

Mit Bestimmtheit ist im käuflichen Alizarin eine Verbindung des Methylantracens noch nicht nachgewiesen worden. Vielleicht ist die Purpuroxanthincarbonsäure von E. Schunk und H. Römer¹⁾ ein Derivat dieses Kohlenwasserstoffs.

Sollte es gelingen grössere Mengen von Methylanthracen aus dem Steinkohlentheer zu isoliren, so kann die Synthese des Emodins sowie die der Chrysophansäure nur eine Frage der Zeit sein.

276. A. Pinner: Ueber ein Hexylchloral.

Vorgetragen vom Verfasser in der Sitzung vom 14. Mai.

Vor fast zwei Jahren erwähnte ich in einer der chemischen Gesellschaft mitgetheilten Abhandlung „über einige bei der Darstellung von Crotonchloral erhaltene Nebenprodukte“ (Ber. VIII, 1321) eines hochsiedenden Oeles, welches man bei der Destillation des Robbutylchlorals mit Wasserdampf gegen Ende der Operation erhält. Dieses Oel zeigt seine Gegenwart schon dadurch an, dass die letzten Antheile des Destillats mit Wasser nicht mehr erstarren, und kann als Nachlauf der Butylchloralfabrikation betrachtet werden. Es stand mir damals leider eine zu geringe und zu sehr verunreinigte Menge zur Verfügung, um eine definitive Entscheidung über seine Zusammensetzung zuzulassen. Aus den Analysen der Substanz schien hervorzugehen, dass dem Oele die Formel $C_6 H_9 Cl_3 O$ zukomme, obwohl der Kohlenstoff um fast 2 pCt. zu hoch, das Chlor um 3 pCt. zu niedrig gefunden war. Es wurde jedoch vorläufig obige Formel acceptirt, weil durch Natronlange der Körper in ein bei 146° siedendes Oel von der Zusammensetzung $C_5 H_8 Cl_2$ zerfiel, das seinerseits zwei Atome Brom zu addiren vermochte.

Aus den bereits damals gefundenen Daten schien hervorzugehen, dass der fragliche Körper ein neues, drittes Chloral, und zwar der C_6 -Reihe angehörig, sei. Sein Geruch, sein dem Butylchloral analoges Zerfallen durch Alkalien unter CO und HCl-Abspaltung sprachen deutlich für diese Auffassung, allein die Aldehydnatur desselben konnte damals nicht erwiesen werden, weil es an Material zur Oxydation desselben zur Säure fehlte.

Durch die Güte der Leiter der Schering'schen Fabrik bin ich vor einiger Zeit in den Besitz einer etwas grösseren Menge dieses vom theoretischen Standpunkte aus nicht uninteressanten Oeles gelangt.

Hr. Dr. Kempf, Chemiker an obiger Fabrik, stellte mir ca. 1 Kg. eines öligen Nachlaufes zur Verfügung, aus welchem ich fast ein halbes Pfund eines zwischen $212 - 220^{\circ}$ siedenden Oeles heraus zu

¹⁾ Diese Berichte X, 172.

fractioniren vermochte, der übrige Theil siedete tiefer und bestand vornehmlich aus Butylchloral. Es wurde der zwischen 212—214° siedende Antheil analysirt, und folgende Zahlen gefunden: 0.2329 Gr. Substanz gaben 0.2952 Gr. CO₂ und 0.0895 Gr. H₂O.

	Gefunden.	Theorie.
C	34.57 pCt.	35.38 pCt.
H	4.27 -	4.42 -

Diese Zahlen entsprechen einer Verbindung C₆H₉Cl₃O. Aber auch nach häufigem Fractioniren war der Körper, wie obige Analyse zeigt, noch etwas mit Butylchloral verunreinigt.

Dieses Oel, dessen Geruch zwar augenblicklich an den des gewöhnlichen und des Butylchlorals erinnert, jedoch ganz eigenthümlich ist, verbindet sich nicht mehr mit Wasser zu einem festen Hydrat, ebenso wenig hat es gelingen wollen, es mit Blausäure zu einem Cyanhydrat umzuwandeln. Dagegen wird es durch starke Basen sofort in ameisensaures Salz, Chlorid und C₅H₈Cl₂ gespalten:



In Wasser unlöslich, mischt es sich mit Alkohol, Aether, Benzol. Es destillirt ohne jegliche Zersetzung. Der Siedepunkt scheint zwischen 212—214° zu liegen, wenigstens sammelten sich innerhalb dieses Temperaturintervalls etwas grössere Mengen an. Seine Wirkung auf den Organismus scheint nicht bedeutend zu sein, so blieb ca. 1 Gr. des Oels, gelöst in der vierfachen Menge verdünnten Weingeistes, einem mittelgrossen Kaninchen unter die Haut injicirt, ohne weitere Wirkung. Durch rauchende Salpetersäure oxydirt es sich.

Vermischt man einen Theil des Oels mit ca. 2 Theilen rauchender Salpetersäure und lässt die klare Mischung, um eine etwa beginnende plötzliche Reaction zu vermeiden, in kaltem Wasser 24 Stunden lang stehen, so scheidet sich meist am Boden des Gefässes ein dickes Oel ab, welches nach mehreren Tagen erstarrt, während ein grosser Theil der entstandenen Säure in Lösung verbleibt. Es ist nicht ratsam, die rauchende Salpetersäure von der in ihr noch gelösten Säure durch Destillation zu entfernen, weil schon bei etwa 130° die Säure zu zersetzen sich beginnt und braun wird. Besser ist es, das Oxydationsprodukt in die 6—8fache Menge Wasser zu giessen und das anageschiedene und am Boden sich ansammelnde Oel mehrere Tage unter dem Wasser zu lassen, nach welcher Zeit es gewöhnlich erstarrt. Man trennt die fest gewordene Masse vom Wasser, löst sie in einem Gemisch von Benzol und Petroleumäther und lässt auskrystallisiren. Auf diesem Wege lässt sich die Säure von der zugleich entstandenen Trichlorbuttersäure ziemlich gut trennen. Die Analyse bestätigte die von der Theorie erwartete Zusammensetzung C₆H₉Cl₃O₂.

- 1) 0.2278 Gr. Substanz gaben 0.2700 Gr. CO₂ und 0.0890 Gr. H₂O
- 2) 0.2761 - - - 0.3267 - CO₂ - 0.1119 - H₂O
- 3) 0.189 - - - 0.366 - Ag Cl.

	Versuch.		Theorie.
C	32.32 pCt.	32.27 pCt.	32.80 pCt.
H	4.34 -	4.50 -	4.10 -
Cl	47.90 -	-	48.50 -

Aus den Analysen ist ersichtlich, dass die Substanz noch nicht völlig rein war.

Diese, vorläufig als Trichlorcapronsäure zu bezeichnende Substanz, ist in Wasser so gut wie unlöslich, ausserordentlich leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, etwas schwerer löslich in Petroleumäther, so dass eine gesättigte Lösung der Säure in Benzol, auf Zusatz von Petroleumäther, den grössten Theil der Säure als feines Krystallpulver niederfallen lässt. Der Schmelzpunkt wurde bei 64° gefunden, wahrscheinlich liegt der der reinen Säure höher. Beim Erhitzen bräunt sie sich, so dass der Siedepunkt nicht bestimmt werden kann.

Interessant ist die Einwirkung reducirender Substanzen auf die Säure. Trägt man die geschmolzene und mit Wasser zusammengesüttelte Säure in unter Wasser befindliches, überschüssiges Zinkpulver, so verursacht jeder Tropfen heftiges Zischen. Wird, nachdem die Säure vollständig eingetragen ist, durch Zusatz von HCl eine langsame Wasserstoffentwicklung erzeugt, so bekleidet sich das Zink nach einigen Tagen mit langen, flachen Nadeln, welche die ganze Flüssigkeit durchsetzen. Das entstandene Reductionsprodukt wurde mit Aether ausgeschüttelt und der nach dem Verdunsten des Aethers erstarrte Rückstand aus Petroleumäther umkrystallisirt.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

- 1) 0.3030 Gr. Substanz gaben 0.7020 Gr. CO_2 und 0.2478 Gr. H_2O ,
 2) 0.2003 - - - 0.4598 - CO_2 - 0.1592 - H_2O .
 Die neue Verbindung hat demnach die Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$.

	Versuch.		Theorie.
C	63.19 pCt.	62.61 pCt.	63.16 pCt.
H	9.09 -	8.83 -	8.77 -

Diese, vorläufig als Hexylensäure zu bezeichnende Säure krystallisirt aus Aether in glänzend weissen, langen, flachen, biegsamen Nadeln, aus Petroleumäther in rautenförmigen, übereinander geschobenen Blättchen, schmilzt bei 39° , ist fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Weingeist, Aether, Benzol, Petroleumäther. Leider lässt die Ausbeute noch viel zu wünschen übrig, ich habe nur so geringe Mengen in Händen gehabt, dass ich den Siedepunkt nicht zu bestimmen vermochte.

Die Reduction der Trichlorcapronsäure findet daher in der Weise statt, dass zuerst dem Molekül zwei Chlor entzogen, und dann das dritte Cl durch H ausgetauscht wird. Wenn man sich erinnert, dass die Reduction der Trichlorbuttersäure (aus Butylchloral) durch Zinkstaub stets nur nach der Richtung hin erfolgt, dass dem Molekül zwei

Cl entzogen werden und Monochlorcrotonsäure gebildet wird, dass es dagegen nur äusserst schwierig und nur durch Natriumamalgam gelingt, die Monochlorcrotonsäure in Crotonsäure umzuwandeln, so ist die Leichtigkeit, mit welcher die Trichlorcapronsäure alle drei Cl verliert, sehr bemerkenswerth.

Ob die Hexylensäure mit einer der bekannten, gleichzusammengesetzten Säuren identisch ist, lässt sich vor der Hand noch nicht entscheiden. Von Säuren der Zusammensetzung $C_6H_{10}O_2$ sind meines Wissens drei beschrieben worden.

1) Die Hydrosorbinsäure von Barringer und Fittig durch Reduction der Sorbinsäure dargestellt. (s. Zeitschr. Chem. 1870, 425) Sie ist ein in Wasser wenig lösliches; schweissartig riechendes, bei 201° siedendes und bei -18° noch nicht erstarrendes Oel.

2) Die Pyroterebinsäure, zuerst von Rabourdin durch trockene Destillation der Terebinsäure dargestellt, ist nach allen bisherigen Untersuchungen ebenfalls flüssig, siedet bei 210° , löst sich in 25 Thln. Wasser und besitzt einen der Buttersäure ähnlichen Geruch.

3) Die Aethylcrotonsäure, von Frankland und Duppa durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf diäthoxalsaures Aethyl und Verseifen des so erhaltenen Aethers dargestellt (Ann. 136, 1), wird als eine in grossen, vierseitigen Prismen krystallisirende, eigenthümlich riechende, bei 39.5° schmelzende, schon bei gew. Temp. sublimirende Substanz beschrieben.

Zum Vergleich mit der von mir erhaltenen Säure käme nur die Aethylcrotonsäure in Betracht, und nur eine genaue Untersuchung beider Säuren könnte deren Identität oder Isomerie erweisen, zu einer solchen Untersuchung fehlt mir aber vorläufig das Material und ich kann daher heute nur die Vermuthung aussprechen, dass beide nur isomer seien. Sowohl der Umstand, dass die Aethylcrotonsäure nach einem Gemisch von Pyrogallussäure und Benzoësäure riechen soll, während die Hexylensäure einen äusserst schwachen fruchtartigen und wahrscheinlich ihr gar nicht eigenthümlichen Geruch besitzt, als auch dass die Aethylcrotonsäure in vierseitigen Prismen krystallisirt, während die Hexylensäure entweder lange, flache Nadeln (aus Aether) oder rautenförmige Plättchen (aus Petroleumäther) bildet, sprechen für Isomerie beider Säuren. Endlich soll die Aethylcrotonsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur sublimiren, was ich bei der Hexylensäure in keiner Weise beobachten konnte. Kleine Mengen, die wochenlang offen auf Uhrgläsern lagen, verminderten sich in keiner Weise. Doch muss die Frage noch offen bleiben.

Das Studium dieser Säure soll auch Aufschluss geben über die Constitution derselben und über die Möglichkeit der Bildung eines Hexylchlorals aus Aldehyd. Es wäre nämlich denkbar und nicht unwahrscheinlich, dass bei der Condensation des Aldehyds drei Mole-

küle desselben zusammenträten und einen Körper C_6H_8O bildeten, der zum Aldehyd sich verhielte wie Phoron zu Aceton, und dass dieses Condensationsprodukt HCl und $2Cl$ addirte, um $C_6H_9Cl_3O$ zu liefern, oder, was schliesslich zu demselben Resultate führen würde, dass Monochlorcrotonaldehyd mit noch einem Aldehydmolekül sich condensirte zu C_6H_7ClO , welches zwei HCl aufzunehmen im Stande wäre. Jedoch sind bis jetzt, wo der Chemismus der Butylchloralbildung noch nicht genügend geklärt ist, dergleichen Speculationen ohne sichere Grundlage.

Einige Versuche, die ich schon vor längerer Zeit gemacht habe, um die anfängliche Einwirkung des Chlors auf Aldehyd zu erforschen, haben nicht genügend Licht zu bringen vermocht. Ich leitete unter sehr starker Abkühlung, um jede Condensation soviel als möglich zu vermeiden, so lange Chlor in reinen Paraldehyd, bis ein Mol. Cl von einem Mol. Aldehyd absorbirt worden war. Das helle Reactionsprodukt hatte sich meist schon durch Ausscheidung von H_2O etwas getrübt, es löste sich nicht vollständig in Wasser und wurde entweder durch Waschen mit Wasser von dem grössten Theil der Salzsäure befreit und destillirt, oder direct der Destillation unterworfen. Die Verarbeitung des Produkts musste sofort unternommen werden, weil schon nach wenigen Tagen tiefe Bräunung und Verharzung eintrat. Aber auch durch die Destillation trat jedesmal beträchtliche Verharzung ein, so dass an eine anhaltende Fractionirung zur Gewinnung reiner Mittelprodukte nicht zu denken war. Es zeigte sich nämlich bei der Destillation, dass ein grosser Theil des Aldehyds noch unangegriffen geblieben war, kenntlich durch seinen Geruch und seinen niedrigen Siedepunkt, und dass ein anderer Theil zu weit gechlort worden war, sich also in Butylchloral verwandelt hatte. Nur die Mittelprodukte konnten Aufschluss über die Natur des Processes geben.

Es konnten nämlich 1) zwei Mol. Aldehyd sich zu Crotonaldehyd condensiren und dieser erst ein H durch Cl ersetzen und Monochlorcrotonaldehyd bilden, welcher seinerseits durch Addition von $2Cl$ sich in Butylchloral verwandelte. Die Erkennung selbst geringer Mengen von Crotonaldehyd ist ausserordentlich leicht durch den Geruch desselben. Die um 100° siedenden Antheile (Crotonaldehyd siedet bei 105°) zeigten diesen Geruch in keiner Weise, so dass diese Möglichkeit von vornherein ausgeschlossen war.

2) Es konnte zuerst Chloracetyl entstehen und dieses mit einem Mol. Aldehyd sich zu Monochlorcrotonaldehyd condensiren:



Es ist mir nicht gelungen, Chloracetyl unter den ersten Destillationsantheilen nachzuweisen, ebenso hatten Versuche zur directen Synthese des Chlorcrotonaldehyds aus Chloracetyl und Aldehyd negativen Erfolg.

3) Es konnte Monochloraldehyd entstehen und dieser mit einem Aldehyd zu Chlorcrotonaldehyd sich condensiren.



Der Monochloraldehyd musste in den zwischen 90—100° siedenden Antheilen enthalten sein, es wurde deshalb eine bei 95° übergegangene Portion analysirt und 35.5 pCt. C, 4.9 pCt. H und 38 pCt. Cl gefunden, während $\text{CH}_2\text{Cl} \dots \text{CHO}$ die Zahlen 30.6 pCt. C, 3.8 pCt. H und 45.2 pCt. Cl verlangt. Eine Chorbestimmung einer bei 115° destillirten Portion gab nur 36.8 pCt. Cl, so dass die Verunreinigung möglicher Weise in Paraldehyd bestand.

Auch Monochlorcrotonaldehyd, der bei 148° siedet, konnte nicht isolirt werden, weil bei dieser Temperatur der ganze Kolbeninhalt verharzt war. Dass aber die Bildung von Butylchloral die Entstehung von Monochlorcrotonaldehyd voraussetzt, habe ich bereits früher (Ber. VIII, 1561) nachgewiesen. Es haben demnach meine Versuche die Richtigkeit irgend einer der oben angeführten Gleichungen nicht mit Sicherheit entschieden. Für die Gleichung a, (Bildung aus Chloracetyl) würde vielleicht sprechen, wenn in der That die von Geuther durch Einwirkung von PCl_5 auf Acetessigäther etc. erhaltene Chlorcrotonsäure (von ihm Chlortetracrylsäure genannt, Jahresber. 1871, 575) identisch wäre mit der aus Trichlorbuttersäure durch Reduction erhaltenen Säure [vergl. hierüber Sarnow Ann. Chem. 164, 93]¹).

Schliesslich sei noch einer Substanz Erwähnung gethan, die im Rohbutylchloral vorhanden ist und zuweilen sogar in grösserer Menge sich bilden kann. Es ist dies eine angenehm riechende, bei 150° siedende Flüssigkeit von der Zusammensetzung $\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}_4$. Aus einem Nebenprodukt der Butylchloralfabrikation in der Schering'schen Farik erhielt ich einmal dieses Oel in bedeutender Menge, so dass seine Reinigung keine Schwierigkeiten bot und obige Zusammensetzung durch Analyse und Dampfdichtebestimmung constatirt werden konnte.

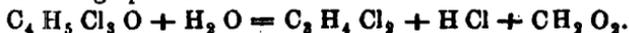
1) 0.3510 Gr. Substanz gaben 0.2602 Gr. CO_2 und 0.0834 Gr. H_2O .
2) 0.2308 - - - 0.7233 - Ag Cl.

	Versuch.	Theorie.
C	20.2 pCt.	19.8 pCt.
H	2.7 -	2.2 -
Cl	77.5 -	78.0 -

¹) Die Identität der durch Reduction aus Trichlorbuttersäure erhaltenen und der durch Oxydation aus Chlorcrotonaldehyd entstehenden Chlorcrotonensäuren habe ich auf indirectem Wege nachgewiesen. Durch Oxydation mittelst Salpetersäure wird nämlich der Chlorcrotonaldehyd vollständig in Oxalsäure verwandelt. Wenn man hingegen durch Brom zuerst den Chlorcrotonaldehyd in Chlorbibrombutylaldehyd überführt, diesen zur Säure oxydirt und dann durch Zink die beiden Bromatome wieder entfernt, so erhält man eine Monochlorcrotonensäure, die vollständig den Habitus der bekannten zeigt und bei 98° schmilzt.

Die Dampfdichtebestimmung ergab die Zahl 89, statt 91 ($H = 1$).

Die Entstehung dieses Allylentetrachlorids bei der Butylchloral darstellung ist leicht zu erklären. Es wird nämlich, wenn auch viel schwieriger wie durch Alkalien, das Butylchloral durch lang andauernde Wirkung starker Säuren in Allylendichlorid, Salzsäure und Ameisensäure gespalten:



Die Gelegenheit zum Zerfall in diese Stoffe ist bei der Chloral darstellung durch die lang dauernde Gegenwart stärkster Salzsäure bei höherer Temperatur gegeben. Das so entstandene Allylendichlorid nimmt aber begierig noch zwei Atome Chlor auf, um in das Tetrachlorid überzugehen. Da nun das Allylentetrachlorid die Zersetzung schon fertig gebildeten Butylchlorals voraussetzt, so liegt es im Interesse des Fabrikanten, die Chlorirung des Aldehyds so lange als möglich bei gewöhnlicher Temperatur auszuführen und möglichst kurze Zeit nur zu erwärmen.

Berlin, Laboratorium der Kgl. Thierarszneischule.

277. A. Pinner u. Fr. Fuchs: Zur Kenntniss des Chlorals.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 14. Mai von Hrn. Pinner.)

In den folgenden Zeilen erlauben wir uns, der Gesellschaft die Resultate einer Untersuchung mitzuthemen, welche durch den Weggang des Einen von uns nicht völlig zum Abschluss gelangt ist, jedoch weiter geführt wird und demnächst in den nicht vollendeten Theilen ergänzt werden soll. Die Untersuchung wurde in der Absicht begonnen, das Chlor des Chlorals durch andere Atomgruppen auszutauschen, weshalb wir vorerst nach Derivaten suchten, welche dem Angriff chemischer Agentien besseren Widerstand entgegenzusetzen vermochten, als das Chloral selbst. Wenn nun auch die Reactionen meist anders als wir erwarten konnten verliefen, sind doch die Resultate, welche wir erhalten haben, interessant genug, um ihre Mittheilung in der jetzigen Form zu rechtfertigen.

Wir gingen zunächst von dem von dem Einen von uns in Gemeinschaft mit Hrn. Bischoff ¹⁾ dargestellten Chloralcyanhydrat aus. Diese Verbindung, welche ausserordentlich leicht erhalten wird, wenn man Chloralhydrat mit der aus einer ungefähr gleichen Gewichtsmenge Blutlaugensalz erhaltlichen Blausäure mischt, die Mischung über Nacht stehen lässt, und dann die überschüssige Blausäure und das Wasser auf dem Dampfbade entfernt, zersetzt sich nicht, wie damals angegeben worden ist, beim Erhitzen über den Schmelzpunkt

¹⁾ Diese Berichte. V, 118.