.-Laboratorium CXXXV.)

Vor einiger Zeit hat Hr. Adolph Schröder¹⁾ im hiesigen Laboratorium Versuche über die Einwirkung des Chlors auf den Valeraldehyd angestellt und gefunden, dass sich dieser Körper bei starker Abkühlung in eine bei 131° bis 135° siedende Flüssigkeit von der Zusammensetzung $\text{C}_5 \text{H}_9 \text{ClO}$ verwandelt, welche sich als Monochlorvaleraldehyd, — isomer mit dem durch die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Kaliumvalerat entstehenden Valerylchlorid, — zu erkennen gab.

Ich habe versucht aus dem Isobutylaldehyd in ähnlicher Weise ein Monochlorderivat darzustellen, bin aber zu ganz anderen Ergebnissen gelangt, als man der Analogie nach hätte erwarten sollen.

Leitet man bei gewöhnlicher Temperatur einen Chlorstrom in Isobutylaldehyd, so wirkt die gebildete Salzsäure alsbald auf den noch nicht angegriffenen Theil der Butylverbindung, und es entsteht ein schwarzes, klebriges Aldehydharz, an dessen Gegenwart alle Versuche, die gebildete Chlorverbindung durch fractionirte Destillation rein darzustellen, gescheitert sind. Glücklicher Weise wird diese secundäre Reaction fast ganz vermieden, wenn man die Einwirkung in einer Kältemischung vor sich gehen lässt. Die in dem Prozesse gebildete Salzsäure haftet dem Reactionsproduct mit grosser Hartnäckigkeit an. Natriumcarbonat und Silberoxyd können zu ihrer Entfernung nicht angewendet werden, da sie zersetzend auf die gebildete Chlorverbindung einwirken. Kohlensäure, welche man stundenlang durch die Flüssigkeit strömen liess, richtete nur wenig aus. Das erwünschte Ziel ward aber schliesslich durch Behandlung der chlorirten Flüssigkeit mit Marmor bei Gegenwart von Wasser in einfachster Weise erreicht. Bei dieser Behandlung hat man überdies den Vortheil, dass sowohl der Isobutylaldehyd als auch die aus ihm entstehende Monochlorverbindung in erheblicher Weise vom Wasser gelöst werden,

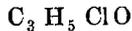
¹⁾ Schröder, diese Berichte IV, 400.

während die secundären Reactionsproducte darin unlöslich sind und auf diese Weise mit Leichtigkeit getrennt werden können.

Nachdem auf diese Art einige Aufschlüsse über das Verhalten des Isobutylaldehyds unter dem Einflusse des Chlors gewonnen worden waren, wurden 500 Grm. der Butylverbindung in einer Kältemischung durch einen langsamen Chlorstrom bis zur Verdoppelung ihres Gewichtes chlorirt, noch in der Kältemischung stehend, bis zur Neutralisation, mit Wasser und Marmor behandelt und die wässrige Schicht alsdann von der obenauf schwimmenden öligen Flüssigkeit getrennt. Bei der Destillation spaltete sich diese wässrige Flüssigkeit in eine rückständige Lösung von Chlorcalcium und ein wieder aus zwei Schichten gebildetes Destillat, von denen die untere sich als eine Mischung von Isobutylaldehyd mit der entstandenen Chlorverbindung erwies, während die obere Schicht aus einer Lösung dieser beiden Körper in Wasser bestand. Nachdem letztere entfernt worden war, wurde die untere Schicht mit Chlorcalcium entwässert und fractionirt. Sobald der unveränderte Isobutylaldehyd übergegangen war, zeigte sich bei 120° ein constanter Siedepunkt.

Der bei dieser Temperatur siedende Körper ist eine farblos-durchsichtige, stark lichtbrechende Flüssigkeit von stechendem Geruch, deren Dämpfe die Schleimhaut heftig angreifen und namentlich die Augen bis zur Entzündung reizen. Diese Dämpfe sind brennbar; ihre Flamme zeigt die den Chlorverbindungen eigenthümliche, grüne Umsäumung.

Zahlreiche Versuche, welche ich mit dieser Verbindung angestellt habe, führen zu dem unerwarteten Ergebniss, dass man es hier nicht mehr mit einem Substitutionsproducte des Isobutylaldehyds, sondern mit einem der Dreikohlenstoffreihe angehörigen Chlorsubstitute zu thun hat. Nach meinen mit Präparaten verschiedner Darstellung ausgeführten Analysen ist dem hier vorliegenden Körper in der Formel



ein Ausdruck gegeben, wie aus folgender Zusammenstellung erhellt:

Theorie.		Versuch.					
		Flüssigkeit destillirend bei					
		121.5	121	120.5	120	120	
C ₃	36	38.92	39.02	39.49	39.38	38.26	38.24
H ₅	5	5.40	6.00	5.47	5.49	5.51	6.01
Cl	35.5	38.38	—	—	38.42	—	38.53
O	16	17.30	—	—	—	—	—
	92.5	100.00					

Die aufgestellte Formel findet in der Gasvolumengewichtsbestimmung,

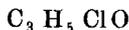
welche nach dem Hofmann'schen Verfahren ausgeführt wurde, eine unzweideutige Bestätigung.

	Theorie	Versuch
Gasvolumgewicht	46.25	46.63

Bei der Einwirkung des Chlors auf den Isobutylaldehyd wird also eine Methylgruppe abgespalten. Es ist kaum zu bezweifeln, dass dieselbe in der Form von Chlormethyl austritt. Dies ist indessen bis jetzt nicht durch Versuche dargethan, da man während der Behandlung des Aldehyds mit Chlor auf eine solche tiefer greifende Zersetzung nicht vorbereitet war, mithin auch keine Vorkehrungen zur Constatirung des Chlormethyls getroffen hatte.

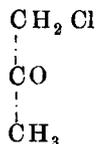
Was ist die Constitution der unter dem Einflusse des Chlors aus dem Isobutylaldehyd entstandenen Verbindung?

Von den zahlreichen, im Sinne unserer gegenwärtigen Auffassungen denkbaren Körpern, deren Molecul durch die Formel

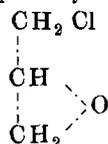


dargestellt wird, sind bis jetzt nur zwei bekannt, nämlich 1) das Monochloraceton, ursprünglich von Hrn. Riche durch die Einwirkung des galvanischen Stroms auf eine Mischung von Aceton und Salzsäure dargestellt, später von Verschiedenen, zumal den HH. Glutz und Fischer sowie Hrn. C. Bischoff, durch directe Chlorirung des Acetons und endlich von Hrn. Henry als Spaltungsproduct des zweifach chlorwasserstoffsäuren Glycids mittelst Schwefelsäure erhalten, und 2) das Epichlorhydrin, auch salzsaures Glycid genannt, welches zuerst von Berthelot als Nebenproduct bei der Darstellung des Chlorwasserstoffsäureäthers des Glycerins beobachtet und später von Reboul in grösserer Menge durch Behandlung von Dichlorhydrin mit Kalilauge erhalten worden ist. Beide Verbindungen, sowohl das Monochloraceton als auch das Epichlorhydrin, zeigen denselben Siedepunkt (120^0), welchen auch die aus dem Isobutylaldehyd gewonnene Flüssigkeit besitzt, und auch in den übrigen physikalischen Eigenschaften beobachtet man keine auffallenden Verschiedenheiten. Wenn man für die genannten Körper die Structurformeln:

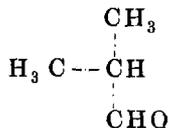
Monochloraceton



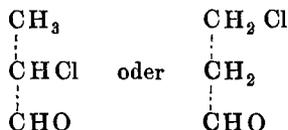
Epichlorhydrin



annimmt, so erkennt man, dass sie aus dem Isobutylaldehyd



nur durch eine gewaltsame Umordnung der Atome im Molecul entstehen können, während andererseits der Umbildung der Butylverbindung in eins der Monochlorderivate des Propylaldehyds



keinerlei Schwierigkeit im Wege steht. Es verdient bemerkt zu werden, dass der von mir aus dem Isobutylaldehyd erhaltene Körper in der That in auffallendem Grade einige der Aldehydcharaktere zeigt. So werden Silbersalze unter Bildung eines Metallspiegels reducirt, so entsteht bei der Einwirkung von Natriumhydrosulfit eine schön krytallisirte Doppelverbindung $\text{C}_3 \text{H}_5 \text{ClO}$, NaHSO_3 .

	Theorie.	Versuch.	
		I	II
Natrium	11.70	12.24	12.42

Da ja aber die Acetone ebenfalls derartige Verbindungen mit Hydrometallsulfiten bilden, so würde man erst berechtigt sein, eine der angeführten Structurformeln für die Chlorverbindung zu adoptiren, wenn es gelänge, sie durch Oxydation in eine der Chlorpropionsäuren zu verwandeln.

Man sieht, um einen tieferen Einblick in die Natur dieser Verbindung zu erlangen, bedarf es eines eingehenden Studiums ihrer Metamorphosen. Bis jetzt sind nur wenige Beobachtungen in dieser Richtung gemacht worden. Bemerken will ich jedoch, dass das chlorirte Product durch Natronlauge intensiv, aber nur vorübergehend, carmoisinroth gefärbt wird. Alkalicarbonate bewirken die Färbung nicht, scheinen aber im Uebrigen, zumal bei 100° , in ähnlicher Weise zu wirken wie die ätzenden Alkalien. Auch das Ammoniak, besonders in alkoholischer Lösung, greift die Chlorverbindung leicht an; und ähnlich wirken die Sulfide, Sulphydrate, die Cyanide und Sulfoeyanide der Alkalimetalle beim Kochen auf den Körper ein.

Noch sei es mir schliesslich gestattet, einer bemerkenswerthen Umbildung der Chlorverbindung zu gedenken, welche ich bereits etwas näher untersucht habe, ohne dass ich mir schmeicheln will, eine vollkommen klare Einsicht in das Wesen derselben erlangt zu haben.

Einwirkung der Salpetersäure auf die Chlorverbindung. Die beiden Substanzen können in der Kälte Tage lang mit einander in Berührung bleiben, ohne dass sich irgend welche Einwirkung kund giebt. Wird aber eine Mischung von 1 Theil der Chlorverbindung mit 4 Theilen concentrirter Salpetersäure auf 100° erhitzt, so erfolgt alsbald eine sehr heftige Reaction. Eine ähnliche Erscheinung beobachtet man, wenn man die Salpetersäure mit Wasser verdünnt oder durch Zusatz

von rauchender Säure noch weiter verstärkt. Nach dem Verlauf der Reaction besitzt die grüngelb gewordene, saure Flüssigkeit einen intensiven, an den des Chlorpikrins erinnernden Geruch. Wird sie mit viel Wasser verdünnt und mit Aether geschüttelt, so nimmt der letztere ein Reactionsproduct auf, welches nach dem Verdampfen des Aethers in Gestalt einer schön krystallisirten Substanz zurückbleibt. Diese Substanz lässt sich sowohl aus Wasser, als auch aus Alkohol umkrystallisiren. So erhalten zeigt sie die folgenden Eigenschaften. Sie bildet weisse Prismen oder Täfelchen, welche bei 110° ohne Veränderung schmelzen, und bei höherer Temperatur unter theilweiser Zersetzung sublimiren; sie lösen sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether. Die Lösung in den beiden letztgenannten Flüssigkeiten ist neutral; die wässrige Lösung reagirt schwach sauer; allein diese saure Reaction scheint von einer beginnenden Zersetzung herzurühren, sie vermehrt sich schon in der Kälte, sehr rasch beim Erhitzen auf 100° ; die Flüssigkeit enthält alsdann reichliche Mengen von Salzsäure. Lässt man eine mässige Quantität Wasser in zugeschmolzener Röhre bei 100° auf die Krystalle einwirken, so zeigen sie sich nach dem Oeffnen der Röhre völlig verändert; es ist ein neuer, sehr schön krystallisirter Körper entstanden, welcher erst bei 171° schmilzt und dessen Natur zu erforschen bleibt.

Ich gebe für heute nichts andres mehr als die Analyse des durch die Einwirkung der Salpetersäure auf die Chlorverbindung gebildeten Products. Sie führt zu der einfachen Formel



welcher folgende Werthe entsprechen:

Theorie.			Versuch.				
			Krystalle aus				
			Wasser				Alkohol
C ₃	36	29.63	30.20	29.66	30.11	30.47	29.53
H ₄	4	3.29	4.28	2.94	3.53	3.45	3.68
Cl	35.5	29.21	—	—	28.52	28.74	28.86
N	14	11.52	—	—	—	—	11.75
O ₂	32	26.55	—	—	—	—	—
	121.5	100.00					

Im Augenblicke unternehme ich es nicht, diesen Ausdruck zu interpretiren; ein Jeder denkt beim Anblick desselben an eine Nitrosoverbindung, allein sichere Anhaltspunkte für die richtige Auffassung dieses anziehenden Körpers werden sich erst gewinnen lassen, wenn die Construction der chlorirten Muttersubstanz festgestellt sein wird, während andererseits eine eingehende Erforschung des stickstoff-

haltigen Körpers wichtige Aufschlüsse über das Chlorsubstitut verspricht. Ich habe die Absicht, im Sommersemester diese Studien wieder aufzunehmen und hoffe, der Gesellschaft bald des Näheren über die beiden Körper mittheilen zu können.

101. Eugen Sell: Zur Kenntniss der Senföle.

(Vorläufige Mittheilung.)

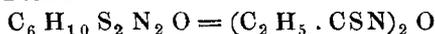
(Aus dem Berl. Univ.-Laboratorium CXXXVI.)

In der Hoffnung, gechlortes Senföl und andere damit zusammenhängende Verbindungen zu erhalten, liess ich trockenes Chlor auf Aethylsenföl einwirken. Die Reaction zwischen beiden Körpern ist, besonders wenn man das Aethylsenföl im unverdünnten Zustande anwendet, sehr heftig und schwer zu mässigen, als Endproducte treten Chlorschwefel und andere, aus der weitest gehenden Zersetzung herrührende Verbindungen auf.

Verdünnt man das Aethylsenföl mit etwa dem gleichen Volum wasserfreien Aethers und leitet dann durch das abgekühlte Gemisch einen Strom trocknen Chlors, so tritt unter nur sehr geringer Chlorwasserstoffentwicklung Erwärmung ein, die Flüssigkeit färbt sich gelb und erstarrt sehr bald zu einem dicken, gelblichen Brei, der sich unter der Luftpumpe nach 1—2 Tagen in ein gelblich-weisses Pulver verwandelt. Dieses, ein nur wenig beständiger Körper, lässt sich als solches nicht leicht zur Analyse reinigen; auch haben mir die analytischen Versuche bis jetzt keine befriedigenden Resultate gegeben.

Uebergiesst man aber das Pulver mit Natriumhydrat, so verwandelt es sich, unter Ausscheidung von wenig Schwefel, in ein braunes schweres Oel, welches nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Zur Entfernung noch anhängenden Senföls presst man die Krystalle sorgfältig zwischen Fliesspapier und löst sie, behufs weiterer Reinigung, in Alkohol. Lässt man eine solche concentrirte Lösung stehen, so scheiden sich nach Verlauf eines Tages prachtvolle centimeterlange Krystalle, sechsseitige Tafeln und Säulen ab, die für die Analyse hinlänglich rein sind.

Die Bestimmung des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und Schwefels führten zu der Formel



	Theorie.		Versuch.		III.
			I.	II.	
C ₆	72	37.89	38.14	38.21	—
H ₁₀	10	5.26	5.58	5.44	—
S ₂	64	33.68	—	—	34.02
N ₂	28	14.73	—	—	—
O	16	8.44	—	—	—
	190	100.00.			