

250. Robert Schiff: Ueber einen eigenthümlichen Fall von Isomerie.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 23. Mai.)

Die Angaben bezüglich der Schmelzpunkte der Additionsproducte von Butylchloral mit Amiden waren bisher einander sehr widersprechend in der Literatur verzeichnet. Durch die hier folgenden Beobachtungen werden jene Widersprüche aufgeklärt.

Bei der Vereinigung von Butylchloral mit Amiden entstehen stets zwei isomere Verbindungen, von welchen ich bisher nachstehende untersucht und analysirt habe.

	Schmelzpunkte	
	α .	β .
Butylchloral-Acetamid . . .	158°	170°
» » -Benzamid . . .	132°	146°
» » -Formamid . . .	125°	132°

Die Acetamid-Verbindung erhält man leicht durch Zusammenschmelzen von Butylchloralhydrat mit Acetamid. Dieselbe lässt sich unschwer in ihre beiden isomeren Bestandtheile spalten, indem die β -Verbindung selbst in siedendem Weingeist sehr wenig löslich ist, während sich die α -Verbindung schon in einem Gemische gleicher Volume Wasser und Weingeist in der Wärme leicht auflöst.

Die Analyse ergab:

	Schmelzpunkt 158° C.	170° C.	
C	30.94	31.12	30.80 pCt.
H	4.30	4.39	4.41 »
Cl	45.37	45.52	— »

Berechnet für $C_6H_{10}Cl_3NO_2$

C	30.70 pCt.
H	4.35 »
Cl	45.41 »

Es unterliegt also keinem Zweifel, dass das bisher einheitlich geglaubte Butylchloral ein Gemisch von zwei Isomeren ist, welche zu isoliren nun meine Aufgabe war.

Destillirt man die α - und β -Acetamid-Verbindungen getrennt mit verdünnter Schwefelsäure, so werden sie gespalten, während mit den Wasserdämpfen die entsprechenden Butylchloralhydrate übergehen, welche bei der Analyse folgende Resultate ergaben:

	α .	β .	Berechnet für $C_4H_7Cl_2O_2$
C	24.67	24.64	24.80 pCt.
H	3.81	3.74	3.62 »
Cl	55.16	55.39	55.04 »

Die beiden Hydrate sind von einander nicht zu unterscheiden.

Beide schmelzen genau bei $78^\circ C$.

Beide geben mit Salpetersäure Trichlorbuttersäure, deren Aethyläther in beiden Fällen bei $230-232^\circ$ unter geringer Zersetzung siedet.

Beide geben, in der von mir früher angegebenen Weise¹⁾ behandelt, genau gleiche Oxime, welche in gemeinsamem Bade genau gleichzeitig bei $65-66^\circ$ schmelzen.

Beide Oxime verhalten sich in identischer Weise gegen Alkalien und gegen Acetanhydrid.

Hiernach wäre man wohl berechtigt, die beiden Butylchloralhydrate als identisch anzusehen, und dennoch sind dieselben von einander durchaus verschieden:

Schmilzt man das α -Hydrat mit Acetamid, so erhält man nur die bei 158° schmelzende Verbindung. Schmilzt man das β -Hydrat mit Acetamid, so erhält man nur die bei 170° schmelzende Verbindung.

Es existiren somit unzweifelhaft zwei Butylchlorale, jedoch ist ihre Isomerie so verschleiert, dass sie, soweit meine Erfahrung reicht, nur beim Combiniren mit Amiden zum Vorschein kommt.

Die hier kaum angedeuteten Versuche sollen später im Zusammenhang mit anderen ausführlich beschrieben werden.

Meinem Assistenten, Herrn Dr. N. Tarugi, dessen Unterstützung ich mich bei diesen Arbeiten zu erfreuen hatte, sage ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank.

Modena, 20. Mai 1892.

¹⁾ Gazzetta chimica XXI, 1891. Vol. II, pag. 7.