

und ein brauner Bodensatz, aus unverändertem Zinnober und feinertheiltem metallischem Quecksilber bestehend, scheidet sich ab. Uebergießt man diesen mit verdünnter Salpetersäure, so wird er sofort roth, indem das freie Quecksilber sich löst und die ursprüngliche Farbe des noch nicht angegriffenen Zinnobers wieder zum Vorschein kommt.

Fügt man Zinnober zu Zinkstaub, der mit Salzsäure bereits über-gossen ist und lebhaft Wasserstoff entwickelt, so tritt alsbald Zer-störung der Farbe ein und dem Wasserstoff mischt sich Schwefel-wasserstoff bei. Also wird auch durch nascirenden Wasserstoff der Zinnober zersetzt. Dass die Entschwefelung dieser Verbindung bei den oben mitgetheilten Versuchen jedoch nicht die Folge dieses Processes ist, ergibt sich leicht aus der Farbenänderung, welche die rothe Mischung des Zinnobers mit Zinkstaub schon nach kurzer Zeit erleidet. Der durch Säurezusatz entwickelte Schwefelwasserstoff rührt somit in diesen Fällen von der Zersetzung des sogleich entstandenen Schwefelzinks her.

Auch manchen anderen Schwefelmetallen wird durch Zinkstaub schon bei niederer Temperatur der Schwefel entzogen; ebenso wirkt nascirender Wasserstoff vielfach in ähnlicher Weise. Dass sich hier-bei jedoch noch Verschiedenheiten ergeben, zeigt sich an der Entschwefelung des Kupfermonosulfurets, wenn man dieses mit Zinkstaub und Salzsäure zusammenbringt. Es entwickelt sich sofort neben Wasserstoff auch viel Schwefelwasserstoff, doch konnte ich bis jetzt noch kein metallisches Kupfer in Folge der stattfindenden Zersetzung erhalten. Da Kupfersemisulfuret, wie es scheint, nur sehr schwierig auf diesem Weg seines Schwefels beraubt wird, so glaube ich, dass die Entschwefelung des Monosulfurets zunächst nur bis zur Bildung jener niederen Schwefelungsstufe geht.

Durch weitere Versuche hoffe ich hierüber Aufklärung zu er-halten.

Darmstadt, Laborat. des Polytechnicums, Mai 1874.

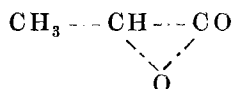
226. Louis Henry: Mittheilungen aus dem Universitäts-Laboratorium zu Loewen.

(Eingegangen am 2. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

§ 1. Ueber das Lactid.

Obgleich das Lactid schon seit langer Zeit bekannt ist, so ist seine chemische Bedeutung doch noch nicht vollständig bestimmt. Im Allgemeinen ertheilt man ihm die Formel $C_3 H_4 O_2$ und macht aus

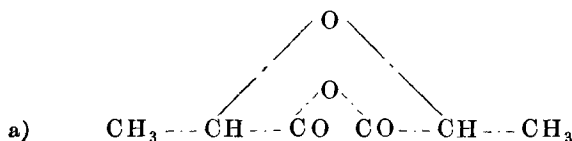
dieser Monolactidverbindung eine Art Aetherverbindung, wie es folgende Formel bezeichnet:



Das Lactid ist ohne Zweifel eine Aetherverbindung und nicht ein Säureanhydrid, was die Einwirkung von Ammoniak beweist; aber es ist eine Bilactidverbindung. Ich habe davon zweimal die Dampfdichte bei 185° bestimmt und dieselbe gleich 4.99 und 4.63, also im Mittel 4.81 gefunden. Die berechnete Dichte für $\text{C}_3 \text{H}_4 \text{O}_2$ ist 2.48, und für $(\text{C}_3 \text{H}_4 \text{O}_2)_2$ oder für $\text{C}_6 \text{H}_8 \text{O}_4$ ist 4.96. Ich schliesse nun daraus, dass das Lactid eine Bilactidverbindung ist, die zwei Moleküle $\text{C}_3 \text{H}_6 \text{O}_3$ weniger zwei $\text{H}_2 \text{O}$ einschliesst.

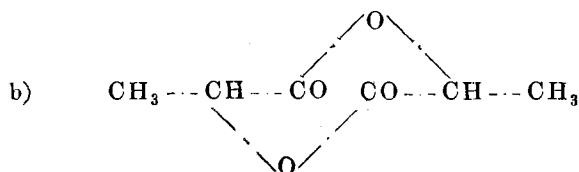
Hiernach sind zwei isomere Bilactidverbindungen $(\text{C}_3 \text{H}_4 \text{O}_2)_2$, verschieden in ihrer Constitution und Funktion, möglich.

Die eine entspricht der Formel:



und ist zu gleicher Zeit Säureanhydrid und Alkoholanhydrid oder einfacher Aether.

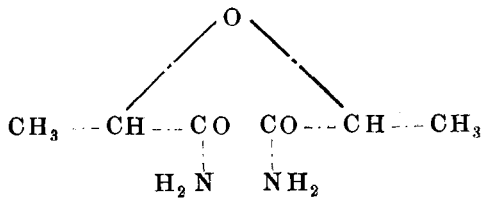
Die andere entspricht der Formel:



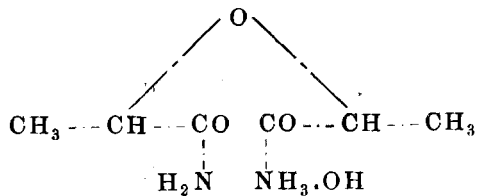
und ist ausschliesslich eine Aetherverbindung. Sie ist das Lactat der Milchsäure selbst. Die Einwirkung von Ammoniak beweist, dass diese Formel b) die wahre ist.

Ich habe gefunden, dass das Lactid trocknes Ammoniak absorbiert, indem es Lactamid $\text{CH}_3 \text{---} \text{CH}(\text{OH})\text{CO}(\text{H}_2 \text{N})$ giebt, welches bei 74° schmilzt und identisch mit dem ist, das man durch Einwirkung von Ammoniak auf Aethylactat erhält.

Die einfachen Aether widersetzen sich der Einwirkung von Ammoniak. Ich hätte, wenn das Lactid der Formel a) entspricht, mit ihm ein Diamid von der Formel:



oder vielmehr das entsprechende saure Ammoniak Salz,



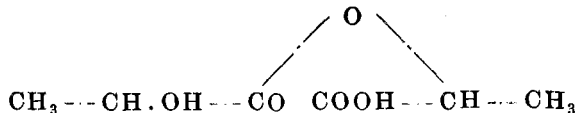
ein Produkt isomer mit dem Lactamid, erhalten müssen.

Im Vorübergehen bemerke ich noch, dass das Lactid bei 121° und nicht bei 170° , wie man es gewöhnlich angezeigt findet, schmilzt. Es destillirt bei 255° unter einem Drucke von 757^{mm} (nicht corrigirt).

Von Chloracetyl wird es nicht angegriffen; in der Wärme löst es sich darin auf und krystallisirt durch Erkalten unverändert wieder aus.

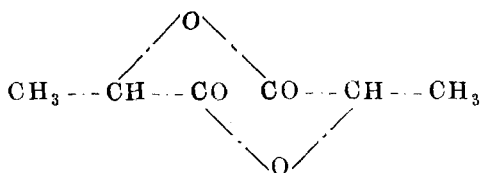
Da hierdurch die Formel und chemische Bedeutung des Lactids als eines Milchsäureanhydrids bestimmt ist, so folgt, dass die trockene Destillation der Milchsäure eine wirkliche Aetherbildung ist, welche zwischen zwei Mol. Milchsäure stattfindet, indem diese in zwei Phasen mit Elimination von Wasser, nach einander als Säure und als Alkohol wirken.

1) Gegen 140 bis 150° bildet sich das schon erwähnte Milchsäureanhydrid $\text{C}_6 \text{H}_{10} \text{O}_5$ oder



eine Verbindung, die zu gleicher Zeit Säure, Alkohol und zusammengesetzter Aether ist. Hr. Wislicenus hat die wirkliche Natur hiervon gezeigt.

2) Wird dieses Produkt allein auf 200 — 250° erhitzt, so ätherificirt es sich selbst auf seine eigene Kosten und giebt das Lactid $\text{C}_6 \text{H}_8 \text{O}_4$ oder



ein Produkt, welches eine doppelte Aetherverbindung ist.

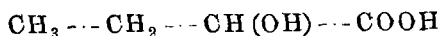
Könnte man die chemischen Verbindungen mit organischen Wesen und die Erscheinungen der Affinität mit denen des Lebens vergleichen, so würde ich die sogenannten Säuren und Basen (Alkohole im Allgemeinen), die eine entgegenwirkende Funktion haben, mit den beiden Geschlechtern vergleichen und ich würde die Thatsache der Aetherbildung direkt einer Art von Paarung gleichstellen. Die Milchsäure, die zugleich Säure und Alkohol ist, ist eine Art von chemischem Zwitter, und diese Aetherbildung der Milchsäure, wo jedes Molekül als Säure und Alkohol handelt, ist ein Phänomen, welches analog dem der Paarung gewisser Zwitter, namentlich der Schnecken, ist, wo jedes Individuum zu gleicher Zeit als Männchen und Weibchen handelt.

Diese Aetherbildung zeigt übrigens die Eigenthümlichkeiten der direkten Aetherbildung eines Alkohols durch eine organische Säure, wie sie von Hr. Berthelot bestimmt sind.

Sie vollzieht sich in der That schon bei gewöhnlicher Temperatur und schreitet fort. Ich erinnere bei dieser Gelegenheit daran, dass Hr. Wislicenus bei Milchsäure, die über Schwefelsäure aufbewahrt wurde, die Gegenwart des Anhydrides der Milchsäure und des Lactides gezeigt hat, und zwar in Quantitäten, die mit der Zeit zunahmen. Er konnte deshalb auch sagen, obgleich es paradox erscheint, dass es nicht möglich ist, reine Milchsäure zu erhalten. Diese Aetherbildung der Milchsäure beschleunigt sich ausserdem unter Einwirkung der Hitze, aber sie bleibt unvollständig. Von 150 Gr. syrupartiger Milchsäure habe ich ungefähr 50 Gr. Lactid erhalten. Dieses ist beinahe die von Hrn. Berthelot angegebene Grenze der Aetherbildung eines Alkohol durch eine Säure.

Die Einwirkung von Hitze auf Milchsäure kann noch unter einem anderen Gesichtspunkte studirt werden, nämlich vom Gesichtspunkte der Pyrosäurebildung aus.

Man weiss, dass die secundäre Oxybuttersäure



beim Erwärmen feste Crotonsäure $\text{CH}_3 \text{ --- CH} = \text{CH --- COOH}$ giebt. Die Milchsäure müsste demnach Acrylsäure $\text{CH}_2 = \text{CH --- COOH}$ geben.

Nichtsdestoweniger habe ich diese Säure unter den Produkten der trockenen Destillation von Milchsäure nicht finden können.

§ II. Ueber die Additionsprodukte der unterbromigen Säure mit den Allylverbindungen und über die dreifachen Glycerinderivate im Allgemeinen $C_3 H_5 XX' X''$.

Vor nicht langer Zeit habe ich die Additionsprodukte der unterchlorigen Säure mit den Allylverbindungen zur Kenntniss gebracht. Es schien mir nützlich, die entsprechenden Produkte, welche durch die unterbromige Säure (OH) Br und unterjodige Säure (OH) J gebildet werden, zu untersuchen. Man weiss, dass diese Körper bis jetzt nur sehr wenig in der organischen Chemie angewandt sind. In dieser Notiz werde ich nur von der unterbromigen Säure sprechen. Die Allylderivate im Allgemeinen verbinden sich mit der unterbromigen Säure (OH) Br wie mit der unterchlorigen Säure (OH) Cl und geben ein Glycerinbromhydrin $C_3 H_5 X(OH)Br$. Die Operation vollzieht sich auf dieselbe Art, wie mit der unterchlorigen Säure. Ich beschränke mich darauf, hier das Chlorobromhydrin $C_3 H_5 Cl(OH)Br$ zu beschreiben.

Die Bindung der unterbromigen Säure an das Chlorallyl geht ruhig vor sich und das Produkt ist nach der Rectification rein.

Dieses Chlorobromhydrin ist äusserlich identisch mit den schon bekannten Produkten derselben Zusammensetzung. Es siedet bei 197° (nicht corrigirt); seine Dichte bei 11° ist gleich 1.759. Die Dampfdichte ist gleich 5.62 gefunden worden; die berechnete ist 5.90.

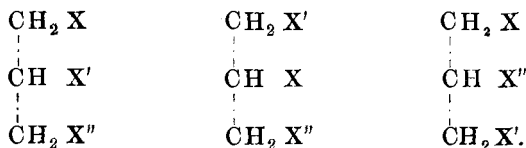
Es giebt mit Salpetersäure nacheinander ein Chlorobromnitrin ($C_3 H_5$) Cl.Br (NO_3) und eine Chlorobrompropionsäure $C_3 H_4 ClBrO_2$, welche bei 215° siedet und bei 37° schmilzt.

Diese Reaction bestimmt die Constitution dieses Productes, welches durch folgende Formel dargestellt werden muss:



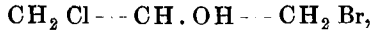
Die unterbromige Säure verhält sich also, indem sie sich mit den Allylderivaten verbindet, wie die unterchlorige Säure.

Ich habe schon früher bemerkt, dass die gemischten Glycerinderivate in drei verschiedenen Varietäten existiren können.

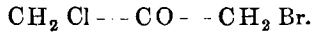


Diese theoretische Herleitung, die ich für die allgemeine Theorie der Glycerinderivate für wichtig erachtete, ist heute eine Wirklichkeit. Die drei Chlorobromhydrine $C_3 H_5 (OH) Cl Br$ existiren.

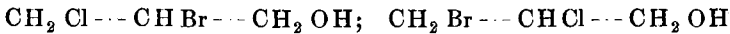
Das am längsten bekannte ist das von Hrn. Reboul:



welches durch Anheftung von Bromwasserstoff- oder Chlorwasserstoff-
säure an das Epichlor- oder Epibromhydrin entsteht. Es ist der
Chlorbromisopropylalkohol, und giebt in seiner Eigenschaft als secun-
därer Alkohol durch Oxydation ein Chlorobromaceton:



Die beiden anderen Chlorobromhydrine



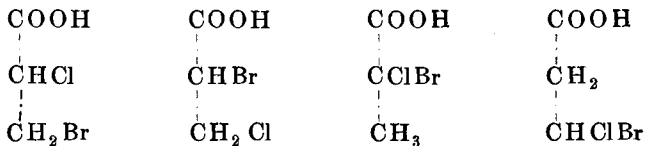
sind von mir erhalten worden und resultiren bei der Anheftung
von unterchloriger Säure (OH)Cl an das Allylbromid und der unter-
bromigen Säure (OH)Br an das Allylchlorid. Es sind primäre Pro-
pylalkohole und geben in dieser Eigenschaft durch Oxydation Chloro-
brompropionsäure.

Ich hoffe, diese beiden primären Produkte durch Einwirkung
kaustischer Alkalien von einander zu unterscheiden.

Es ist zu bemerken, dass diese drei Chlorobromhydrine, obgleich
sie in chemischer Beziehung verschieden sind, in physikalischer Bezie-
hung, namentlich in Bezug auf ihre Flüchtigkeit und Dichte, soweit ich
bis jetzt habe urtheilen können, identisch sind.

§ III. Ueber die Chlorobrompropionsäure.

Da die Propionsäure die Constitution $\text{CH}_3 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{COOH}$
hat, so kann man theoretisch 4 Chlorobrompropionsäuren ableiten,
nämlich:



Ich habe in meinem Laboratorium Untersuchungen über diese
Produkte anstellen lassen.

H. Massalski studirt gegenwärtig die beiden ersten, die durch
Oxydation der beiden Glycerinchlorobromhydrine $\text{C}_3 \text{H}_5 \text{Cl} + (\text{OH}) \text{Br}$
und $\text{C}_3 \text{H}_5 \text{Br} + (\text{HO}) \text{Cl}$ mit Salpetersäure erhalten werden.

Diese Produkte gleichen sich in physikalischer Beziehung, wie die
beiden Chlorobromhydrine selbst. Es sind feste krystallisirbare Körper,
die gegen 210—215° unter geringer Zersetzung sieden. Das Oxy-
dationsprodukt des Chlorobromhydrins $\text{C}_3 \text{H}_5 \text{Cl} + (\text{OH}) \text{Br}$ krystalli-
sirt leichter als das andere und scheint gegen 37° zu schmelzen. Es
ist zu bemerken, dass die Bichlorpropionsäure



bei 50° schmilzt, während die correspondirende Dibrompropionsäure $\text{CH}_2 \text{Br} \text{---} \text{CHBr} \text{---} \text{COOH}$ bei 65° schmilzt.

Man constatirt bei diesem intermediären Chlorobromprodukte eine Erniedrigung des Schmelzpunktes, wie man es oft bemerkt bei Legirungen und gewissen Salzmischungen, von $\text{K}_2 \text{CO}_3$ und $\text{Na}_2 \text{CO}_3$, $\text{C}_2 \text{H}_3 \text{KO}_2$ und $\text{C}_2 \text{H}_3 \text{NaO}_2$ etc.

Die beiden anderen Säuren lassen sich ohne Zweifel durch Einwirkung von Brom auf die Monochlorpropionsäuren

$\text{CH}_3 \text{---} \text{CHCl} \text{---} \text{COOH}$ und $\text{CH}_2 \text{Cl} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{COOH}$ erhalten.

§ IV. Ueber die Darstellung der acetylenartigen Kohlenwasserstoffe im Allgemeinen.

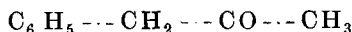
Die Zahl der acetylenartigen Kohlenwasserstoffe ist heute noch sehr beschränkt. Man kennt bis jetzt mit Sicherheit ausser dem Acetylen selbst nur das Allylen in der Gruppe der Fettsäurereihe, und das Phenylacetylen in der aromatischen Gruppe.

Die Methoden, die bis jetzt zur Darstellung dieser Körper gedient haben, scheinen einer allgemeinen Anwendung nicht fähig zu sein.

Man ging von den zweiwerthigen Kohlenwasserstoffen $\text{C}_n \text{H}_{2n}$ oder von den Acetonen $\text{C}_n \text{H}_x \text{---} \text{CO} \text{---} \text{CH}_3$ aus.

Das Aethylen $\text{C}_2 \text{H}_4$ und das Propylen $\text{C}_3 \text{H}_6$ konnten in das Acetylen und Allylen gut umgewandelt werden, aber schon das Amylen $\text{C}_5 \text{H}_{10}$ hat einen acetylenartigen Kohlenwasserstoff nicht mehr geben können; das Valerylen $\text{C}_5 \text{H}_8$ von Hrn. Rebonl ist allerdings vierwerthig, aber nicht acetylenartig.

Das Aceton $\text{CH}_3 \text{---} \text{CO} \text{---} \text{CH}_3$ hat in Allylen und das Methylbenzon $\text{C}_6 \text{H}_5 \text{---} \text{CO} \text{---} \text{CH}_3$ in Phenylacetylen $\text{C}_6 \text{H}_5 \text{---} \text{C} \equiv \text{CH}$ umgewandelt werden können; aber man hat schon nicht mehr acetylenartige Kohlenwasserstoffe vermittelt Monophenylaceton



erhalten können.

Ich betrachte die Aldehyde von der allgemeinen Formel

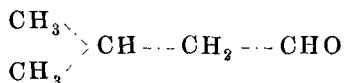


als Verbindungen, die zur Darstellung acetylenartiger Kohlenwasserstoffe $\text{C}_n \text{H}_x \text{---} \text{C} \equiv \text{CH}$ geeigneter sind; die Gruppe $\text{---} \text{C} \equiv \text{CH}$ dieser Kohlenwasserstoffe entspricht der Gruppe $\text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{COH}$ der Aldehyde, weniger den Elementen eines Moleküls Wasser.

Es ist offenbar nicht daran zu denken, acetylenartige Kohlenwasserstoffe aus den Aldehyden vermittelt direkter und wirklicher Wasserentziehung zu erhalten, sondern man muss durch P Cl_5 oder $\text{P Cl}_3 \text{Br}_2$

den Aldehyd zunächst in seine entsprechende Bichlor- oder Bibromverbindung $C_n H_x \dots CH_2 \dots CHX_2$ umwandeln und dann auf diese Verbindung zweimal hintereinander kaustisches Kali einwirken lassen, um zwei Moleküle HX zu eliminieren.

Auf diese Weise hat Hr. G. Bruylants den Valeraldehyd $C_5 H_{10} O$ in einem acetylenartigen Kohlenwasserstoff $C_5 H_8$ umwandeln können, welcher nach der Constitution des Valeraldehyds

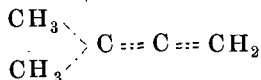


das Isopropylacetylen $\begin{array}{c} CH_3 \\ \diagdown \\ CH \dots C \equiv CH \\ \diagup \\ CH_3 \end{array}$ sein muss.

Er ist eine farblose, sehr leichte Flüssigkeit, welche gegen 35° siedet. Er ist zugleich vierwerthig und acetylenartig; und giebt ferner mit Brom nach einander ein Bi- und Tetrabromür. Mit ammoniakalischer Kupfer- und Silberlösung giebt er die für die Acetylderivate charakteristischen Verbindungen.

Ich will nicht weiter über dieses Produkt sprechen, weil Hr. Bruylants hierüber nächstens eine vollständige Arbeit veröffentlichen wird.

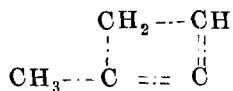
Zwei Kohlenwasserstoffe von der Formel $C_5 H_8$, ebenfalls vierwerthig und isomer mit diesem, sind schon bekannt. Es ist zunächst das Valerylen des Hrn. Reboul, welches nicht acetylenartig ist. In Bezug auf die Art seiner Ableitung von Amylen glaube ich seine Structur durch folgende Formel:



ausdrücken zu können.

Der zweite Kohlenwasserstoff ist der von Hr. Friedel aus dem Methylbutylaceton $C_3 H_7 \dots CO \dots CH_3$ dargestellte. Dieser Kohlenwasserstoff, welcher acetylenartig ist, ist in der That das normale Propylacetylen $CH_3 \dots CH_2 \dots CH_2 \dots C \equiv CH$. Es liegen übrigens nur sehr wenige Mittheilungen über diesen Körper vor.

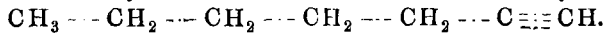
Was das Valylen $C_5 H_8$ von Hr. Reboul anbetrifft, so ist dieses zugleich sechsatomig und acetylenartig. Ich glaube, dass man seine Structur gemäss seiner Darstellungsart durch folgende Formel



darstellen kann.

Ich behalte mir vor, diese Darstellungsmethode von acetylenartigen Kohlenwasserstoffen auf andere Aldehyde auszudehnen.

Man kann schon jetzt das Acetylen als ein Derivat des Acetaldehyd $\text{CH}_3 \text{--- CHO}$ betrachten. Das Aethylidendichlorid und Aethylidendibromid gehen leicht Monochlor- und Monobromäthylen und diese Acetylen. Aus dem Oenanthylaldehyd $\text{C}_7 \text{H}_{14} \text{O}$ hat Hr. Rubien schon früher auf dieselbe Weise, die ich eben angegeben habe, einen Kohlenwasserstoff $\text{C}_7 \text{H}_{12}$, den er Oenanthyliden nannte, dargestellt. Hr. Rubien giebt wenig Andeutungen über dieses Produkt; aber ich zweifle nicht, dass es vierwerthig und acetylenartig ist, trotzdem will ich es aber feststellen. Da es scheint, dass die Oenanthylsäure, welche von diesem Aldehyd abstammt, die normale Säure ist, so ist das Oenanthyliden wahrscheinlich das normale Amylacetylen



§ V. Ueber das Radical Propargyl.

Die Sättigungsfähigkeit im Maximum der Kohlenstoffradicale $\text{C}_n \text{H}_x$ etc. im Allgemeinen ist gleich der Anzahl der Wasserstoffatome, welche ihnen fehlen, um ein gesättigter Kohlenwasserstoff, der dieselbe Anzahl Kohlenstoffatome enthält und der Formel $\text{C}_n \text{H}_{2n+2}$ entspricht, zu sein. Hiernach muss das Radical Propargyl $\text{C}_3 \text{H}_3$ fünfwerthig sein, ebenso wie das Radical Allyl $\text{C}_3 \text{H}_5$ dreierwerthig ist. Aber ebenso wie das Radical Allyl zu gleicher Zeit in nicht gesättigten oder Allylverbindungen einwerthig ist, muss zu gleicher Zeit das Propargyl in seinen nicht gesättigten Verbindungen einwerthig und dreierwerthig sein und also drei Reihen von Verbindungen, $(\text{C}_3 \text{H}_3)\text{X}$, $(\text{C}_3 \text{H}_3)\text{X}_3$ und $(\text{C}_3 \text{H}_3)\text{X}_5$ bilden.

Die Theorie der vielfachen Aneinanderschweissung der Kohlenstoffatome giebt sehr leicht und bequem Rechenschaft von der Thatsache, dass die Radicale verschiedene Sättigungscapacitäten haben und diese von 2 zu 2 differiren. Ich habe Vertreter dieser drei Verbindungsreihen, namentlich die 3 Bromüre $\text{C}_3 \text{H}_3 \text{Br}$, $\text{C}_3 \text{H}_3 \text{Br}_3$ und $\text{C}_3 \text{H}_3 \text{Br}_5$ erhalten.

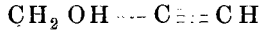
Propargylmonobromür, $\text{C}_3 \text{H}_3 \text{Br}$. Dieses Bromür entsteht durch Einwirkung von PBr_3 auf den Propargylalkohol. Es ist eine farblose Flüssigkeit, die gegen 88° — 90° siedet. Seine Dichte bei 11° ist gleich 1.59, die Dampfdichte ist gleich 4.20 gefunden, während die berechnete gleich 4.11 ist.

Propargyltribromür, $\text{C}_3 \text{H}_3 \text{Br}_3$. Dieser Körper entsteht durch Bindung von Br an das Monobromür. Die Reaction ist äusserlich sehr lebhaft. Es ist eine wenig dichte, farblose, nicht flüchtige Flüssigkeit. Seine Dichte ist bei 10° gleich 2.53.

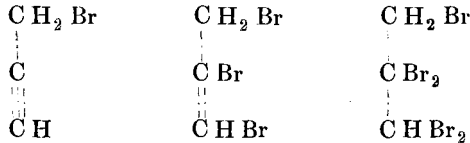
Propargylpentabromür, $\text{C}_3 \text{H}_3 \text{Br}_5$. Dieses resultirt bei der Bindung von Br an das Tribromür. Die Reaction verläuft sehr ruhig. Es ist eine dichte, zähe Flüssigkeit, die nicht destillirbar ist. Die Dichte ist bei 10° gleich 3.01.

Bis jetzt habe ich keines dieser Produkte im festen Zustande erhalten können.

Da der Propargylalkohol folgendermaassen constituirt ist:



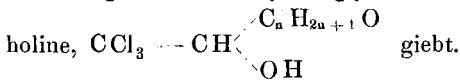
was ich in einer Arbeit, die ich demnächst über die Propargylverbindungen veröffentlichen werde, beweisen werde, müssen diese Produkte durch folgende 3 Formeln dargestellt werden:



Dieses Tribromür ist verschieden von dem Tribromür, welches vor Kurzem von Hr. Liebermann zur Kenntniss gebracht wurde. Das von Hr. Liebermann entsteht schliesslich durch die Einwirkung von Br auf die Silberverbindung des Allylen und muss durch die Formel $\text{C H}_3 \text{ --- C Br --- C Br Br}$ dargestellt werden.

§ VI. Ueber die Alkoholderivate des Chlorals.

Man weiss, dass das Chloral sich mit Energie mit Wasser und Alkoholen, wie $\text{C H}_3 \cdot \text{OH}$, $\text{C}_2 \text{ H}_5 \cdot \text{OH}$ etc. verbindet und sei es ein dreifach gechlortes Aethylidenglycol $\text{C Cl}_3 \text{ --- CH (OH)}_2$, sei es Alko-



Ich habe constatirt, dass diese Verbindungen, die bis jetzt noch sehr beschränkt sind, nur besondere Fälle einer allgemeinen Regel sind. Das wasserfreie Chloral verbindet sich leicht mit den Hydroxyden der positiven Radicale im Allgemeinen oder genauer mit den Hydroxylverbindungen mit alkoholischer Funktion, welches ihre Atomicität und welches ihre Funktion ausser der des Alkohols auch sein möge.

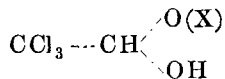
Ich habe diese Thatsache an einer grossen Anzahl von Alkoholverbindungen, die von Natur und Funktion sehr verschieden sind, namentlich an den polyatomigen Alkoholen, wie der Glycol und das Glycerin, an basischen Aethern, namentlich mit dem Aethylenchlorhydrin, dem Glycerindichlorhydrin, an Säuren mit alkoholischem Charakter, wenigstens an ihren Aethern, wie das Aethylglycolat und Aethyl-lactat sowie das Aethyltartrat etc., festgestellt.

Ich glaube das Chloral als eine Art von Reactif für Verbindungen mit alkoholischer Natur im Allgemeinen betrachten zu können.

Die Reaction vollzieht sich immer in demselben Sinne. An jede Aldehydgruppe — CHO des Chlorals heftet sich ein Alkoholmolecül oder ein Molecül einer alkoholischen Verbindung $(\text{OH})\text{X}$, in dem X

das Radical des Alkohols oder vielmehr das Fragment der organischen Verbindung, die das alkoholische Hydroxyl einschliesst, vorstellt.

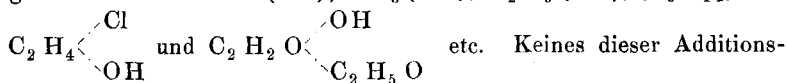
Das gebildete Product kann durch die allgemeine Formel



dargestellt werden, eine Formel, die die Natur der dreifach gechlorten Aethylidenverbindung und die Alkoholfunktion darstellt.

In dieser letzten Eigenschaft geben diese Producte, wie die Alkohole, mit den negativen Chlorüren, wie P Cl_5 , P Br_5 , $\text{C}_2 \text{H}_3 \text{O Cl}$ etc. Aetherderivate. Die Reaction von P Cl_5 ist besonders interessant; das (HO) ist durch Cl ersetzt. Bei allen diesen Reactionen bleibt die Oxyalkoholgruppe OX unverletzt und unverändert.

Alle diese Additionsproducte des Chlorals entstehen unter Wärmeentwicklung, die um so lebhafter ist, wenn das Radical der Gruppe X, welches an das Hydroxyl (OH) gefesselt ist, positiver, reicher an Wasserstoff und ärmer an Kohlenstoff ist. Es existiren in dieser Beziehung beträchtliche Unterschiede zwischen den Verbindungen des Chlorals mit H (HO), CH_3 (HO); $\text{C}_2 \text{H}_5$ (OH); $(\text{C}_5 \text{H}_{11})\text{OH}$;

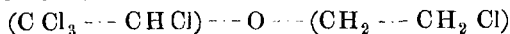


producte ist flüchtig ohne Zersetzung. Beim Erhitzen zersetzen sie sich alle und dissociiren sich.

Ebenso geben alle unter Einwirkung von Schwefelsäure wieder Chloral. Unter Einwirkung kaustischer Alkalien in alkoholischer Lösung verhalten sie sich wie Chloral für sich allein, indem sie Chloroform und die ihnen correspondirenden Alkoholverbindungen geben.

Ich habe besonders die Verbindung des Chlorals mit dem Monochlorhydrin des Glycols, mit dem Aethylactat und dem Glycol selbst untersucht.

Die Verbindung des Chlorals mit dem Monochlorhydrin des Glycols giebt beim Behandeln mit P Cl_5 einen fünffach gechlorten Aether, $\text{C}_4 \text{H}_5 \text{Cl}_5 \text{O}$, dem man nach seiner Bildung folgende Formel



beilegen kann. Dieses Product ist eine farblose, klare, ziemlich dichte Flüssigkeit von stechendem Kamphergeruch und süsslichem Geschmacke.

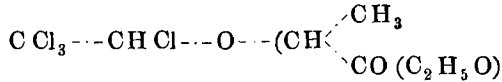
Die Dichte ist bei 8° gleich 1.577. Es siedet ohne Zersetzung bei 235° . Die Dampfdichte ist gleich 8.30 gefunden worden; die berechnete ist 8.51.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

	I.	II.	
Chlor berechnet 72.00 pCt.	gefunden	71.88	71.86.

Dieser Körper ist unlöslich in Wasser, worin er sich mit der Zeit zersetzt; ebenso wird er an feuchter Luft sauer.

Das Verbindungsprodukt des Chlorals mit Aethylactat giebt mit $P Cl_5$ ein ziemlich complicirtes Produkt, dem man gemäss seiner Bildungsweise folgende Formel



beizulegen berechtigt ist.

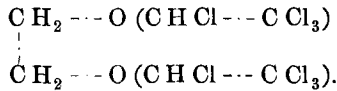
Es ist eine farblose sehr dichte Flüssigkeit von merkwürdigem Geruche und süsslichem Geschmacks. Seine Dichte bei 11° ist gleich 1.42.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

	I.	II.
Chlor berechnet	50.00 pCt.	gefunden 49.22
		50.56.

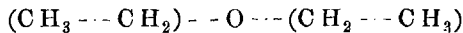
Dieser Körper ist nicht destillirbar, unlöslich in Wasser, worin er sich langsam zersetzt. Auch wird er an feuchter Luft sauer.

Die Verbindung des Glycol mit dem Chloral giebt durch Einwirkung von $P Cl_5$ ein Produkt, dem man folgende Formel beilegen kann.



Es ist eine sehr dichte, zähe Flüssigkeit, die nicht destillirbar ist. Die Dichte ist bei 17° gleich 1.73.

Bei Gelegenheit des Chlorals halte ich mich ein wenig bei den Chlorderivaten des gewöhnlichen Aethers auf. Nach der Formel



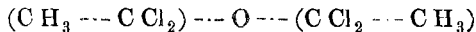
vermuthet man, dass seine Chlorderivate, vom Monochloraether bis zum Perchloraether sehr zahlreich sein müssen.

Folgendes ist in der That die Anzahl eines jeden von ihnen: Es geben: der Monochloraether 2 isomere, Bichloraether 6 isomere, Trichloraether 9 isomere, Tetrachloraether 14 isomere, Pentachloraether 14 isomere, Hexachloraether 14 isomere, Heptachloraether 9 isomere, Octochloraether 6 isomere, Nonochloraether 2 isomere und Perchloraether 1 isomeres.

Dieses macht in Summa 77 verschiedene mögliche Produkte. Eine sehr kleine Anzahl dieser möglichen Derivate ist bekannt. Man hat sie erhalten, entweder aus dem Aether selbst durch Einwirkung von Chlor oder aus dem Aldehyde und Chloral. Ich selbst habe zwei dieser Produkte zur Kenntniss gebracht; nämlich einen fünffach gechlorten Aether, den, welchen ich in dieser Notiz beschreibe, und

einen vierfach gechlorten Aether, $C Cl_3 \text{---} C H Cl \text{---} (O C_2 H_5)^1$). Die HH. Wurtz und Vogt haben später dasselbe Produkt durch Einwirkung von Chlor in Gegenwart von Jod auf den einfach gechlorten Aether, $C H_3 \text{---} C H Cl \text{---} (O C_2 H_5)$ erhalten ²).

Nach den HH. Wurtz und Vogt ist dieses Produkt identisch mit dem vierfach gechlorten Aether, der früher von Hrn. Malaguti durch directe Einwirkung von Chlor auf den Aether erhalten worden ist. Ich betrachte diese Annahme als ungenau. Der vierfach gechlorte Aether des Hrn. Malaguti giebt mit Alkalien Essigsäure und muss folgender Formel:



entsprechen.

Es ist übrigens kein destillirbares Produkt. Die Reactionsprodukte von kaustischem Kali auf meinen vierfach gechlorten Aether sind ganz anders.

Es ist wahrscheinlich, dass, wenn man einfach und zweifach gechlorte Aldehyde und das Monochlorhydrin des Glycol anstatt Alkohol selbst anwendet, man neue gechlorte Aetherderivate, die analog denen sind, die bis jetzt durch den Aldehyd selbst, durch das Chloral und durch den Aethylalkohol erhalten worden sind, erhalten wird.

Ich verweise wegen der Details, welche auf die verschiedenen hier behandelten Gegenstände Bezug haben, auf meine Notizen, die in den *Bulletins de l'académie des sciences de Bruxelles* im Monat April und Mai mitgetheilt sind.

Louvain, 30 Mai 1874.

227. Georg Langbein: Jodkalium aus Kupferjodür.

(Eingegangen am 2. Juni; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Das jetzt in ziemlich bedeutenden Quantitäten (von Perú) eingeführte Kupferjodür, welches in seinem Jodgehalte zwischen 60 und 66 pCt. variirt, bildet ein sehr geeignetes und billiges Material zur Darstellung eines reinen Jodkalium. Ich kann folgendes Verfahren, bei dem sich die Umarbeitungskosten durch die gewonnenen Nebenprodukte decken, empfehlen.

Das Kupferjodür wird durch Auswaschen von etwa anhängenden löslichen Salzen befreit, als feines Pulver in Wasser suspendirt, mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert und unter beständigem Umrühren Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis alles Kupferjodür in Jodwasserstoff-

¹) Diese Berichte IV, S. 101 u. 435.

²) Comptes rendus, T. LXXIV, S. 777.