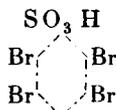


Es werden jetzt Versuche ausgeführt, um die Tetrabromsulfo-  
benzolsäure



und die Pentabromsulfo-  
benzolsäure darzustellen.

Greifswald, den 5. November 1875.

#### 415. Julijan Grabowski: Ueber Chloralid und unlösliches Chloral.

(Eingegangen am 8. November; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Städeler erhielt im Jahre 1847 bei der Einwirkung von Schwefel-  
säure auf Chloral eine Substanz von der empirischen Zusammensetzung  
 $\text{C}_5 \text{H}_2 \text{Cl}_6 \text{O}_3$ , die er Chloralid nannte und deren Entstehung er  
durch die Gleichung

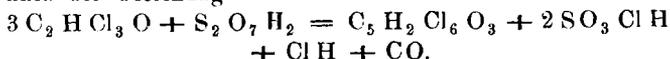


interpretirte. L. Gmelin glaubte später die Zusammensetzung des  
Chloralids durch die Formel  $\text{C}_8 \text{H}_4 \text{Cl}_{10} \text{O}_5$  ausdrücken zu müssen,  
während Gerhardt für Chloralid die Formel  $\text{C}_6 \text{H}_3 \text{Cl}_7 \text{O}_4$  aufstellte.  
Die sorgfältigsten Analysen Kekulé's haben es indessen ausser allem  
Zweifel gestellt, dass die Städeler'sche Formel die richtige ist. Ge-  
legentlich einer Untersuchung über die Polymerisation der Aldehyde,  
habe ich auch das Chloralid in den Kreis meiner Untersuchungen ge-  
zogen und bin zu folgenden Resultaten gelangt.

Um grössere Quantitäten Chloralid darzustellen, verfuhr ich zu-  
nächst nach der Vorschrift von Kekulé; die von Kekulé vorge-  
schriebene Menge rauchender Schwefelsäure ist jedoch viel zu gross.  
Digerirt man auf dem Wasserbade Chloral mit dem gleichem Volum  
rauchender Schwefelsäure, so entweicht keine schweflige Säure, und  
dessenungeachtet wird alles Chloral zu Kohlenoxyd und Salzsäure  
gänzlich zersetzt.



Nach mehrfachen Versuchen habe ich folgendes Verfahren als das  
zweckmässigste gefunden. Ein Theil rauchender Schwefelsäure wird  
mit 3 Theilen Chloral so lange gekocht (in einer Retorte mit Tubus  
und aufsteigendem Kühler), bis die Temperatur der Mischung  $105^\circ \text{C}$ .  
erreicht. Die Reaction erfolgt in diesem Falle sehr leicht und ver-  
läuft nach der Gleichung:



Die bei dieser Reaction entstehende Chlorschweflige Säure (Schwefelsäureoxychlorid)  $\text{SO}_2 \text{Cl}(\text{OH})$  siedete bei  $146\text{--}148^\circ$  <sup>1)</sup>, sersetzte sich heftig mit Wasser und enthielt 30.61 pCt. Chlor (0.554 Grm. Substanz lieferten 0.686 Grm.  $\text{Ag Cl} = 0.16960664$  Grm.  $\text{Cl}$ ), während die Formel  $\text{SO}_3 \text{Cl H}$  30.47 pCt.  $\text{Cl}$ . verlangt. Chloralid von  $\text{SO}_3 \text{Cl H}$  durch fractionirte Destillation getrennt, braucht zur völligen Reinigung nur einmal aus siedendem Alkohol umkrystallisirt zu werden. Die abfiltrirten und von der Lauge abgepressten Krystalle schmolzen bei  $114\text{--}115^\circ$ . Das reine Chloralid siedete constant bei  $268^\circ \text{C}$ . und bei  $734^{\text{mm}}$  Druck. Aus Alkohol krystallisirt es in langen Prismen von schwachem, beim Erwärmen durchdringendem Geruch. Mit rauchender Salpetersäure gekocht, löst es sich darin auf; beim Erkalten krystallisirt jedoch die unveränderte Substanz wieder aus. Mit Wasser zersetzt es sich in zugeschmolzenen Röhren nach mehrtägigem Erhitzen auf  $200^\circ$ , unter theilweiser Verkohlung und Bildung von Salzsäure, Kohlenoxyd und Kohlensäure. Mit Anilin mehrere Stunden auf  $180^\circ$  erhitzt, bildet Chloralid eine rothe Masse, aus welcher durch Wasser viel salzsaures Anilin gelöst wird mit Zurücklassung eines schmierigen Rückstandes.

Um die Molekulargrösse des Chloralids festzustellen, habe ich dessen Dampfdichte nach der Dumas'schen Methode im Bade aus einer Legirung von Zinn und Blei bei  $300^\circ$  bestimmt. Es wurde gefunden:

$$B - B' = 0.468 \text{ Grm.}$$

$$V' = 81.5 \text{ C. C.}$$

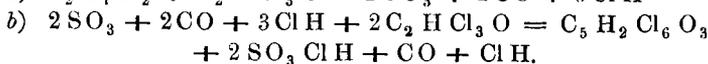
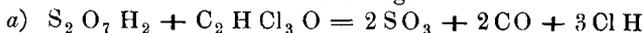
$$t = 15^\circ \quad nt = 0.001226$$

$$t' = 300^\circ \quad nt' = 0.000616$$

$$S = \frac{B - B' + V' nt}{V' nt'} = 11.30.$$

Die Formel  $\text{C}_5 \text{H}_2 \text{Cl}_6 \text{O}_3$  verlangt  $S = 11.15$ .

Städeler erhielt aus Chloralid durch Einwirkung von Aetzkali nur Chloroform und ameisen-saures Kalium, danach ist das  $\text{Cl}$  nur in Chloroformgruppen darin enthalten. Andererseits geht aus einer kurzen Notiz Wallachs <sup>2)</sup> hervor, dass das Chloralid keine Hydroxylgruppen enthält. Betrachten wir endlich die Bildungsart des Chloralids, so sehen wir, dass zu viel Schwefelsäure das Chloral vollkommen zu Kohlenoxyd und Salzsäure zersetzt (nach der Gleichung No. 1); nimmt man 1 Molek.  $\text{S}_2 \text{O}_7 \text{H}_2$  auf 3 Molek.  $\text{C}_2 \text{H Cl}_3 \text{O}$ , so erfolgt die Reaction nach der Gleichung No. 2. Aber in diesem letzten Falle können wir die Reaction in drei Phasen zerlegen.

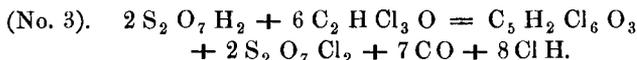


<sup>1)</sup> Michaelis giebt für  $\text{SO}_3 \text{Cl H}$  den Siedepunkt  $158.4^\circ$  an. (Jahresbericht 1870, p. 240.)

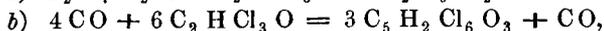
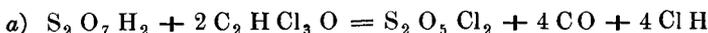
<sup>2)</sup> Diese Berichte VI, S. 118.

Wird das Erhitzen weiter über  $105^{\circ}$  fortgesetzt, so wirkt  $\text{SO}_3 \text{ClH}$  auf die Chloroform- resp. Chloralgruppen des Chloralids und man erhält:

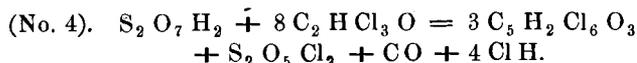
c)  $2 \text{SO}_3 \text{ClH} + \text{C}_2 \text{HCl}_3 \text{O} = \text{S}_2 \text{O}_5 \text{Cl}_2 + 2 \text{CO} + 3 \text{ClH}$ ,  
oder zusammengefasst:



Nimmt man aber auf 1 Molek.  $\text{S}_2 \text{O}_7 \text{H}_2$  8 Molek.  $\text{C}_2 \text{HCl}_3 \text{O}$ , so hat man:

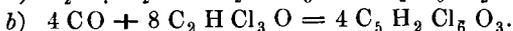
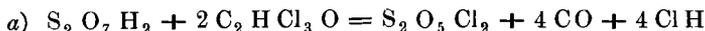


oder zusammen:

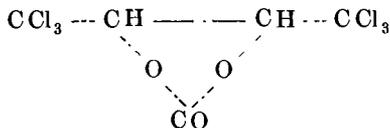


Ich habe bei diesem Versuche neben Chloralid eine Flüssigkeit erhalten, die bei  $145^{\circ}$  siedete, sich mit Wasser zu Schwefelsäure und Salzsäure nur langsam zersetzte, also wesentlich verschieden von dem  $\text{SO}_3 \text{ClH}$  war, und seinen Eigenschaften nach dem  $\text{S}_2 \text{O}_5 \text{Cl}_2$  entsprach. Es wird also immer ein Theil des Chlorals zu Kohlenoxyd und Salzsäure zersetzt, und das entstehende Kohlenoxyd verbindet sich mit dem Ueberschusse des Chlorals zu Chloralid. Man konnte also erwarten, dass bei Anwendung von 10 Molek.  $\text{C}_2 \text{HCl}_3 \text{O}$  auf  $\text{S}_2 \text{O}_7 \text{H}_2$  kein Kohlenoxyd entweichen wird, weil:

(No. 5).  $\text{S}_2 \text{O}_7 \text{H}_2 + 10 \text{C}_2 \text{HCl}_3 \text{O} = 4 \text{C}_5 \text{H}_2 \text{Cl}_6 \text{O}_3 + 4 \text{ClH}$ ,  
oder:

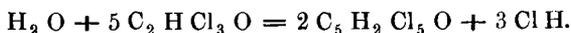


Die Reaction scheint jedoch keinesfalls vollkommen so zu verlaufen, denn bei direktem Versuche blieb immer noch sehr viel Chloral und Kohlenoxyd unverbunden. Stellen wir aber alle bekannten That-sachen zusammen, so ist als die wahrscheinlichste Molekulargruppierung für das Chloralid die folgende



zu betrachten.

Die Bildung des Chloralids lässt sich immer auf die Wirkung des Wassers zurückführen. Nehmen wir die 5. Gleichung, so kann man annehmen



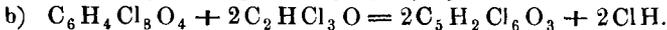
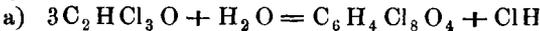
Aber in diesem Falle wären auf 100 Theile Chloral nicht ganz 3 Theile Wasser erforderlich, um es vollständig in Chloralid überzuführen. Realisirung dieser Gleichung durch direkten Versuch schien mir nicht ohne Interesse zu sein. Selbst nach mehrtägigem Kochen von 1 Molek.  $\text{H}_2\text{O}$  mit 5 Molek.  $\text{C}_2\text{HCl}_3\text{O}$  konnte ich kein Chloralid erhalten; das Wasser ist jedoch nicht ohne — wenn auch nur geringe — Einwirkung auf Chloral. Vollkommen trocknes Chloral (entwässert mittelst Phosphorsäureanhydrid), in einer Röhre eingeschmolzen, bleibt Jahre lang unverändert. Sobald aber die Spitze abgebrochen wird und Feuchtigkeit hineinkommt, so merkt man schon nach einigen Stunden die Bildung des unlöslichen Chlorals, aber zu gleicher Zeit entsteht auch Salzsäure. Die Entstehung der letzteren kann hier nur durch die Bildung des Chloralids erklärt werden, da wir kein intermediäres Produkt zwischen Chloral und Chloralid kennen. Liebig und Dumas haben eigentlich für ihr unlösliches Chloral folgende Zahlen erhalten:

	Liebig:	Dumas:
C	17.64	17.76
H	1.17	1.14
Cl	67.10	67.74,

die mit der Formel  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_8\text{O}_4$  ziemlich gut stimmen.

	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_8\text{O}_4$ .	Ber. für Chloral.
C	17.01	16.30
H	0.95	0.68
Cl	66.92	72.15.

Existirte dieser Körper wirklich, so hätten wir für die Chloralidbildung



Schon Städeler hat behauptet, dass die Produkte von Liebig und Dumas nur ein mit Chloralid verunreinigtes Chloral waren. Um die Natur dieser Körper nicht zweifelhaft zu lassen, habe ich sie von Neuem dargestellt, mit Wasser und mit Alkohol ausgekocht<sup>1)</sup> und ausgewaschen, dadurch vollkommen von dem Chloralid gereinigt, im Vacuum getrocknet und analysirt.

	Gefunden.	Berechnet für $\text{C}_2\text{HCl}_3\text{O}$ .
C	16.15	16.30
H	0.88	0.68.
0.591 Grm. Substanz.		
0.350 Grm. $\text{CO}_2 = 0.095454 \dots$ Grm. C.		
0.047 Grm. $\text{H}_2\text{O} = 0.005222 \dots$ Grm. H.		

<sup>1)</sup> Man darf nicht zu lange und nicht zu stark kochen. Frisch dargestelltes unlösliches Chloral geht beim längeren Kochen mit Wasser oder Alkohol auf einmal in das Chloralhydrat resp. Chloralalkoholat über.

Nach H. Kolbe soll das unlösliche Chloral durch Erhitzen auf  $180^{\circ}$  in einer zugeschmolzenen Röhre in das gewöhnliche umgewandelt werden. Ich habe vorgezogen, diese Umwandlung in einem Hofmann'schen Apparate im luftleeren Raum vorzunehmen. Jedoch selbst bei Anwendung des Anilindampfes war die Dissotiation zu schwach, so dass ich Naphtalindampf anwenden musste. Die Dampfdichtebestimmung ging dann sehr glatt und es wurde gefunden  $D = 5.00$ , während die Dampfdichte des gewöhnlichen Chlorals verlangt  $D = 5.12$ .

$$\begin{array}{llll} G = 0.232 \text{ Grm.} & t = 20^{\circ} & & \\ B = 0.736^m & l = 0.230^m & & \\ V = 124.4 \text{ CC.} & l' = 0.072^m & D = 5.00. & \\ T = 218^{\circ} \text{ C.} & s = 0.034^m. & & \end{array}$$

Nach Beendigung des Versuches blieb in dem Eudiometer eine farblose Flüssigkeit, die schon im Wasserdampfe die Dampfdichte des gewöhnlichen Chlorals zeigte.

$$\begin{array}{llll} G = 0.232 \text{ Grm.} & t = 25^{\circ} & & \\ V = 110.2 \text{ CC.} & l = 0.218^m & & \\ B = 0.741^m & l' = 0.170^m & D = 4.8. & \\ T = 100^{\circ} \text{ C.} & s = 0.00075^m. & & \end{array}$$

Die Bildung des Chloralids und des unlöslichen Chlorals sind also zwei ganz verschiedene Processe, die bei dem Zusammentreffen des Wassers mit einem grossen Ueberschuss von Chloral zu gleicher Zeit verlaufen können<sup>1)</sup>. Was aber der Bildung des unlöslichen Chlorals anbetrifft, so erlaube ich mir noch folgendes anzugeben. Wäre nicht Wasser, sondern die geringen Spuren der Salzsäure die Hauptursache des Polymerisiren des Chlorals, so sollte die Polymerisation weiter fortschreiten, ohne weiteren Zutritt der Feuchtigkeit. Wenn wir jedoch die Röhren zuschmelzen, gleichgültig ob das Chloral schon zum Theil polymerisirt war, so hört die Polymerisation auf, sobald die angezogene Feuchtigkeit sich mit dem Chloral zu Chloralid und Salzsäure umgesetzt hat. Oeffnen wir die Röhre wieder, so setzt sich die Polymerisation wieder fort. Es können also nur die geringen Spuren des Wassers und dessen Wanderung zwischen den Chloralmolekülen als die Hauptbedingung der Polymerisation betrachtet werden. Und man kann sogar annehmen, dass hier Chloral selbst dieselbe Rolle spielt, wie z. B. Schwefelsäure, Zinkchlorid, Salzsäure etc. bei der Polymerisation der anderen Aldehyde. Die Wirkung der letzten Substanzen scheint mir nur darauf zu beruhen, dass sie den Ueberschuss des Wassers beseitigen und nur dadurch die Wanderung der übrigbleibenden Wasserspuren verursachen.

Lemberg, im August 1875.

<sup>1)</sup> Dass ich bei diesen Versuchen, neben unlöslichem Chloral kein Chloralid nachweisen konnte, erklärt sich einfach dadurch, dass es sich nur in sehr geringen Quantitäten bilden konnte und mit fremden Dämpfen zu leicht flüchtig ist.