

Verbindungen, die zur quantitativen Bestimmung untauglich waren. Er verwandte später an Stelle von Chlorhydrat chloresaures Kali und Salzsäure. Unter den Produkten der Reaktionsmasse fand sich ein Körper, welcher der Formel $C_6HCl_3O_2$ entsprach, und welcher mit Jodwasserstoffsäure behandelt eine krystallinische Verbindung gab. Die Zusammensetzung dieser neuen Verbindung festzustellen, ist Stenhouse nicht gelungen, doch glaubt er, dass dieselbe $C_6H_3Cl_3O_2$ sei.

Dies sind die einzigen Angaben, welche ich über gechlorte Resorcine habe finden können; es existirten also nur das mit Sicherheit bekannte Pentachlorresorcin und das nicht festgestellte Trichlorresorcin. Ich hielt daher fernere Versuche, Chlorsubstitutionsprodukte des Resorcins darzustellen für nicht werthlos.

Schon im Jahre 1866 hat Dubois¹⁾ gezeigt, dass Phenol mit Sulfurylchlorid in Monochlorphenol, Chlorwasserstoff und Schwefelsäureanhydrid zerfällt. Ich glaubte, dass sich das Oxyphenol dem Phenol analog verhalten und beim Behandeln von Resorcin mit Sulfurylchlorid Chlor in den Benzolkern eintreten müsste. In der That gelang es mir auf diesem Wege einen Körper darzustellen, welcher der Formel $C_6H_4Cl_2O_2$ vollständig entsprach.

Dieser Körper war in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich und schmolz bei ungefähr 100^0 zu einer wasserhellen Flüssigkeit, die sich bei höherer Temperatur unersetzt destilliren liess.

Die Analyse des Körpers ergab 40.00 pCt. C, 2.55 pCt. H, 39.46 pCt. Cl; die Formel $C_6H_4Cl_2O_2$ verlangt 40.22 pCt. C, 2.23 pCt. H, 39.66 pCt. Cl.

Ich hoffe in nächster Zeit nähere Angaben über Darstellung und Eigenschaften dieses Körpers mittheilen zu können und werde bemüht sein besonders sein Verhalten gegen schmelzendes Kali, gegen Phtalsäure und Schwefelsäure zu studiren und ebenso Sulfurylchlorid auch auf Homologe des Resorcins zum Zwecke der Chlorirung einwirken zu lassen.

Leipzig, am 2. August 1877.

Physik. chem. Laboratorium d. Universität.

391. O. Wallach: Weitere Beiträge zur Kenntniss des Chlorals.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 6. August.)

Die eigenthümliche vor einigen Jahren von mir beobachtete²⁾ Wechselwirkung, welche zwischen Cyankalium und Chloral stattfindet, hat mir Veranlassung gegeben, das Verhalten dieses Aldehyds und

¹⁾ Jahresbericht 1866, 283.

²⁾ Ann. der Chem. 173, 288.

einiger seiner Derivate nach mehreren Richtungen zu studiren, namentlich um zu erforschen, ob und wie weit mit anderen Reagentien entsprechende Umsetzungen sich verwirklichen liessen. Wenn seit jener ersten ausführlichen Publication auch eine geraume Zeit verstrichen ist, so zeigen doch spätere kleinere Mittheilungen, dass ich diese Arbeiten nie aus den Augen verloren habe. Versuche nach einschlagenden Richtungen sind vielmehr wiederholt von mir angestellt und nur nicht veröffentlicht worden, weil sie noch vervollständigt werden sollten. Die kürzlich erschienene Mittheilung von Pinner und Fuchs ¹⁾, die interessante Beiträge zur Lösung der Aufgabe enthält, welche mich seit lange beschäftigt, veranlasst mich aber heut doch einige noch nicht ganz abgerundete Versuche mitzuthemen, welche ich gemeinschaftlich mit Hrn. Julius Busch unternommen habe und welche wohl geeignet sind, meine ersten Mittheilungen über Wechselerzetzungen des Chlorals zu ergänzen.

Wie ich früher ²⁾ schon mitgetheilt habe, wirkt Ferrocyankalium beim Erwärmen auf Chloralhydrat ein. Um die dabei statthabende Umsetzung zu studiren, wurden folgende Versuchsbedingungen eingehalten.

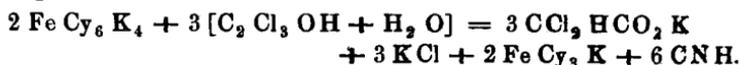
84 Gr. Ferrocyankalium wurden in 250 Cc. Wasser gelöst, 50 Gr. Chloralhydrat hinzugefügt und die Lösung am aufsteigenden Kühler gekocht. Es scheidet sich bald ein grünliches Pulver ab, dessen Menge sich nach ein bis zweistündigem Kochen sehr vermehrt und starkes Stossen der Flüssigkeit veranlasst. Es wurde nun filtrirt und der Niederschlag mit 200 Cc. kochendem Wasser nachgewaschen, dann aber das Filtrat so lange weiter gekocht (nöthigenfalls nach nochmaligem Filtriren), bis die Reaction auf Blutlaugensalz so gut wie vollständig verschwunden war. Während der ganzen Dauer der Einwirkung entweicht Blausäure. Als Endprodukt der Reaction findet sich neben dem grünlich blauen Pulver ($\text{Fe Cy}_3 \text{K}$), dessen Menge bei zwei quantitativ durchgeführten Versuchen 34 und 35 Gr. betrug, Chlorkalium und dichloressigsäures Kalium vor. Letzteres wird in grosser Menge gewonnen, wenn man die Flüssigkeit zur Trockne dampft und mittelst Alkohol das organische Salz vom Chlorkalium trennt. Um dieselbe Reaction zur Darstellung von Dichloressigäther nutzbar zu machen, wurde das Chlorkalium und dichloressigsäures Kalium enthaltende Filtrat ganz zur Trockne gedampft, der trockne, etwa 77 Gr. wiegende Rückstand in 150 Cc. Alkohol fein vertheilt und nun 50 Cc. concentrirte Schwefelsäure zu dem Gemenge hinzugefügt. Nach dem Erkalten wurde mit Wasserdämpfen destillirt. Es wurden bei dem einen Versuch 30 Gr., bei dem anderen 29 Gr. Dichloressigäther erhalten.

¹⁾ Diese Berichte X, 1058.

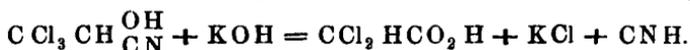
²⁾ Ebendasselbst VIII, 1328.

Der so bereitete Aether hat vor dem aus Chloral und Cyankalium gewonnenen neben dem Vorzug der Billigkeit den grosser Reinheit.

Die Reaction selbst beweist, dass auch complicirtere Cyanide Chloral in derselben Weise umsetzen, wie es das Cyankalium thut. Die Umsetzung selbst aber muss im Wesentlichen nach folgender Gleichung verlaufen sein:



Ein noch viel einfacherer Weg zur Bereitung von Dichloressigsäther aus Chloral wurde weiter durch folgende Ueberlegung gefunden. Das Chloralcyanhydrat soll sich den vorliegenden Angaben gemäss mit Alkalien in Chloral und Cyanmetall spalten. Dass als Endprodukte dieser Spaltung Chloral (beziehungsweise Chloroform und Ameisensäure) und Cyanalkalien auftreten sollten, ist aber nicht denkbar, denn Cyanalkalien setzen Lösungen des Chlorals sofort unter den früher erörterten Erscheinungen in Dichloressigsäure um: Durch Einwirkung von freiem Alkali auf Chloralcyanhydrat unter richtigen Bedingungen muss man also nicht die Spaltungsprodukte Chloral und Cyankalium, sondern Derivate der Dichloressigsäure erhalten nach der Gleichung:



Der Versuch bestätigte diese Voraussetzung vollkommen.

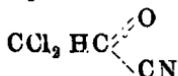
Zu einer Lösung von 50 Gr. des so leicht darstellbaren Chloralcyanhydrats in absolutem Alkohol wurde langsam eine möglichst concentrirte Lösung von 16 Gr. (also 1 Mol.) Kalihydrat hinzugefügt. Die heftige Reaction vollzieht sich unter Blausäure-Entwicklung und massenhafter Ausscheidung von Chlorkalium. Zu dem erkalteten Produkt wurde Wasser hinzugefügt. Es schied sich ein 27 Gr. betragendes Oel aus, das sich als reiner Dichloressigsäther erwies. Die wässrige Lösung reagirte sauer. Nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade entzog Alkohol der getrockneten Masse noch eine beträchtliche Quantität Kaliumdichloracetat, welches auch in den Aether umgewandelt wurde.

Theoretisch sehr interessant ist es, dass zu der Umsetzung des Chloralcyanhydrats in Dichloressigsäure nicht einmal Alkalien erforderlich sind. Schliesst man das Cyanhydrat mit Alkohol in Röhren ein und erhitzt einige Stunden auf 180° oder mehrere Tage auf 100°, so zeigen sich die Röhren nach dem Erkalten mit einer Krystallisation von Salmiak angefüllt. Die darüber stehende stark blausäurehaltige Flüssigkeit wurde abgossen und mit Wasserdämpfen destillirt; es ging ein bewegliches, zwischen 150—160° siedendes Oel über, welches alle Reactionen des Dichloressigsäthers zeigte.

Diese neuen Thatsachen, welche weiter verfolgt werden, zeigen, dass Hr. Pinner wohl nicht ganz im Recht ist, wenn er in der Umsetzung des Chlorals mit Cyankalium „sehr verwickelte Verhältnisse“ sucht, „welche durch die früher von mir gegebenen theoretischen Auseinandersetzungen kaum aufgeheilt seien“. Ich habe früher angenommen und dann bewiesen ¹⁾, dass bei der Umsetzung zwischen Cyankalium und Chloral die Gegenwart des Wassers eine wesentliche Rolle spielt. Ich habe behauptet, dass der Sauerstoff des Wassers als Oxydationsmittel wirke, während gleichzeitig der Wasserstoff desselben Wassermoleküls die Reduction des Trichlorprodukts in ein Dichlorprodukt vollziehe, habe mithin in nicht misszuverstehender Weise dem Wasser dieselbe Rolle zugeschrieben, welche Erlenmeyer ²⁾ neuerdings bei anderen Reactionen für dasselbe in Anspruch nimmt und bis diese Anschauung direct widerlegt und an ihre Stelle eine bessere untergeschoben wird, dürfte es nicht geeignet sein, dieselbe zu verlassen. Dass für den in Rede stehenden Vorgang auch andere Erklärungen als die von mir bevorzugten möglich sind, ist mir allerdings von vornherein nicht entgangen. So könnte man annehmen, bei der Einwirkung von Cyankalium auf Chloral werde zunächst Salzsäure in folgender Weise herausgeschnitten



Die freiwerdende Salzsäure könnte nun aus dem Cyankalium Blausäure frei machen und diese sich sofort an die vorübergehend entstandene Verbindung $\text{CCl}_2\text{C}::\text{O}$ addiren, um



zu bilden, d. h. Dichloracetylcyanid, welches letztere nun mit Wasser unter CNH-Abspaltung Dichloressigsäure geben würde. Diese für den ersten Augenblick bestehende Anschauung scheint mir aber nicht zulässig zu sein. Wenn nämlich Cyankalium aus Chloral leicht Salzsäure abspaltet, so sollte man erwarten, dass auch zwischen trockenem Cyankalium und wasserfreiem Chloral eine heftige Reaction eintrete. Ich habe aber gezeigt, dass dem nicht so ist und auch die Zersetzung, welche Chloral durch ätzende Alkalien erleidet, stimmt mit der Anschauung nicht, dass das Chloral zu intramolekularer Salzsäure-Abspaltung neigt.

Wenn man nun aber auch die Wasserzersetzung zur Erklärung unserer Reaction zu Hülfe nimmt, so ist es immer noch die Frage, durch welchen Mechanismus eben diese Zerlegung des Wassers eingeleitet wird. Dass Alkalien ohne Einfluss auf denselben sind, zeigen die oben angeführten Versuche mit Alkohol und Chloralcyan-

¹⁾ Ann. der Chem. 178, 294.

²⁾ Diese Berichte X, 634.

hydrat. Ob Blausäure dafür unentbehrlich ist, werden weitere Experimente zeigen ¹⁾. Dass eben über diese Fragen noch ein besseres Licht zu verbreiten ist, darin bin ich mit Hrn. Pinner vollkommen einverstanden und werde mich auch meinerseits, wie bisher, weiter bemühen, neues experimentelles Material zur Erreichung dieses Zweckes beizubringen.

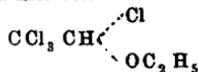
Gar nicht übereinstimmen kann ich aber mit Hrn. Pinner darin, dass „die Entstehung von Monochlorcrotonsäureäther aus Butylchloral und Cyankalium, ebenso wie die des Monochloracetanilids aus Chloralcyanid und Anilin durch meine theoretische Auffassung“ (also gleichzeitige reducirende und oxydirende Wirkung des Wassers) „nicht zu erklären sei“.

Das erstere war, so lange man das Butylchloral als Crotonchloral ansah, richtig und ich habe mich seiner Zeit auch in diesem Sinne ausgesprochen (Ann. 173, 302). Seitdem jener Irrthum beseitigt ist, stellt sich aber die Reaction zwischen Cyankalium und Butylchloral derjenigen mit dem gewöhnlichen Chloral vollkommen analog zur Seite. Augenscheinlich werden nämlich in diesem Fall nicht gleichzeitig 2 Atome Chlor durch Wasserstoff ersetzt, sondern erst eines, indem sich Dichlorbuttersäure bildet nach dem Vorgang:

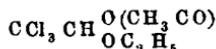


Diese Dichlorbuttersäure ist aber so unbeständig, dass sie sofort Salzsäure abspaltet und sich in Monochlorcrotonsäure verwandelt. Um die Richtigkeit dieser Annahme zu erweisen, war die neu aufgefundenene Reaction zwischen Chloral und Ferrocyankalium geeignet. Bei dieser bildet sich bichloressigsaures Salz und müsste sich normaler Weise bei Anwendung von Butylchloral bichlorbuttersaures Salz bilden. Hier würde aber die Reaction nicht stehen bleiben, sondern unter HCl-Abspaltung monochlorcrotonsäures Kalium entstehen. Die frei werdende Salzsäure muss dann aber weiter eine erhebliche Menge des

¹⁾ Um den Einfluss der Cyanwasserstoffsäure auf die Reaction kennen zu lernen, habe ich zwei Verbindungen in den Kreis der Untersuchung gezogen, nämlich den von Henry dargestellten Tetrachloräther



und den von V. Meyer durch Einwirkung von Chloracetyl auf Chloralalkohol dargestellt Aether



Auf Cyankalium reagiren beide Körper träge. Giesst man aber in eine alkoholische Lösung von Tetrachloräther alkoholisches Kali, so findet unter Abscheidung von Chloralkalium eine stürmische Reaction statt. Wasser fällt aus der Flüssigkeit ein in seiner Hauptmenge zwischen 160—170° siedendes Oel, welches unter Wasser befindlich, heftig Brom absorbt. Dieses Bromprodukt kann mit verdünnten Alkalien gewaschen werden und stellt dann ein farbloses Oel dar, welches sich beim Destilliren unter Bromabspaltung zersetzt.

letzteren Salzes zersetzen und bei der Reaction muss viel freie Monochlorcrotonsäure auftreten.

Dem ist vollständig so. 29 Gr. Butylchloral wurden mit 42 Gr. Ferrocyankalium und 500 Cc. Wasser gekocht. Die auftretenden Erscheinungen sind dieselben wie beim gewöhnlichen Chloral und der Versuch wurde in entsprechender Weise zu Ende geführt. Nach beendeter Reaction reagirte die filtrirte Flüssigkeit sehr sauer und Aether entzog derselben nahezu 8 Gr. fast reiner Monochlorcrotonsäure, welche durch ihren Schmelzpunkt und den Siedepunkt des aus ihr dargestellten Aethers identificirt wurde. Die eingedampfte wässrige Flüssigkeit enthielt noch viel monochlorcrotonsäures Kalium. Der erhaltene Rückstand wurde wieder mit wenig Wasser aufgenommen, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Es wurde dabei noch soviel krystallisirte Monochlorcrotonsäure erhalten, dass dies Verfahren — Zersetzung von Butylchloral mit Ferrocyankalium in wässriger Lösung — als zweckmässig zur directen Darstellung jener Säure aus Butylchloral empfohlen werden kann. Das Verfahren wäre zu dem Zweck natürlich dadurch zu vereinfachen, dass man das filtrirte Reactionsprodukt sofort mit einem Ueberschuss von Schwefelsäure versetzte und dann mit Aether ausschüttelte.

Aus dem Versuch selbst folgt, dass die Bildung von Monochlorcrotonsäure statt Dichlorbuttersäure bei allen einschlagenden Reactionen theoretisch nicht anders zu erklären ist als die Bildung von Dichloressigsäure aus Trichloraldehyd.

Schwieriger ist es sich Rechenschaft über die Bildung des von Hrn. Pinner beobachteten Monochloracetanilids aus Chloralacetylcyanid und essigsäurem Anilin zu geben, wo normaler Weise Dichloracetanilid entstehen sollte. Wenn der von Pinner erhaltene Körper wirklich Monochloracetanilid ist ¹⁾ und glatt, wie sonst die Dichlorderivate, aus der Chloralverbindung entsteht, so müsste — die Richtigkeit meiner oben entwickelten Anschauung vorausgesetzt — angenommen werden, dass hier ein zweites Molekül Wasser bei der Umsetzung thätig ist und während der Wasserstoff desselben das Dichloracetanilid reducirt, müsste sich gleichzeitig ein Oxydationsprocess abspielen, dessen Produkte dann unschwer zu fassen sein dürften. Dass ein derartiger Vorgang überhaupt möglich ist, machen die interessanten Versuche von Claus (diese Berichte VIII, 103) durchaus wahrscheinlich.

¹⁾ Die Angaben Hrn. Pinner's lassen die Vermuthung aufkommen, man habe es mit einem innigen Gemenge von Dichloracetanilid und Acetanilid zu thun, welches letztere ja fast nothwendig auch bei jener Reaction auftreten muss. Der sehr abweichende Schmelzpunkt und der schwankende Chlorgehalt der Analysen machen es jedenfalls erforderlich, diese Möglichkeit in Betracht zu ziehen.