

nillin und ganz beträchtliche Mengen Coniferin zu erhalten, und stimmen diese in allen chemischen und physikalischen Eigenschaften mit den schon oft ausführlich beschriebenen gleichen Substanzen anderer Herkunft, auf das Vollkommenste überein. Insbesondere fällt auch die Rotation des Coniferins, die bei einem procentischen Gehalte von 0.5518, bei 20° , zu $\alpha_D = -67^{\circ}$ befunden wurde, fast vollständig mit der von Landolt bestimmten Zahl zusammen. — Es ist hieraus neuerdings ersichtlich, dass, wie schon Singer bemerkte, die Verbreitung von Coniferin und Vanillin im Pflanzenreiche eine weit allgemeinere ist, als man meist annimmt.

658. Karl Seubert: Ueber die Einwirkung von Kaliumchlorat auf Chloralhydrat.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium zu Tübingen.]

(Eingegangen am 15. December.)

Die von E. Dervin¹⁾ beobachtete Einwirkung des Kaliumchlorates auf Phosphortrichlorid, durch welche Phosphoroxychlorid in grosser Reinheit und fast quantitativer Ausbeute erhalten wird, legte den Gedanken nahe, die Darstellung der Trichloressigsäure aus Chloralhydrat auf entsprechende Weise zu versuchen. Es sind im Laufe der Zeit die verschiedensten Oxydationsmittel in ihrer Wirkung auf Chloral oder Chloralhydrat zu dem gedachten Zwecke in Anwendung gekommen²⁾, von denen die Salpetersäure in Bezug auf Reinheit und Menge der gewonnenen Trichloressigsäure zweifellos den Vorzug verdient. Für das Kaliumchlorat war die Einwirkung nach der Gleichung: $3 \text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH})_2 + \text{KClO}_3 = 3 \text{CCl}_3 \cdot \text{COOH} + 3 \text{H}_2\text{O} + \text{KCl}$ zu erwarten. Die Trichloressigsäure konnte dann einen Theil des Kaliumchlorides unter Bildung ihres sauren Kaliumsalzes zersetzen.

Für einen vorläufigen Versuch wurden $\frac{3}{10}$ Gramm-Molekel oder 49.5 g krystallisirtes Chloralhydrat mit $\frac{1}{10}$ Gramm-Molekel oder 12.23 g Kaliumchlorat fein zerrieben und im Kölbchen auf dem Wasserbade erhitzt. Sobald das Chloralhydrat schmolz, begann die Einwirkung

¹⁾ Compt. rend. 97, 576.

²⁾ Vergl. Kolbe, Ann. Chem. Pharm. 54, 183; A. Clermont, Compt. rend. 73, 501; 74, 943; 76, 774; 81, 1270; Ann. [chim. phys. [6] 6, 135; Judson, diese Berichte III, 782; S. Cotton, Bull. soc. chim. 43, 420.

unter lebhafter Gasentwicklung. Die im Kölbchen zurückbleibende Reaktionsmasse wurde mit wenig Wasser verdünnt und diese Lösung, in welcher sich einige Tropfen Chloroform abgeschieden hatten, der Verdunstung überlassen. Nach längerer Zeit hatten sich 14 g wohl ausgebildete, oktaëdrische Krystalle abgeschieden, welche der Analyse unterworfen wurden.

1.4990 g lieferten, mit Schwefelsäure im Platintiegel abgedampft, 0.3485 g K_2SO_4 , entsprechend 0.15648 g K_2 oder 10.44 pCt. K_2 . Das aus der Wechselwirkung von Trichloressigsäure und Chlorkalium zu erwartende saure Kaliumtrichloracetat, $C_2Cl_3O_2K \cdot C_2Cl_3O_2H$, enthält 10.72 pCt. K_2 .

Nachdem der Vorversuch den Verlauf der Einwirkung in der vermutheten Weise bestätigt hatte, wurde 1 Gramm-Molekel Chloralhydrat = 165.0 g, mit $\frac{1}{3}$ Gramm-Molekel Kaliumchlorat = 37.43 g, im Porzellanmörser fein zerrieben, dann in einen mit langem Glasrohr als Rückflusskühler versehenen Kolben gebracht und dieser der vollen Bestrahlung durch die Julisonne ausgesetzt. Nach kurzer Zeit fing die erst trockene Mischung zu schmelzen an und erwärmte sich nach Verlauf einer Stunde so stark, dass eine Destillation des Chlorals in das Kühlrohr eintrat und der Kolben durch Einstellen in Wasser gekühlt werden musste. In der schliesslich flüssig gewordenen Masse entwickelten sich kleine Gasblasen, während erhebliche Mengen von Phosgen und Chlor entwichen. Nach vier Tagen hatte sich in der nun gelbgrünen und dünnflüssigen Lösung ein körniger Niederschlag abgesetzt. Zur vollständigeren Abscheidung desselben wurde der Kolben zwei Tage auf Eis gestellt und sodann die Lösung durch Absaugen von den Krystallen getrennt. Letztere lösten sich in Wasser leicht zu einer stark sauern Lösung, welche mit Silbernitrat eine reichliche Fällung von Chlorsilber lieferte.

Die Analyse ergab:

1. Chlorbestimmung. 0.8490 g Substanz lieferten 0.2480 g Chlorsilber, entsprechend 0.0613 g Chlor.

2. Kaliumbestimmung. Aus 1.5540 g Substanz wurden erhalten 0.6395 g Kaliumsulfat, entsprechend 0.2871 g oder 18.48 pCt. Kalium.

Das gefundene Chlor entspricht 0.1290 g Chlorkalium in 0.8490 g Substanz oder 15.20 pCt. Bringt man den Kaliumgehalt derselben mit 7.97 pCt. von dem in 2 gefundenen in Abzug, so erhält man 18.48—7.97 = 10.51 pCt. Kalium, welche auf die übrigen 84.8 pCt. des Salzgemisches entfallen; es enthalten diese somit 12.4 pCt. Kalium. Da für das saure Kaliumtrichloracetat sich nur 10.72 pCt. Kalium berechnen, so war wohl noch etwas unzersetztes Kaliumchlorat zugegen.

Beim Behandeln des Salzgemenges mit absolutem Alkohol hinterblieben von 80 g etwa 12 g Chlorkalium, während aus der alkoholischen Lösung durch Eindampfen nach vorherigem Zusatz von Wasser das saure Kaliumtrichloracetat in grosser Reinheit erhalten wurde¹⁾.

Eine Wiederholung des Versuches hatte sehr nahe das gleiche Ergebniss: 87 g Salzmasse mit 10 g Chlorkalium.

Die saure Lösung lieferte beim vorsichtigen Versetzen mit Kaliumcarbonat im letzteren Versuche noch 33 g des sauren Trichloracetates. Beim Erhitzen des Restes im Siedekölbchen ging zunächst wässrige Salzsäure, schliesslich wenig Trichloressigsäure über.

Die von der Krystallmasse abgesaugte Lösung trübte sich beim Verdünnen mit Wasser milchig und schied nach einiger Zeit eine geringe Menge (etwa 0.3 g) eines weissen Körpers in Flocken ab, welche auf einem Filterchen gesammelt und mit kaltem Wasser gewaschen wurden. Der an Kampher und Terpentinöl erinnernde Geruch deutete auf Perchloräthan, C_2Cl_6 , dessen Entstehung unter analogen Verhältnissen ja schon mehrfach beobachtet ist. Die Bestimmung des Schmelzpunktes²⁾ bestätigte diese Vermuthung: die Substanz schmolz unter beginnender Sublimation im offenen Röhrchen bei 182.5° , im zugeschmolzenen bei 183° (uncorr.), scharf übereinstimmend mit einem der hiesigen Sammlung entnommenen Präparate von Perchloräthan.

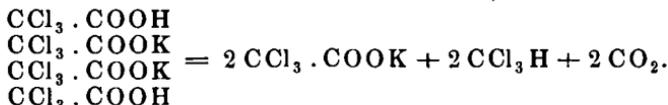
Wenn auch die Reaction zwischen Chloralhydrat und Kaliumchlorat zum grössern Theile in der zu erwartenden Weise verläuft, so bilden sich doch, selbst bei sorgfältiger Ueberwachung der Oxydation, Zersetzungsproducte, deren Entstehung erhebliche Verluste bedingt. Von 203 g der Mischung beider Körper waren nach beendigter Reaction nur noch 151 g im Kolben vorhanden, was einem Gewichtsverluste von 27.4 pCt. entspricht. Unter den entweichenden Producten kommen Chlor, Phosgen, Kohlensäure und Chloroform wohl am meisten in Betracht. Es sind diese nebst Kohlenoxyd und Sauerstoff auch bei der Einwirkung anderer Oxydationsmittel (wie Quecksilberoxyd, übermangansaures und mangansaures Kalium, Chromsäure) auf Chloralhydrat unter den Zersetzungsproducten beobachtet worden³⁾. Mit dem Auftreten von Carbonat neben Chloroform bei der Spaltung des sauren Kaliumsalzes, auf welche in der nächsten Abhandlung näher eingegangen

¹⁾ Vergl. die Analysen in der folgenden Abhandlung. Die höchste erzielte Ausbeute dürfte, auf das saure Kaliumsalz berechnet, etwa 120 g aus 165 g Chloralhydrat betragen haben.

²⁾ Eine Chlorbestimmung nach Carius misslang, da selbst nach zwölfstündigem Erhitzen auf $150-200^{\circ}$ noch ein grosser Theil der Substanz unzersetzt geblieben war; statt 89.86 pCt. Chlor wurden nur 54.64 pCt. erhalten.

³⁾ Vergl. S. Cotton, Bull. soc. chim. 43, 420.

wird, hängt es zusammen, dass bei stürmischer Oxydation neben dem sauren auch viel neutrales Trichloracetat entsteht, nach der Gleichung:



Hat die Reaction in Bezug auf die Grösse der Ausbeute die gegebenen Erwartungen auch nicht erfüllt, so kann sie gleichwohl zur directen Darstellung kleinerer Mengen des gut krystallisirenden sauren Kaliumtrichloracetates Verwendung finden.

Tübingen, im December 1885.

654. Karl Seubert: Ueber die Zersetzung der Trichloressigsäure und ihrer Kaliumsalze durch Wasser.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium zu Tübingen.]

(Eingegangen am 15. December.)

Gelegentlich der Darstellung des sauren Kaliumtrichloracetates aus Chloralhydrat und Kaliumchlorat (vergl. vorstehende Abhandlung) beobachtete ich beim Auflösen des erstgenannten Salzes in warmem Wasser stets eine leichte Trübung und beim Aufgiessen der warmen Lösung auf ein Filter ein reichliches Aufperlen von Gasbläschen. Auffallender war die Erscheinung, als solche Lösungen zum Zwecke von Löslichkeitsbestimmungen zur Trockne verdampft wurden; in der Flüssigkeit schieden sich Tropfen von Chloroform ab und die erst saure Reaction des Salzes war im Rückstande in die alkalische umgeschlagen, während Aufbrausen beim Uebergiessen mit verdünnter Essigsäure die stattgehabte Bildung von Carbonat anzeigte.

Zur nähern Kenntniss dieser offenbar dem Einflusse des Wassers zuzuschreibenden Zersetzung wurden nachstehende Versuche ausgeführt und damit zugleich Löslichkeitsbestimmungen der beiden Kaliumsalze der Trichloressigsäure verbunden.

1. Saures Kaliumtrichloracetat¹⁾, $(\text{C}_2\text{Cl}_3\text{O}_2)_2\text{KH}$.

Kaliumbestimmung:

I. 1.6325 g Substanz gaben 0.3945 g K_2SO_4 , entsprechend 0.17713 g oder 10.85 pCt. K_2 .

II. 1.9695 g Substanz gaben 0.4760 g K_2SO_4 , entsprechend 0.21372 g oder 10.85 pCt. K_2 .

¹⁾ A. Clermont, Compt. rend 74, 943. Dasselbst in Folge eines Druckfehlers die Formel: $\text{KO} \cdot \text{C}_4\text{Cl}_3$; $\text{HO} \cdot \text{C}_4\text{Cl}_3\text{O}_3$.