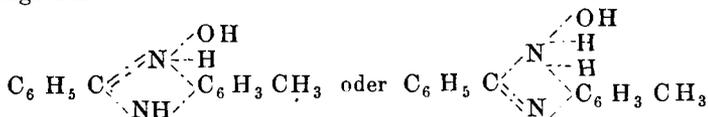
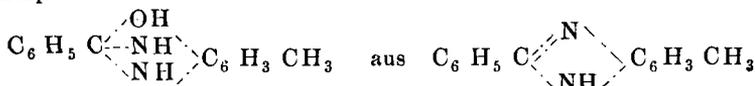


Kelbe führt nun diese Wasserbindung auf das Wachsen der Werthigkeit des einen N-Atoms zurück und schreibt¹⁾ die wasserhaltige Base:



Mir scheint es, dass nicht ein so unwahrscheinlicher Vorgang stattfindet, sondern dass die doppelte Bindung des N gelöst wird und der Körper



entsteht, d. h. das Zwischenprodukt, welches ich bei der Zerlegung der Amidine durch Wasser annehme, und welchem in diesem Falle wegen der eigenthümlichen Verkettung der beiden Stickstoffatome durch ein zweiwerthiges Kohlenwasserstoffradical die Bedingungen der Existenz gegeben sind.

Mit dieser Auffassung stimmen auch alle Eigenschaften, welche Kelbe von seiner Hydrobase angiebt, denn es ist verständlich, dass durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf dieselbe nicht das H-Atom der NH oder OH-Gruppe durch $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ ersetzt, sondern das normale Amidin zurückgebildet wird.

Schliesslich möge die Wahl eines eigenen Namens für die grosse Körperklasse, von der die Guanidine nur eine Unterabtheilung sind, noch gerechtfertigt werden durch den Hinweis auf die mannigfachen Bildungsweisen, welche wir für Repräsentanten derselben bereits mit Sicherheit kennen und welche zeigen, dass die jenen eigenthümliche Bindung des C zu N auf einer besonders leicht sich vollziehenden Atomcombination beruht.

456. O. Wallach: Ueber Chloralid.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 2. December.)

Je berechtigter und grösser das Interesse ist, welches in neuerer Zeit dem Studium der Condensationsprodukte einfach zusammengesetzter Körper zugewendet worden ist, um so wünschenswerther

¹⁾ In der Arbeit von Kelbe findet sich in den Formeln ein durchgehender, leicht zu verbessernder Druckfehler, welcher aber verhindert, dass die von ihm gegebenen und die hier von mir geschriebenen Formeln auf den ersten Blick als identisch erscheinen, was sie thatsächlich sind.

muss es erscheinen, dass die Constitution längst bekannter Verbindungen dieser Art aufgeklärt wird, um so auffallender, dass dies in manchen Fällen noch nicht geschehen ist.

Zu den wohlcharakterisirten, leicht zugänglichen Produkten nun, welche durch einfache Condensation eines Aldehyds entstanden sind, zählt das Chloralid, über dessen innere Structur man aber bislang nichts wusste. Da mir bei früheren Arbeiten dieser Körper wiederholt unter die Hände gekommen war, so ist der Wunsch, die Frage beantwortet zu sehen: Wie kann durch eine einfache Reaction aus dem Chloral $C_2 Cl_3 OH$ ein Körper von der Formel $C_5 Cl_6 H_2 O_3$ entstehen? stets um so lebhafter in mir geworden, je schwieriger die Lösung derselben erschien und ich habe deshalb nach längeren Unterbrechungen, meine Aufmerksamkeit immer wieder jener merkwürdigen Verbindung zugewandt.

Da nun das Interesse die Constitution des Chloralids zu erforschen auch bei anderen Fachgenossen rege geworden zu sein scheint, wie die eben erschienene längere Abhandlung¹⁾ von J. Grabowsky zeigt, so glaube ich jetzt nicht länger zögern zu dürfen, die schon seit einiger Zeit von mir über denselben Gegenstand gemachten Studien mitzutheilen.

Ueber die physikalischen Eigenschaften und das Verhalten des Chloralids gegen Phosphorpentachlorid habe ich schon früher eine kurze Notiz veröffentlicht. Die Formel $C_5 Cl_6 H_2 O_3$, welche Kekulé dem Chloralid gab, habe auch ich durch genaue Analysen als die unzweifelhaft richtige erkannt. Ebenso stimmen meine Beobachtungen über das Verhalten der Verbindung gegen Wasser und gegen Anilin im Wesentlichen mit dem von Grabowsky Mitgetheilten überein, nur fand ich, dass eine Zersetzung des Chloralids durch Anilin zu unerquicklichen Produkten schon bei kurzem Erhitzen in offenem Rohr über der Lampe stattfindet.

Alle diese Reactionen führten aber dem eigentlichen Ziele, die Constitution des Chloralids festzustellen, nicht näher. Eine sichere Handhabe hierfür boten mir erst die folgenden beiden Versuche.

I. Wird Chloralid bei Gegenwart von Alkohol mit Zink und Salzsäure behandelt, so bildet sich, bei möglichster Vermeidung der leicht eintretenden, spontanen Erwärmung des Gemenges, Aldehyd und eine angenehm riechende Flüssigkeit, welche nach Entfernung des vorhandenen Alkohols durch Destillation und nach dem Uebersättigen mit HCl durch Aether ausgeschüttelt werden kann und welche theilweise auch schon durch Zusatz von Wasser zum ursprünglichen Reactionsprodukt als Oel ausfällt.

Aus der vom Aether befreiten Flüssigkeit setzen sich nach kurzer

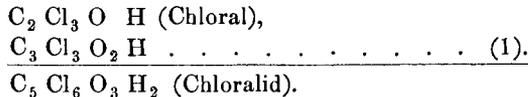
¹⁾ Diese Berichte VIII, 1433.

Zeit und in reichlicher Menge Krystalle ab, die durch Absaugen der Mutterlauge und Umkrystallisiren aus Aether leicht rein werden.

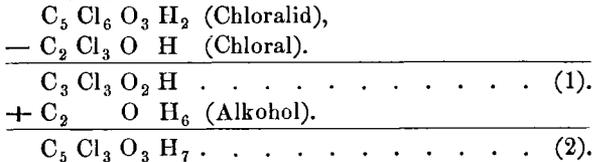
Die Krystalle erwiesen sich als eine starke Säure, welche ein sehr lösliches Kalk- und Barytsalz und ein Silbersalz liefert. Letzteres kann unter geringer Zersetzung umkrystallisirt werden und bildet dann kleine, federförmig gruppirte Nadeln. Die freie Säure schmilzt bei 75—77°, ist nicht unzersetzt destillirbar, schwer löslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether und sublimirt schon bei gewöhnlicher Temperatur in glänzenden Blättchen. Brom wird von einer Lösung der Säure in Chloroform bei gewöhnlicher Temperatur nicht addirt. Trotzdem muss aus der Analyse geschlossen werden, dass die Verbindung Bichloracrylsäure ist.

Neben der in bedeutender Menge auftretenden Bichloracrylsäure sind in der auf die beschriebene Weise erhaltenen Flüssigkeit unzersetzt siedende Säureäther und einige andere noch nicht näher untersuchte Produkte enthalten; jedenfalls, je nach der Dauer der Wasserstoffeinwirkung, zum Theil auch Reductionsprodukte der zweifach gechlorten Säure.

Das erwähnte Auftreten von Aldehyd, welches auf das Vorhandensein der Bestandtheile des Chlorals im Chloralid hinweist, neben der Bildung einer gechlorten Säure mit 3 Atomen Kohlenstoff, führt dazu folgende Componenten im Chloralid anzunehmen:



II. Lässt man Chloralid einige Monate lang in alkoholischer Lösung stehen, oder erhitzt man es kurze Zeit in zugeschmolzenen Röhren mit Alkohol, so unterliegt die Verbindung einer durchgreifenden Veränderung. Es bildet sich glatt auf Chloralalkoholat und ein Körper von der Formel $\text{C}_5 \text{Cl}_3 \text{H}_7 \text{O}_3$. Unzweifelhaft gemäss folgenden Vorganges:



Die Verbindung (2) $\text{C}_5 \text{Cl}_3 \text{O}_3 \text{H}_7$ hat alle Eigenschaften eines Säureäthers. Beim Erhitzen mit Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr bildet sich Chloräthyl und eine Säure, welche, mit Aether ausgeschüttelt, unter dem Exsiccator zu einer syrupförmigen, allmählig krystallinisch erstarrenden Masse eintrocknet.

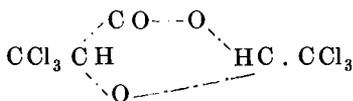
Der Körper $\text{C}_5 \text{Cl}_3 \text{H}_7 \text{O}_3$ löst sich sehr schwer in kaltem, schwer selbst in kochendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether und wird

nameentlich aus verdünntem Alkohol in schönen, blendend weissen Nadeln erhalten, deren Schmelzpunkt bei 66—67° liegt. Beim Destilliren geht der Körper zwischen 233—237° vollständig und ohne jede Zersetzung über. Seine empirische Zusammensetzung ist, wie man sieht, die des Trichlormilchsäureäthyläthers. Diese Verbindung ist schon von Pinner synthetisch aus Trichlormilchsäure dargestellt worden¹⁾. Ein Vergleich des auf demselben Wege dargestellten Aethers mit dem Spaltungsprodukt aus Chloralid zeigt denn auch die unzweifelhafte Identität beider Körper.

Ist nun aber aus dem Chloralid durch einfache Spaltung die Bildung von Chloral einerseits, von Trichlormilchsäure $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ andererseits constatirt, so darf man die als intermediäres Produkt bei den eben gegebenen Gleichungen auftretende, hier mit (1) bezeichnete

Verbindung $\text{C}_3\text{Cl}_3\text{O}_2\text{H}$ sicherlich als Trichlorlactid $\text{CCl}_3\text{CH} \begin{array}{l} \text{---} \text{C} \text{---} \text{O} \\ \vdots \\ \text{---} \text{O} \end{array}$

ansprechen und die Structur des Chloralids als Trichlorlactid + Chloral, d. h. als Trichlormilchsäure — Trichloräthylidenäther



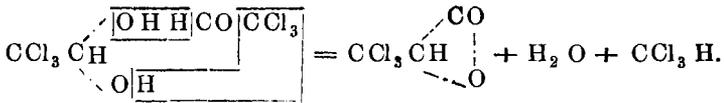
wäre fest gestellt.

Mit dieser meiner Auffassung stimmen denn auch alle bis jetzt bekannten Thatsachen überein. Dass ein Körper von der gegebenen Constitution beim Erhitzen mit Alkohol in Trichlormilchsäureäther und Chloralalkoholat leicht zerfallen kann, leuchtet ebenso ein, als dass er mit PCl_5 nicht ohne Weiteres in Reaction tritt. Auch das Auftreten der Dichloracrylsäure als Reductionsprodukt aus Chloralid erklärt sich aus jener Formel vollkommen. Hat doch Pinner²⁾ neulich nachgewiesen, dass Trichlormilchsäure, für sich reducirt, Monochloracrylsäure giebt. Hier wäre natürlich auch zunächst eine Spaltung des Äthylidenäthers durch Wasseraufnahme in Trichlormilchsäure und Chloral anzunehmen und nur weil andere Reducionsbedingungen vorliegen, bildet sich aus letzterer die zweifach gechlorte Säure im Maximum.

Was endlich die Entstehung des Trichlorlactids aus Chloralhydrat und rauchender Schwefelsäure betrifft, so lässt sich diese lediglich aus der wasserentziehenden (condensirenden) Wirkung der Säure bei gleichzeitigem Austritt von Chloroform auf folgende Weise ableiten:

¹⁾ Diese Berichte V, 212.

²⁾ Diese Berichte VII, 250.



Das Trichlorlactid im Entstehungszustand wird sich dann weiter mit Chloral verreinigen können, denn die grosse Fähigkeit des Chloral-anhydrids sich mit Säureanhydriden zu verbinden, ist ja schon lange bekannt.

Das Chloroform ferner wird bei der Reaction nicht als solches auftreten können. Wir wissen nämlich durch Armstrong¹⁾, dass SO_3 und Chloroform sich umsetzen nach der Gleichung



Das Auftreten von Kohlenoxyd bei der Chloralid darstellung ist daher durch die Natur der Reaction bedingt und warum Grabowsky (p. 1435) sich vergebens bemühte, dasselbe zu unterdrücken, liegt auf der Hand.

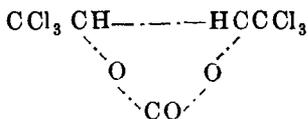
Vorläufig weist also Alles darauf hin, dass das Chloralid wirklich Trichlormilchsäure -- Trichloräthylidenäther ist und wir haben somit in der Bildung des Chloralids einen höchst interessanten und einfachen, aber sonst noch nicht beobachteten Fall der Aldehydcondensation.

Dass diese Condensation unmittelbar in der Weise erfolgt, wie das die vorstehende Gleichung ausdrückt, ist selbstverständlich nicht zu behaupten; voraussichtlich entstehen erst complicirtere Zwischenglieder. So hat uns Grabowsky ja Verbindungen von Schwefelsäure mit Chloral kennen gelehrt²⁾, welche beim Erhitzen zum Theil Chloralid geben. Die Bildung solcher Produkte wird natürlich dem Vorgang vorauslaufen, welcher hier von seinem äusseren Mechanismus entkleidet dargestellt ist.

Wenn mir die hier mitgetheilten, den beobachteten Thatsachen vollständig Rechnung tragenden Betrachtungen auch noch so einleuchtend und sicher zu sein scheinen, so würde ich dieselben ohne die letzterschienene Abhandlung von Grabowsky dennoch bis zur Beschaffung noch weiterer Beweise ihrer Richtigkeit zurückgehalten haben. Letztere möglichst bald beizubringen, werde ich jetzt nun um so mehr als meine Aufgabe betrachten, als meine Auffassung über die Natur und Bildungsweise des Chloralids derjenigen von Grabowsky ganz vollständig widerspricht, auch wenn man davon absieht, dass aus der von ihm gegebenen (auch an und für sich wohl wenig wahrscheinlichen) Formel

¹⁾ Diese Berichte III, 731.

²⁾ Diese Berichte VI, 226, 1070.



die hier mitgetheilten Beobachtungen in keiner Weise erklärt werden können.

In Gemeinschaft mit Hrn. Th. Heymer, welcher mich auch schon im Verlauf der hier veröffentlichten Untersuchung in der dankenswerthesten Weise unterstützt hat, bin ich beschäftigt, die Frage nach der Constitution des Chloralids zu möglichstem Abschluss zu bringen. Wir werden in erster Linie die Synthese des Chloralids und chloralidartiger Verbindungen durch directe Vereinigung von Lactiden mit Aldehyden versuchen und womöglich das schon von uns dargestellte Bromalid in den Kreis der Untersuchung ziehen. Auch eine nähere Untersuchung der als Bichloracrylsäure angesprochenen Verbindung bleibt vorbehalten.

457. C. Böttiger: Zersetzung des brenztraubensauren Bariums durch Kochen mit Wasser.

(Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 2. December.)

Im 13. Hefte der Berichte dieses Jahrganges beschrieb ich einen Versuch, welcher angestellt worden war, um das Verhalten des neutralen Bariumsalzes der Brenztraubensäure beim Kochen der wässrigen Lösung kennen zu lernen. Ich constatirte damals das Entweichen von Kohlensäure, ferner Abscheidung von kohlensaurem Barium, sowie die wahrscheinliche Bildung von Brenzweinsäure; doch standen mir nur so geringe Mengen Material zu Gebot, dass ich mir die weitere Ausarbeitung der Untersuchung vorbehielt. Dieses ist nunmehr geschehen und erlaube ich mir in Folgendem das Nähere mitzuthemen.

Kocht man eine neutrale Lösung von brenztraubensaurem Barium mit Wasser am Rückflusskühler, so bemerkt man das Entweichen eines Gases, CO^2 und eine Farbänderung der Flüssigkeit von farblos durch gelb bis braun. Nach sechsstündigem Kochen beobachtet man, dass sich die mit Lösung bedeckte Fläche des Kolbens mit einer dünnen Haut überzieht und im Kühlrohr ein weisser Anflug absetzt. Die Flüssigkeit reagirte schwach sauer und schwammen einige Krystallnadeln von Weinsäure darin. Das Kochen wurde noch 3 Tage fortgesetzt. Neben Vermehrung des Niederschlages konnte das ständige Entweichen von CO^2 wahrgenommen werden. Am Morgen des dritten Tages reagirte die Flüssigkeit stark sauer, am Morgen des vierten Tages (über Sonntag gestanden) jedoch wieder vollkommen neutral. Am vierten