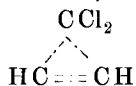


saurem Silber, anschoss. Zwei Silberbestimmungen ergaben, dass Acrylsäure entstanden war:  $C_3 H_4 O_2$ . Demnach ist es sehr wahrscheinlich, dass die beiden Cl in  $C_3 H_2 Cl_2$  an einem Kohlenstoff sich befinden, und dass das Dichlorallylen entweder  $CCl_2 \square:: C:: CH_2$  oder



constituirt ist. Ich will jedoch keine weiteren Speculationen daran knüpfen, habe vielmehr vor, diese Acrylsäure mit der schon bekannten zu vergleichen, um auf Grund neuer Erfahrungen der einen oder anderen Formel den Vorzug zu geben.

## 21. Louis Henry: Ueber die Chlorhydrine oder die basischen Chlorüre der polyatomigen Alkohole.

(Eingegangen am 17. Januar; revidirt von Hrn. Oppenheim.)

In No. 14 der Berichte letzten Jahres<sup>1)</sup> findet sich eine kurze Notiz über das Aethylenmonochlorhydrin  $C_2 H_4 (OH) Cl$ . Sie berichtet über die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf diese Verbindung in einem zugeschmolzenen Rohre unter Bildung von Chloracetin  $C_2 H_4 (C_2 H_3 O_2) Cl$ . Nach den Autoren ist diese Reaction ausgeführt worden, um den alkoholischen Charakter dieses Chlorhydrins zu zeigen. Sie drücken sich, wie folgt, aus:

„Soll in Vorlesungen das Verhalten zwei- oder mehratomiger Alkohole den Eigenschaften einwerthiger Alkohole gegenüber hervorgehoben werden, so wird es wünschenswerth erscheinen, neben vielen anderen Unterschieden sich auf die ungleichartige Natur der durch die Einwirkung von Salzsäure entstehenden Körper stützen zu können. Die aus einatomigen Alkoholen erzeugten Chlorüre sind neutrale Verbindungen, während die den mehratomigen Alkoholen zugehörigen Chlorhydrine oder Chlorhydrate noch typische, an O gebundene Wasserstoffatome enthalten. Leider lässt sich nun dieses Verhalten gerade an dem Beispiel, welches naturgemäss in Vorlesungen gewählt werden wird, an dem Aethylen glycol nicht zeigen, weil die Eigenschaften des Aethylenchlorhydrats in dieser Beziehung nicht studirt sind, oder mit anderen Worten, weil die Alkoholnatur nicht durch Thatsachen festgestellt ist. Wir haben diese Lücke ausgefüllt, indem wir aus dem Glycolchlorhydrin das Acetochlorhydrin darstellten.“

<sup>1)</sup> Bd. VI, S. 1023.

Ich war überrascht, diese Zeilen unterzeichnet zu sehen von zwei Chemikern, von denen der eine sehr bekannt ist und der Wissenschaft grosse Dienste geleistet hat. Ich verkenne nicht das Verdienst und das Interesse dieser von den Autoren ausgeführten Reaction, aber ich sehe darin nur einen Beweis mehr beigebracht für eine gut bewiesene Thatsache, in einer Frage, die in der That klassisch geworden ist. Nach meiner Meinung ist der alkoholische Charakter der basischen Chlorüre oder Chlorhydrine der mehratomigen Alkohole im Allgemeinen, und namentlich der des Aethylenchlorhydrins  $C_2 H_4 (OH) Cl$ , schon früher vollkommen bewiesen worden. Ich komme auf diese Frage zurück, weil sie mich früher selbst beschäftigt hat.

Ich habe schon zu wiederholten Malen eine Reaction bekannt gemacht, die leicht auszuführen ist, und die den alkoholischen Charakter in der Vorlesung vor den Eleven zu beweisen vermag. Ich halte es für nicht unnützlich, hierauf zurückzukommen, weil sie nicht hinlänglich gewürdigt zu sein scheint. Kehren wir jedoch zunächst auf die Frage selbst zurück.

Ohne in die Einzelheiten von Thatsachen einzugehen, was mich zu weit führen würde, erinnere ich zunächst daran, dass die basischen Chlorhydrine und Bromhydrine sich verhalten wie Alkohole, das heisst, dass sie Aether bilden:

- a. unter Einwirkung der negativen Chlorüre im Allgemeinen, der Metalloide, wie  $P Cl_3$  und  $P Cl_5$ , sowie des  $P Br_3$  und  $P Br_5$ , und der organischen, namentlich des  $C_2 H_3 O Cl$ ,
- b. unter Einwirkung freier Säuren oder wenigstens gewisser unter ihnen.

Unter den Säuren ist es nach meiner Ansicht nur die Salpetersäure, deren Einwirkung am interessantesten und lehrreichsten ist.

Es existirt nach meiner Meinung kein ätherbildendes Agens von leichterem und rapiderer Wirkung, als die Salpetersäure, und ich betrachte sie deshalb als besonders interessant von diesem klassischen Gesichtspunkte aus.

Ich selbst habe schon vor einigen Jahren die ätherbildende Einwirkung dieser Säure auf verschiedene organische Verbindungen zur Kenntniss gebracht, Verbindungen, die zur selben Zeit ausser anderen Functionen die des Alkohols erfüllten, so namentlich auf die Chlor- und Bromhydrine des Glycerins<sup>1)</sup>, auf das Monochlorhydrin des Propylens und selbst auf das Monochlor- und Monobromhydrin des Aethylens<sup>2)</sup>.

Später hat Hr. P. Champion dieselbe Reaction auf verschiedene

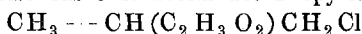
<sup>1)</sup> Diese Ber. III, S. 347.

<sup>2)</sup> Diese Ber. III, S. 529. Ann. de Chim. et Phys. Bd. XXVII (4. Série), S. 243 u. s. w.

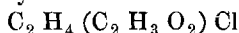
basische halogene Aether des Erythrits<sup>1)</sup> und Hr. G. Bouchardat auf die des Dulcits<sup>2)</sup> und des Mannits<sup>3)</sup> angewandt.

Diese Reaction ist besonders interessant für das Aethylenmonochlorhydrin  $C_2H_4(OH)Cl$ . Dieser Körper ist löslich in Wasser, während das Chloronitrin, welches daraus resultirt, unlöslich ist. Die Reaction geht augenblicklich von statten, und wie man sieht, ist die Verschiedenheit der Produkte vorher und nachher bedeutend. Es ist in der That einer der lehrreichsten Vorlesungsversuche<sup>4)</sup>. Ich erlaube mir noch zu bemerken, dass das Essigsäureanhydrid nach meiner Meinung nicht geeignet ist, den alkoholischen Charakter einer organischen Verbindung oder vielmehr die Existenz des alkoholischen Hydroxyls  $HO$  in derselben zu beweisen, denn man weiss, dass das Essigsäureanhydrid nicht allein mit den sogenannten Alkoholen (Hydroxylen der positiven Radicale), sondern auch mit deren einfachen Aethern (Oxyden der Radicale), welches auch ihre Atomicität sein mag, Acetate bildet. Die Einwirkung des Chloracetyls dagegen ist entscheidend. Ohne Einwirkung auf einfache Aether, giebt es mit den Alkoholen selbst Acetate unter Entwicklung von  $HCl$ . Dieses ist noch eine Reaction, die bequem in der Vorlesung ausgeführt werden kann.

Die Einwirkung von Chloracetyl auf die basischen Halogen-Aether ist schon wiederholt versucht worden. Ich selbst habe einst ein Chloracetin des Glycerins  $(C_2H_3O_2)Cl_2$   $(C_3H_5)^5)$ , auf diese Weise aus dem Dichlorhydrin  $Cl_2(HO)C_3H_5$  erhalten. Ich habe auch auf diese Weise das Chloracetin des Propylens



(Siedepunkt  $148^0$ ) dargestellt. Ebenso konnte man voraussehen, dass das Chloracetin des Aethylens



<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Chem. Bd. VII, S. 348 u. s. w. Comptes rendus Bd. LXXIII, S. 114.

<sup>2)</sup> Ann. de Chim. et Phys. Bd. XXVII, 4. Série S. 191 u. s. w.

<sup>3)</sup> Bulletin de la Société Chimique de Paris. Tome 19, p. 199.

<sup>4)</sup> Man weiss, welchen Vortheil Hr. Wislicenus und nach ihm andere Chemiker aus der Reaction des Chloracetyls auf Säuren mit alkoholischem Charakter gezogen haben, um den alkoholischen Charakter dieser Säuren zu beweisen. Möge es mir erlaubt sein, hier daran zu erinnern, wie viel vortheilhafter und leichter sich die Salpetersäure zu dieser Bestimmung eignet, als das Chloracetyl.

Die Aether der Säuren mit alkoholischem Charakter sind im Allgemeinen löslich in Wasser, während ihre salpetersauren Derivate unlöslich sind. Die Bildung dieser Verbindungen — vermittelt Schwefel- und Salpetersäure — geschieht, so zu sagen, unverzüglich. Das sind Experimente, die sich leicht in der Vorlesung ausführen lassen. Unter den Aethern der Säuren mit alkoholischem Charakter führe ich das Aethylacetat als besonders vortheilhaft an. Dieses Produkt erhält man gemächlich, wenn man im Oelbade in einer Retorte ein Gemisch von äthylsulfoaurem Kalium (2 Mol.) und Calciumlactat (1 Mol.), beide trocken, erhitzt. Beide Körper sind Handelsprodukte und das Aethylactat selbst kann ein Handelsprodukt werden.

<sup>5)</sup> Diese Ber. IV, S. 704.

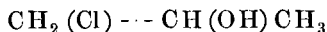
bequem auf dieselbe Weise zu erhalten sein werde. Dieses habe ich in der That verwirklicht<sup>1)</sup>.

Das Chloracetyl reagirt auf das Monochlorhydrin des Glycols schon bei gewöhnlicher Temperatur, wie auf den Alkohol selbst. Nach dem Waschen mit kohlensaurem Natrium erhält man bequem das Chloracetin  $C_2H_4(C_2H_3O_2)Cl$  rein (Sdp. 143—145<sup>0</sup>), ein Produkt, welches im Wasser unlöslich ist. Diese Reaction lässt sich bequem in einer Vorlesung ausführen.

Zum Schluss füge ich noch hinzu, dass das Studium der basischen Halogen-Aether der polyatomigen Alkohole noch in anderen Beziehungen, als in denen ihrer salzartigen Derivate oder Aether unternommen ist:

1) Zuerst in Bezug auf ihre Oxydationsprodukte, namentlich vermittelst  $CrO_3$ . Nach der Stellung des (OH) sind die einen primär, die anderen secundär, die anderen tertiär und geben verschiedene Charakteristiken von diesen verschiedenen Alkoholarten.

So lieferte das Monochlorhydrin des Glycols<sup>2)</sup> Monochloressigsäure (Kriwaksin), das Monochlorhydrin des Propylens<sup>3)</sup>



Monochloraceton  $CH_2Cl \text{ --- } CO \text{ --- } CH_3$  (Markownikoff), das Dichlorhydrin des Glycerins  $CH_2Cl \text{ --- } CH(OH) \text{ --- } CH_2Cl$  Bichloraceton<sup>4)</sup>  $CH_2Cl \text{ --- } CO \text{ --- } CH_2Cl$  ist.

2) In Bezug auf die Deshydratationsprodukte.

Ich habe im Jahre 1870 — und ich glaube, es ist die erste Ausföhrung dieser Reaction — die Einwirkung von  $P_2O_5$  auf das Monochlorhydrin des Propylenglycols<sup>5)</sup>, welches, unter anderen, Allylchlorür ( $C_3H_5$ )Cl giebt, zur Kenntniss gebracht.

Neuerdings haben die HH. Friedel und Silva<sup>6)</sup> durch Einwirkung von  $POCl_3$ , welches auch als Deshydratationsmittel dienen kann, das Dichlorhydrin in das Monochlorallylchlorid ( $C_3H_4Cl$ )Cl umgewandelt.

1) Hr. Lourenço hat schon das Chloracetyl auf das Glycol selbst einwirken lassen (Comptes rendus Bd. 50, S. 188), was auch das Chloracetat  $C_2H_4 \cdot C_2H_3O_2 \cdot Cl$  giebt. Ich denke nicht, dass man es auf das Monochlorhydrin des Glycols selbst hat einwirken lassen. Es ist merkwürdig genug, dass die Dichte des Aethylenmonochlorhydrats  $C_2H_4(OH)Cl$  keineswegs bestimmt ist. Würtz zeigt sie in seiner grossen Abhandlung „Ueber die Glycole“ (Ann. de Chim. et Phys. 255, 3. Série) nicht an. Ich habe für ein Produkt, das bei 130—131<sup>0</sup> C. constant siedet, unter einem Druck von 760 1.24 gefunden für die Temperatur von 8<sup>0</sup>.

2) Diese Ber. IV, S. 562 u. s. w. Zeitschr. f. Chem. Bd. VII, S. 265.

3) Ann. Chem. u. Pharm. Bd. 153, S. 254.

4) Glutz und Fischer, Journ. f. pract. Chem. Bd. IV, S. 54.

5) Diese Ber. IV, S. 604.

6) Diese Ber. V, S. 648.

Obgleich das Studium der basischen Halogen-Aether unter dieser doppelten Beziehung nicht bis auf's Aeusserste durchgeführt ist, so sieht man doch, dass es schon zu interessanten und wichtigen Resultaten zur Feststellung der Charaktere und der alkoholischen Natur dieser Produkte geführt hat.

Louvain, Januar 1874.

## 22. Julius Thomsen: Ueber das specifische Gewicht und Volumen der Jodsäure- und der Ueberjodsäurelösungen.

(Eingegangen am 17. Januar.)

1) Das specifische Gewicht der Jodsäurelösungen ist schon früher von Hr. Kämmerer (Pogg. Ann. 138, 402) untersucht worden. In der publicirten Tafel sind jedoch entweder durch Druckfehler oder durch Verwechslung einiger Zahlen grössere Ungenauigkeiten eingedrungen, als dass sie von Beobachtungsfehlern herrühren können. Ich habe gelegentlich meiner Untersuchungen über die Jodsäure auch das specifische Gewicht ihrer wässerigen Lösungen bestimmt, und zwar für solche, welche von 10 bis 320 Moleküle Wasser für jedes Säuremolekül enthalten. In der folgenden Tafel habe ich die Werthe zusammen gestellt. Die erste Spalte enthält die Anzahl Wassermoleküle der Lösung, die zweite das specifische Gewicht, die dritte das Molekulargewicht der Lösung, die vierte das Molekularvolumen und die fünfte die Differenz zwischen diesem und dem Volumen des Wassers der Lösung.

Tafel I. Specifisches Gewicht und Volumen der Jodsäurelösung bei 17° C.

Die Anzahl der Wassermoleküle	Specifisches Gewicht	Molekulargewicht	Molekularvolumen	Ausdehnung des Wassers
JO <sub>3</sub> H + 10H <sub>2</sub> O	1.6609	356	214.34	34.34
— 20 —	1.3660	536	392.37	32.37
— 40 —	1.1945	896	750.09	30.09
— 80 —	1.1004	1616	1468.5	28.5
— 160 —	1.0512	3056	2907.2	27.2
— 320 —	1.0258	5936	5786.8	26.8

Die Zahlen der letzten Spalten zeigen demnach die Vergrösserung des Wasservolumens, wenn ein Molekül Jodsäure in demselben gelöst wird. Da die Zahlen abnehmen, wenn die Wassermenge wächst, findet demnach eine Contraction statt, wenn Jodsäurelösungen mit Wasser gemischt werden.