

vermutlich VI (Δ^8). Bei längerer Einwirkung (3 Std.) ist VI das einzig fassbare Reaktionsprodukt.

Die Methode ist zur präparativen Bereitung von V und VI brauchbar. IV wird viel leichter mit SOCl_2 und Pyridin erhalten. Die Trennung der drei Isomeren ist allerdings schwierig. Sie gelang am besten nach Hydrierung des Gemisches (wobei nur IV hydriert wird) und anschliessender Epoxylierung. V gibt bei der Epoxylierung neben dem bekannten 8,14 α -Epoxyd VII auch das raumisomere krist. β -Epoxyd VIII. Die Konfiguration liess sich durch Hydrierung beweisen. Ebenso liefert der vermutliche Δ^8 -Ester VI zwei krist. raumisomere Epoxide, die vermutlich die Formeln IX und XI besitzen. V wird durch Hydrierung des α -Epoxyds VII leicht rein erhalten²). Analog gibt das tiefer schmelzende 8,9(?) -Epoxyd (vermutlich IX) den Δ^8 (?) -Ester VI.

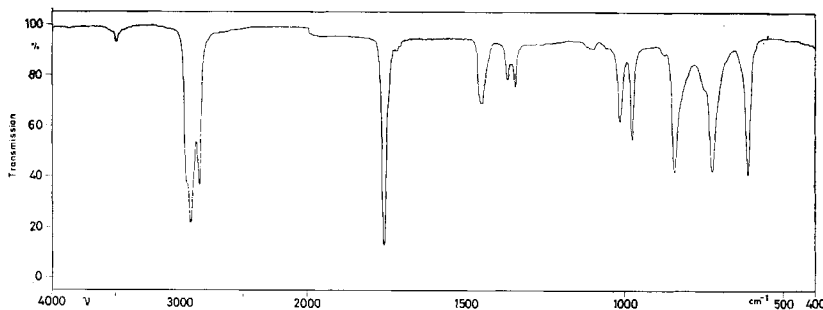
Institut für Organische Chemie der Universität Basel

39. A propos de la dissociation de l'hydrate de chloral

par A. PIGUET et A. JACOT-GUILLARMOD

(7 XII 62)

On sait que l'hydrate de chloral se dissocie en eau et en chloral par chauffage. De ce fait, le point de fusion de cette substance est incertain, car il dépend de la vitesse de l'équilibre de dissociation¹). Le point de fusion du système en équilibre serait 47,4°²). Le point d'ébullition du mélange dissocié avoisinerait 97° sous 760 Torr; il est également soumis à des incertitudes; toutefois, comme l'équilibre s'établit rapidement, les divergences ne portent que sur une fraction de degré. La vapeur dissociée redonne l'hydrate par condensation³); aussi, pour obtenir le produit déshydraté, la distillation doit-elle être effectuée par exemple sur de l'acide sulfurique.



Spectre IR. n° 1
Chloral (nujol)

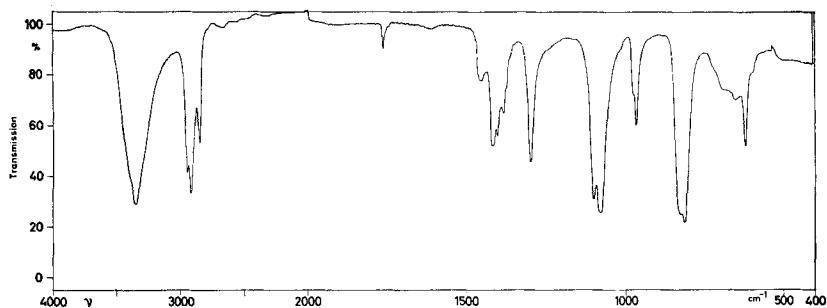
¹) M. RUDOLPHI, Z. physik. Chem. 37, 429 (1901).

²) C. VAN ROSSEM, Z. physik. Chem. 62, 685 (1908).

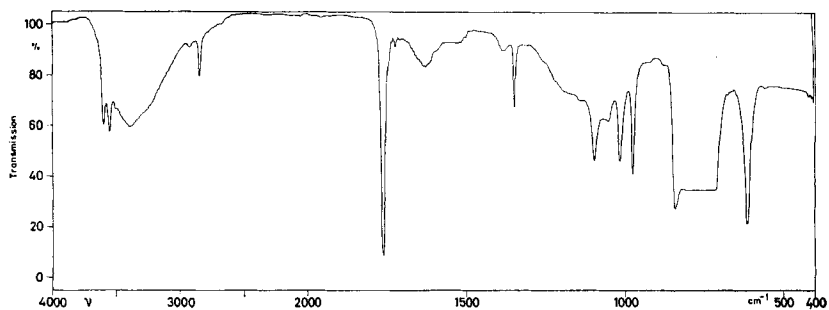
³) J. MOUNFIELD & J. WOOD, Bull. Soc. chim. France 40, 580 (1926).

Notre étude par spectrophotométrie IR. et par chromatographie en phase vapeur du chloral et de son hydrate a révélé quelques points intéressants concernant ce phénomène de dissociation de l'hydrate.

A) *Spectrophotométrie infrarouge*. Le spectre IR. du chloral, incorporé dans du bromure de potassium ou du nujol, se distingue par la bande caractéristique C=O à 1765 cm^{-1} (Spectre n° 1); cette bande d'absorption n'existe pratiquement pas dans le cas de l'hydrate, ce qui indique bien qu'à température ordinaire la dissociation est très faible (Spectre n° 2). En revanche, dissous dans du tétrachlorure de carbone (Spectre n° 3) ou dans du benzène, l'hydrate de chloral présente l'absorption C=O caractéristique, signe évident d'une dissociation. On peut déterminer la proportion de chloral formé d'après la valeur de la transmission de la bande C=O.



Spectre IR. n° 2
Hydrate de chloral (nujol)



Spectre IR. n° 3
Hydrate de chloral en solution dans CCl_4

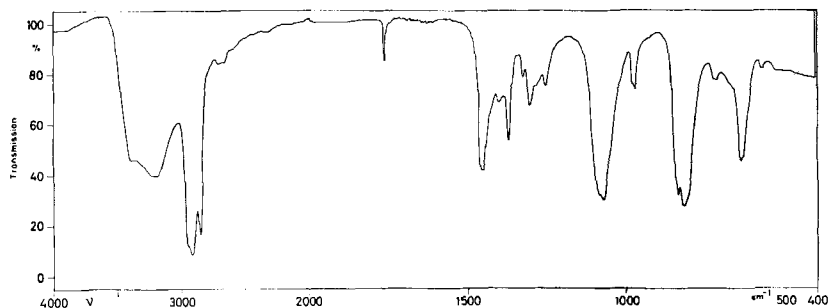
Dissociation de l'hydrate de chloral en solution benzénique

| | | | | |
|---|-----|----|----|----|
| Sol. analysée: g hydrate/100 ml solution | 1 | 5 | 10 | 20 |
| hydrate dissocié % (d'après transmission bande C=O) | 100 | 95 | 85 | 60 |

Il est intéressant de relever que BRUNNER⁴), en utilisant l'ébullioscopie et la cryoscopie, avait soupçonné la dissociation de l'hydrate de chloral en solution. Toutefois, d'après cet auteur, seul l'acide acétique permet ce phénomène.

Signalons encore que la spectrophotométrie IR. nous révèle que le demi-hydrate est un composé bien défini; son spectre d'absorption (Spectre n° 4) diffère de celui de l'hydrate et de celui du mélange hydrate de chloral-chloral.

B. *Chromatographie de partage gaz-liquide.* L'hydrate de chloral est entièrement déshydraté au cours de l'analyse chromatographique. En effet, quand on opère avec une colonne de silicone, à 60°, on observe deux pics: celui de l'eau et celui du chloral. L'analyse spectrophotométrique du chloral que l'on récupère à la sortie de la colonne confirme qu'il y a déshydratation.



Spectre IR. no 4
Demi-hydrate de chloral (nujol)

Ce résultat n'implique pas forcément qu'à la température de travail il y avait dissociation complète de l'hydrate. Comme les deux composantes ont des volumes de rétention différents, nous pouvons supposer que, au fur et à mesure de la séparation, il y a déplacement de l'équilibre.

Partie expérimentale. – Les spectres IR. ont été déterminés à l'aide de l'appareil PERKIN-ELMER à réseaux modèle 125.

Les substances ont été incorporées dans du nujol; nous n'avons pas utilisé le bromure de potassium, car nous avons observé dans le cas du chloral qu'il était difficile de préparer la pastille sans qu'il se produise une hydratation appréciable.

Pour les mesures en solution, nous avons utilisé une cellule NaCl d'une épaisseur de 0,05 mm.

La chromatographie de partage gaz-liquide a été réalisée à l'aide de l'appareil PERKIN-ELMER modèle 116 E (détecteur à conductibilité thermique). Les conditions expérimentales étaient les suivantes: colonne: 2 m, phase stationnaire silicone DOW-CORNING 200 20% en poids sur chromosorb 60-80 mesh; température 60°C; gaz porteur hélium; pression 1 kg/cm²; débit 62 ml/min.

SUMMARY

Infra-red spectrophotometric analysis of chloral hydrate shows that this compound dissociates into water and chloral when in benzene or in carbon tetrachloride solution.

Battelle Memorial Institute, Genève

⁴⁾ L. BRUNNER, Chem. Zbl. 1902, I, 978.