

## Über die Einwirkung von Zinkäthyl auf $\alpha\gamma$ -Dichlorcrotonaldehyd.

Von Dr. Konrad Natterer.

(Aus dem k. k. Universitäts-Laboratorium des Prof. Ad. Lieben.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. October 1884.)

Indem ich den (durch Condensation von Monochloraldehyd erhaltenen)  $\alpha\gamma$ -Dichlorcrotonaldehyd mit Zinkäthyl zusammenbrachte, erwartete ich, in Erwägung des Verhaltens anderer gechlorter Aldehyde, die Bildung des entsprechenden Alkohols, den ich dann zu weiteren Versuchen (Synthese des Erythrits) verwenden wollte.

Nach den Untersuchungen Garzarolli's<sup>1</sup> reagiren nämlich gewöhnliches Chloral und Butylchloral derart mit Zinkäthyl, dass Äthylen entweicht und zinkorganische Verbindungen entstehen, welche beim Behandeln mit Wasser primäre Alkohole liefern; die letzteren erscheinen demnach als durch einfache Reduction der Aldehydgruppe (durch  $H_2$ ) entstanden.

Es ist dies eine interessante Abweichung von der Wagner'schen Reaction von Zinkäthyl auf Aldehyde (Acetaldehyd<sup>2</sup>, Valeraldehyd, Önanthol, Benzaldehyd, Acrolein<sup>3</sup> und Furfurol<sup>4</sup>), bei welcher kein Gas entweicht und bei welcher das „Zwischenproduct“, mit Wasser zersetzt, einen um  $C_2$  reicheren, secundären Alkohol liefert.

Das sonderbare Verhalten der Chlorale ist wohl bedingt durch die Gegenwart und eigenthümliche Lagerung der Chloratome.<sup>5</sup>

<sup>1</sup> Liebig's Annalen 210, 63 (1881) und 213, 369.

<sup>2</sup> Liebig's Annalen 181, 261.

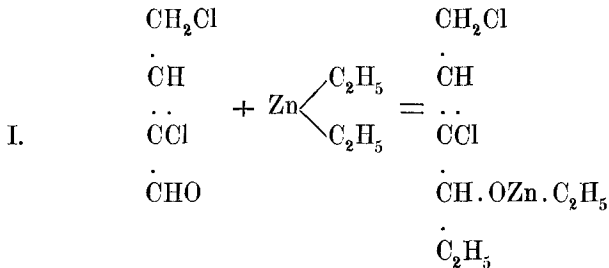
<sup>3</sup> Ber. d. chem. Ges. XVII (Referate). 314.

<sup>4</sup> Ber. d. chem. Ges. XVII. 1967.

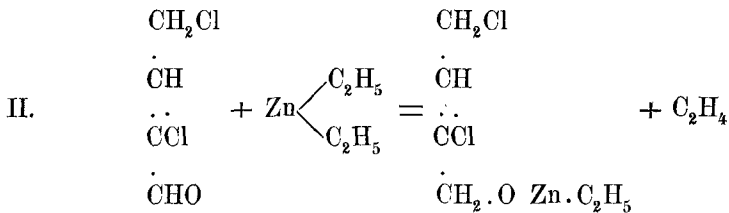
<sup>5</sup> Nach einem im Kleinen ausgeführten Versuch scheint das, mit dem Butylchloral isomere  $ClH$ -Additionsproduct des  $\alpha\gamma$ -Dichlorcrotonaldehyds

Die Einwirkung von Zinkäthyl auf  $\alpha\gamma$ -Dichlorcrotonaldehyd kann auf drei verschiedene Arten erfolgen, vorausgesetzt, dass, wie bei den Chloralen, die Chloratome intact bleiben.

Als ungesättigter Aldehyd könnte sich  $\alpha\gamma$ -Dichlorcrotonaldehyd gegen Zinkäthyl so verhalten wie das Akrolein (Wagner); nämlich:



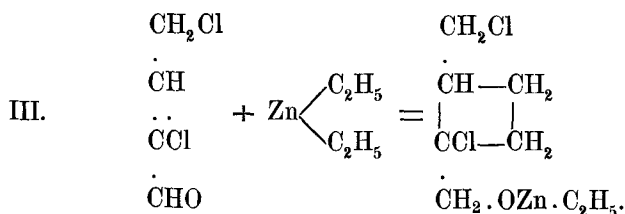
Oder es könnte im Sinne der Beobachtungen Garzaroli's die Reaction verlaufen nach folgender Gleichung:



mit Zinkäthyl (in ätherischer Lösung) anders zu reagieren: es entweicht fast kein Gas, im Reactionsproduct ist kein sogenanntes „Zwischenproduct“, wohl aber viel Chlorzink enthalten; als Hauptproduct ist ein dickes, zähes, nahezu geruchloses Öl entstanden.

Auch das einigermassen an die Chlorale erinnernde Bromadditionsproduct des  $\alpha\gamma$ -Dichlorcrotonaldehyds verhält sich eigenthümlich. Als 7.5 Grm. (1 Mol.) davon und 5 Grm. ( $1\frac{1}{2}$  Mol.) Zinkäthyl, beide in ätherischer Lösung zusammengebracht wurden, entwickelte sich nur sehr wenig Gas (kein Äthylen); Reactionsproduct in verdünnte  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gegossen: hierbei reichliche Entwicklung von brennbarem Gas (wohl Äthan), Bildung von  $\text{ZnSO}_4$ , Auftreten zweier Schichten; von der wässrigen Schicht wurde ein bestimmter Theil mit  $\text{AgNO}_3$  versetzt, das gefällte Halogensilber gewogen und dann quantitativ in  $\text{AgCl}$  übergeführt; so fand man, dass bei der Zinkäthylreaction im Ganzen 1.68 Grm. Brom und 0.59 Grm. Chlor herausgegangen sind. Die ätherische Schicht gab beim Abdestilliren des Äthers 4.5 Grm. eines gewürzhaft riechenden Öles, das Brom addirte, bei der Destillation (im Vacuum) aber keinen constanten Siedepunkt zeigte.

Drittens ist es möglich, dass die Reaction zwischen  $\alpha\gamma$ -Dichlorerotonaldehyd und Zinkäthyl zuerst nach der Gleichung II verläuft, dass sich aber das dabei entstehende Äthylen an den anderen ungesättigten Körper anlagert, so dass es zur Bildung einer gesättigten Verbindung kommt, die als ein Derivat des Tetramethylen aufzufassen ist; nämlich:



Darauf, dass Äthylen im Entstehungszustand leichter Additionen eingeht als sonst, deutet vielleicht ein von Berthelot<sup>1</sup> angestellter Versuch hin, bei welchem Äthylen und Chlorwasserstoff lange Zeit auf 100° erhitzt wurden, ohne dass sie sich verbunden hätten, während man doch bei der bekannten Darstellung von Äthylchlorid aus Alkohol, ZnCl<sub>2</sub> und ClH durch Mancherlei zur Annahme genöthigt ist, dass das ZnCl<sub>2</sub> dem Alkohol Wasser entzieht und dass das dabei entstehende Äthylen sich mit ClH zu Äthylchlorid verbindet.

Die oben formulierte Anlagerung von Äthylen an zwei (doppelt gebundene) Kohlenstoffatome wäre wahrscheinlich analog einigen Polymerisationen von ungesättigten Kohlenwasserstoffen und Halogenkohlenwasserstoffen (auch der Bildung von Acenaphten aus Naphthalin und Äthylen bei Weissgluth).<sup>2</sup>

Wenn für die Reaction von  $\alpha\gamma$ -Dichlorerotonaldehyd mit Zinkäthyl wirklich der zuletzt als möglich angeführte Verlauf bewiesen werden konnte, so war von der Untersuchung des Reactionsproductes ein Beitrag zur Kenntniss des Tetramethylenringes zu erwarten.

<sup>1</sup> Ann. Chem. Parm. 104, 184.

<sup>2</sup> Berthelot, Zeitschrift für Chemie 1867, 714. Beilstein's Handbuch der org. Chem. 1239.

### Verlauf der Reaction.

Den oben aufgestellten Gleichungen entsprechend, liess ich  $\alpha\gamma$ -Dichlorcrotonaldehyd und Zinkäthyl<sup>1</sup> in molecularem Verhältniss auf einander einwirken. Da die beiden Substanzen ungemein lebhaft mit einander reagiren, war es nothwendig, das Zinkäthyl durch Äther zu verdünnen. Auch empfiehlt es sich, immer nur mässige Quantitäten der beiden Körper zu verwenden.

Bei einem Versuch wurden 25 Grm. Zinkäthyl (gleich bei der Darstellung in einem Kolben aufgefangen) mit dem gleichen Volum Äther versetzt; dann wurde der Kolben mit einem dreifach durchbohrten Kork verschlossen; die eine Bohrung hatte einen Scheidetrichter aufgenommen, dessen Rohr bis in die Flüssigkeit des Kolbens reichte, durch die zweite Bohrung ging ein fein ausgezogenes Glasrohr, zum Einleiten von Kohlendioxyd bestimmt, durch die dritte das Abzugsrohr. Die durch das letztere entweichenden Gase mussten zuerst ein U-Rohr passiren, das im ersten Schenkel Chlorcalcium und im anderen mit Kalilauge getränkte Bimssteinstücke enthielt, und gelangten dann in einen mit Brom gefüllten Liebig'schen Kugelapparat, worin das Äthylen absorbirt wurde.

Durch den Scheidetrichter wurden in 2 Stunden 28·5 Grm.  $\alpha\gamma$ -Dichlorcrotonaldehyd unter häufigem Umschütteln zufließen gelassen, wobei Erwärmung eintrat, die durch zeitweises Kühlen so weit gemässigt wurde, dass der Äther nie ins Kochen kam; in der Kolbenflüssigkeit war eine schwache Gasentwicklung bemerkbar. Als nach zwei weiteren Stunden im Kolben kein Zinkäthyl mehr vorhanden war, was man daran erkannte, dass beim Hineinblasen von Luft keine Nebelbildung eintrat, wurde einige Minuten ein rascher  $\text{CO}_2$ -Strom durchstreichen gelassen, um das ganze entstandene Äthylen im Brom des Kugelapparates zur Absorption zu bringen. Der Kohleninhalt bestand, wie sich unten zeigen wird, im Wesentlichen aus einer zinkorganischen Verbindung eines Alkohols, einem sogenannten „Zwischenproduct“.

---

<sup>1</sup> Das Zinkäthyl stellte ich nach der Gladstone-Tribe'schen Methode (Zink-Kupfer mit Jodäthyl) dar; ich erhielt darnach circa 90% der theoretischen Ausbeute.

Der hauptsächlich aus Brom bestehende Inhalt des Kugelapparates wurde mit Wasser und Kalilauge zusammengebracht; ungelöst blieben nur 2·5 Grm. Äthylenbromid, das sich am Geruch, Siedepunkt (circa 130°), sowie daran erkennen liess, dass es beim Abkühlen krystallinisch erstarrte. Würde die angewandte Menge Zinkäthyl aus je einem Molekül ein Molekül Äthylen abgegeben haben, wie es die Gleichung II verlangt, so hätten 38 Grm. Äthylenbromid gefunden werden müssen.

Der Kolbeninhalt stellte eine dicke, schwach gelbgefärbte Flüssigkeit dar, die beim Daraufblasen (wegen Verdunstung des Äthers) an der Oberfläche scheinbar krystallinisch erstarrte. Als einige Tropfen davon mit Wasser zusammengebracht wurden, schlug sich massenhaft Zinkhydroxyd nieder und es entwickelte sich ein brennbares Gas (Äthan). Zur Zerlegung dieses Zwischenproductes wurde verdünnte Schwefelsäure verwendet; doch durfte man immer nur wenig des Zwischenproductes unter raschem Umschütteln in die verdünnte  $H_2SO_4$  eintragen, da, wie ich mich ein anderes Mal überzeugte, beim Eintragen einer grösseren Menge die Reaction so energisch wird, dass Verkohlung eintritt.

Nachdem der ganze Kolbeninhalt, und zwar kurz nach dem Durchstreichenlassen des  $CO_2$ , mit verdünnter Schwefelsäure zusammengebracht war, wurde noch mehr Äther zugegeben, durchgeschüttelt und die ätherische Schicht abgehoben. Die letztere wurde noch einige Male mit wenig Wasser gewaschen, um etwas Zinkchlorid daraus zu entfernen. Die wässerige Schicht, mit den Waschwässern der ätherischen vereinigt, enthielt fast nichts Organisches.

Um die Menge des bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf  $\alpha\gamma$ -Dichlorcrotonaldehyd aus dem letzteren herausgegangenen Chlors zu erfahren, wurde ein bestimmter Theil der wässerigen Schicht, mit viel Wasser verdünnt und durch Silbernitrat das Chlor herausgefällt. So ergab sich, dass im Ganzen nur 0·24 Grm. Chlor herausgegangen waren. Der Umstand übrigens, dass bei einem anderen Versuch, bei dem Zinkäthyl und  $\alpha\gamma$ -Dichlorcrotonaldehyd in gleicher Weise wie oben zusammengebracht wurden, das Reactionsproduct aber vor der Zerlegung durch verdünnte Schwefelsäure 24 Stunden stehen blieb, viel mehr Chlorzink entstand, beweist, dass diese Herausnahme von

Chlor von Seite des Zinks eine secundäre Reaction ist, die im Molekül des „Zwischenproductes“ vor sich geht.

Die ätherische Schicht wurde durch Erwärmen vom Äther befreit; das rückständige Öl wurde behufs Trocknung im Vacuum auf circa 60° erhitzt, wobei gleichzeitig ein CO<sub>2</sub>-Strom hindurchstrich. Das so erhaltene, schwach gewürzhalt riechende, dickliche Öl wog 33 Grm., also um 4·5 Grm. mehr als das Gewicht des angewandten  $\alpha\gamma$ -Dichlorcrotonaldehyd betrug. Diese bedeutende Gewichtszunahme, sowie das nur spurenweise Auftreten von Äthylen schliessen die Möglichkeit aus, dass die Einwirkung von Zinkäthyl auf  $\alpha\gamma$ -Dichlorcrotonaldehyd nach Gleichung II verläuft.

Da beim Versuch dieses Öl bei gewöhnlichem Druck zu destilliren geringe Zersetzung stattfand, wurde die Destillation im Vacuum (d. h. bei 20 Mm. Druck) vorgenommen. Unterhalb 105° ging Nichts über; von 105—115° destillirten nur einige Gramm; die Hauptmenge ging über von 115—119 (hievon das Meiste bei 116—118); von 119° an stieg das Thermometer sehr rasch bis 140°, wobei nur Wenig überdestillirte; bei 140° blieb ein geringer Rückstand (circa 3 Grm. einer dicken, etwas gebräunten Flüssigkeit). Aus diesen Siedepunktverhältnissen ersieht man einerseits, dass im Wesentlichen nur eine Substanz vorliegt, andererseits aber, dass die Verunreinigungen<sup>1</sup> bei Temperaturen übergehen müssen, die dem Kochpunkt der Hauptsubstanz nahe liegen. Lange fortgesetztes Fractioniren (im Vacuum) hätte also zu keiner vollständigen Trennung geführt und wäre mit Verlust an der kostbaren Substanz verbunden gewesen. Ich begnügte mich daher die Hauptfraction noch einmal zu destilliren, wobei sie beinahe ebenso überging wie das erste Mal. Zu erwähnen ist noch, dass bei wiederholten Dar-

---

<sup>1</sup> Über die Mengen der Verunreinigungen sagt schon der eben beschriebene Reactionsverlauf etwas aus; denn ihr Auftreten hängt jedenfalls mit der geringfügigen Äthylenentwicklung und mit der Herausnahme von Chlor zusammen. — Die Fraction 105—115° gab beim Schütteln mit Natriumdisulfidlösung Nichts ab, enthielt also keinen Aldehyd; sie entfärbte etwas Brom, schloss also ein Wenig eines ungesättigten Körpers in sich ein. Möglicherweise stack darin der gesuchte Alkohol des  $\alpha\gamma$ -Dichlorcrotonaldehyds; seine Menge wäre aber zu gering für eine weitere Verwendung.

stellungen die Siedetemperatur der Hauptfraction sich ziemlich gleich blieb. Diese Hauptfraction bildet den Gegenstand der folgenden Untersuchungen.

Die Elementaranalysen gaben folgende Resultate:

- I. 0·336 Grm. der Hauptfraction, mittelst Kupferoxyds bei vorgelegtem Silber verbrannt, gaben 0·5085 Grm.  $\text{CO}_2$  und 0·1745 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 II. 0·3153 Grm. derselben Substanz gaben 0·4792 Grm.  $\text{CO}_2$  und 0·1625 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 III. 0·3323 Grm. gaben nach dem Glühen mit Kalk 0·5692 Grm.  $\text{AgCl}$ .  
 IV. 0·1808 Grm. von einer anderen Darstellung (bei der das „Zwischenproduct“ 24 Stunden gestanden war) gaben 0·2795 Grm.  $\text{CO}_2$  und 0·092 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 V. 0·240 Grm. lieferten 0·3992 Grm.  $\text{AgCl}$ .  
 VI. 0·3026 Grm. lieferten 0·5032 Grm.  $\text{AgCl}$ .

In 100 Theilen:

	Gefunden						Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{O}$
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	
Kohlenstoff	41·28	41·45	—	42·15	—	—	42·60
Wasserstoff	5·78	5·72	—	5·64	—	—	5·92
Chlor	—	—	42·37	—	41·16	41·14	42·01
Sauerstoff	—	—	—	—	—	—	9·47
							<hr/> 100·00.

Die Übereinstimmung zwischen den gefundenen Werthen und den für die Formel  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{O}$  erforderlichen ist nicht sehr scharf. Doch ist zu bemerken, dass sich aus den Analysenresultaten direct keine rationelle Formel berechnen lässt; dies beweist, dass die Substanz nicht ganz einheitlich ist. Das letztere war nach den oben dargelegten Siedepunktverhältnissen zu erwarten; auf eine absolute Reindarstellung der fraglichen Substanz musste eben verzichtet werden.

Die analysirte Substanz, vom Siedepunkt  $115^\circ$ — $119^\circ$  bei 20 Mm. Druck, stellte eine wasserhelle, ziemlich dickliche Flüssigkeit von schwachem, eigenthümlichem Geruch dar; in Wasser

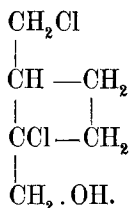
war sie fast unlöslich; beim Abkühlen mit Eis und Chlorcalcium wurde sie sehr dick, ohne auch nur Spuren von Krystallisation zu zeigen.

Was die chemischen Eigenschaften anbelangt, so ist die Alkoholnatur für die vorliegende Verbindung  $C_6H_{10}Cl_2O$  schon dadurch erkenntlich gemacht, dass sie hervorgegangen ist durch Zersetzung einer zinkorganischen Verbindung (mittelst  $H_2SO_4$ ) von der Art, wie sie so häufig bei Synthesen von Alkoholen mittelst Zinkäthyl erhalten werden. Ausser Zweifel gestellt wurde der alkoholische Charakter durch die weiter unten beschriebene Darstellung des Acetats und des Chlorids.

Wie von einem Alkohol zu erwarten, verbindet sich der Körper nicht mit Natriumdisulfit; auch gibt er mit Fuchsin-Schwefligsäure keine Rothfärbung.

Weder Brom noch Chlorwasserstoff addirt der analysirte Körper; er ist also gesättigt. Da sowohl nach Gleichung I, als auch nach Gleichung II (siehe Einleitung) ungesättigte Alkohole entstehen müssten, so kann die Reaction von Zinkäthyl auf  $\alpha\gamma$ -Dichlorcrotonaldehyd nicht nach diesen Gleichungen verlaufen sein.

Mit der Gleichung III hingegen stehen nicht nur die bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf  $\alpha\gamma$ -Dichlorcrotonaldehyd beobachteten Erscheinungen im Einklang, sondern auch die Eigenschaften des dabei als Endproduct entstehenden Alkohols  $C_6H_{10}Cl_2O$  stimmen überein mit der aus dieser Gleichung sich ergebenden Strukturformel:



#### Acetat des Alkohols $C_6H_{10}Cl_2O$ .

Zur Bereitung des Acetats hat sich die Anwendung von Essigsäureanhydrid als vortheilhafter erwiesen, als die von Acetylchlorid, weil der bei letzterer auftretende Chlorwasserstoff einen kleinen Theil des Alkohols in Chlorid verwandelt.



10 Grm. des Alkohols wurden mit 10 Grm. Essigsäureanhydrid (etwas mehr als  $1\frac{1}{2}$  Moleküle) gemischt und im Rohr zehn Stunden auf  $110^{\circ}$ — $120^{\circ}$  erhitzt, wonach die schwach gelbgefärbte Flüssigkeit mit viel Wasser versetzt wurde. Das dadurch abgeschiedene Öl wurde wiederholt gewaschen (zuerst mit Wasser, dann mit sehr verdünnter Lösung von  $\text{NaHCO}_3$ , zuletzt wieder mit Wasser) und mit Chlorealcium getrocknet.

Das getrocknete Öl wog 11·5 Grm.; vom Acetat  $\text{C}_6\text{H}_9\text{Cl}_2\text{O}$ .  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$  waren 12·5 Grm. zu erwarten.

Bei der Destillation im Vacuum (bei 20 Mm.) ging von diesem Öl das Allermeiste bei  $122^{\circ}$ — $123^{\circ}$  über, was gesondert aufgefangen wurde. Nur Wenig destillirte knapp ober- und unterhalb dieser Temperatur; im Rückstand blieb fast nichts.

I. 0·416 Grm. des Destillates ( $122$ — $123^{\circ}$ ) gaben 0·6812 Grm.  $\text{CO}_2$  und 0·205 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ .

II. 0·4719 Grm. lieferten 0·652 Grm.  $\text{AgCl}$ .

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$\text{C}_6\text{H}_9\text{Cl}_2\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}$
Kohlenstoff . .	44·66	—	45·49
Wasserstoff . .	5·48	—	5·69
Chlor . . . . .	—	34·18	33·65
Sauerstoff . . .	—	—	15·17
			<hr/> 100·00.

Es stimmt also auch die Analyse annähernd auf die Formel des Acetats.

Dieses Acetat ist eine ziemlich leicht bewegliche, wasserhelle Flüssigkeit von angenehmem Fruchtgeruch.

### Verhalten des Acetats (respective des Alkohols) zu kochendem Barytwasser.

Das Acetat  $\text{C}_6\text{H}_9\text{Cl}_2\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}$  wurde mit kochendem Barytwasser behandelt, um einerseits durch Bestimmung der Menge der abgespaltenen Essigsäure eine weitere Bestätigung für die Formel des Acetats zu erhalten, andererseits aber um zu erfahren, in wie weit der Alkohol  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{O}$  vom Barytwasser angegriffen wird.

I. Versuch. 1·2115 Grm. des analysirten Acetats wurden mit einer wässerigen Lösung von circa 10 Grm. krystallisirtem Ätzbaryt im Silberkolben am Rückflusskühler sieben Stunden gekocht. Hierauf wurde mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt und zur Hälfte abdestillirt.

Ins Destillat gingen bloss anfangs einige Öltröpfchen von penetrantem Geruch, doch reducirte auch das zuletzt Übergegangene kochende ammoniakalische Silberlösung.

Der Rückstand wurde durch Einleiten von  $\text{CO}_2$  und Aufkochen vom Barythydrat befreit; das Filtrat vom  $\text{BaCO}_3$  war gelb gefärbt und besass, besonders in der Wärme einen caramelartigen Geruch. In diesem Filtrat wurden nun Chlor und Baryum durch successives Fällen mit  $\text{AgNO}_3$  und mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bestimmt:

Gewogen wurden 1·5282 Grm.  $\text{AgCl}$ , enthaltend 0·378 Grm. Chlor<sup>1</sup>

und 2·2552 Grm.  $\text{BaSO}_4$ , enthaltend 1·326 Grm. Baryum.

Wenn man von diesem Gesamtbaryum die zum Chlor (als  $\text{BaCl}_2$ ) gehörige Menge abzieht, so bleiben 0·5966 Grm. Baryum, die nach der Behandlung des Acetats mit Barytwasser organisch gebunden waren.

Nach der angenommenen Formel des Acetats konnte bei diesem Versuche nur so viel Essigsäure entstehen, dass von ihr 0·393 Grm. Baryum gebunden werden. Da das gefundene Mehr an organisch gebundenem Baryum durch eine andere organische Säure bedingt sein konnte, war es nothwendig durch einen neuen Versuch die Menge der Essigsäure direct zu bestimmen.

II. Versuch. 0·7482 Grm. Acetat wurden wie beim ersten Versuch mit heissem Barytwasser behandelt. Dann wurde wieder durch Kohlensäure das überschüssige Barythydrat entfernt und die Lösung unter öfterem Zusatz von frischem Wasser nahezu zur Trockene eingedampft, um den schwer flüchtigen, Silberlösung reducirenden Körper zu entfernen. Zum Abdampfungsrückstand wurde heisses Wasser gegeben, von einigen harzigen Flocken abfiltrirt; das geruchlose, neutrale Filtrat (circa 300 CC.) wurde

---

<sup>1</sup> Die angewandten 1·2115 Grm. Acetat enthielten (34·18%) 0·414 Grm. Chlor.

mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in geringem Überschuss versetzt, vom  $\text{BaSO}_4$ <sup>1</sup> abfiltrirt und dann aus einer Retorte im Ölbade langsam bis auf circa 6 CC. eindestillirt. Auf diese Weise war die Essigsäure von eventuell vorhandenen nicht flüchtigen, organischen Säuren getrennt.

Das Destillat (voraussichtlich die ganze Essigsäure und einen Theil des ClH enthaltend) wurde mit überschüssigem Silberoxyd behandelt (schon beim Schütteln bei gewöhnlicher Temperatur verschwand die saure Reaction; um das  $\text{AgCl}$  zum Absitzen zu bringen, wurde eine halbe Stunde auf  $100^\circ$  erwärmt, wobei keine Silberreduction eintrat); dann filtrirt:

Der unlösliche Theil (zumeist  $\text{Ag}_2\text{O}$ ) wurde mit  $\text{HNO}_3$  ausgezogen; das ungelöst bleibende Chlorsilber wog 0·1017 Grm. (enthielt also 0·0252 Grm. Chlor).

Aus dem Filtrat wurde das organische Silbersalz in drei Fractionen abgeschieden, — die beiden ersten Fractionen krystallisirten von Heiss auf Kalt, die III. bildete den Eindunstungsrückstand der letzten Mutterlauge:

Fraction I, 0·223 Grm. wiegend (nach dem Trocknen über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  im Vacuum); 0·1807 Grm. davon lieferten beim Glühen 0·1157 Grm. Ag, d. h. 64·03% Silber.

Fraction II, 0·237 Grm. wiegend; 0·1997 Grm. davon gaben 0·1272 Grm. Ag, d. h. 63·69% Silber.

Fraction III, 0·162 Grm. wiegend; 0·1495 Grm. davon gaben 0·0918 Grm. Ag, d. h. 61·40% Silber.

Essigsäures Silber verlangt 64·67% Silber.

Das untersuchte Silbersalz war also (nicht ganz reines) essigsäures Silber. Im Ganzen waren 0·622 Grm. davon vorhanden gewesen; nach der angewandten Menge Acetat waren 0·5922 Grm. essigsäures Silber zu erwarten.

Das Acetat  $\text{C}_6\text{H}_9\text{Cl}_2\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}$  hat demnach beim Kochen mit Barytwasser die zu erwartende Menge Essigsäure abgegeben.

Der circa 6 CC. fassende Rückstand von der Destillation der sauren Lösung wurde mit Wasser verdünnt (wobei einige harzige Flocken ungelöst blieben) und mit überschüssigem

---

<sup>1</sup> Dieses  $\text{BaSO}_4$  wog 1·398 Grm., enthielt also 0·822 Grm. Baryum (gebunden gewesen an Chlor und an die gesammte organische Säure). Damit stimmt das beim I. Versuch gefundene Gesamtbaryum überein; es waren, um gerechnet auf das diesmal angewandte Acetat, 0·819 Grm. Baryum gewesen.

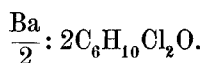
Barytwasser versetzt; dann wurde  $\text{CO}_2$  durchgeleitet, aufgeköcht, filtrirt, und im Filtrat Chlor und Baryum bestimmt.

Gewogen wurden:

0·8465 Grm.  $\text{AgCl}$ , enthaltend 0·2094 Grm. Chlor<sup>1</sup> (entsprechend 0·404 Grm. Ba)

und 0·835 Grm.  $\text{BaSO}_4$ , enthaltend 0·491 Grm. Baryum, wovon also 0·087 Grm. organisch gebunden waren.

Die Einwirkung von Barytwasser auf das Acetat  $\text{C}_6\text{H}_9\text{Cl}_2\text{O}$ .  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$  hat sich also keineswegs beschränkt auf die Zerlegung des letzteren in essigsäures Baryum und in den ursprünglichen Alkohol. Dieser Alkohol  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{O}$  hat vielmehr eine durchgreifende Veränderung erlitten, bei der beide Chloratome (fast das ganze Chlor) herausgenommen wurden und bei der neben anderen Producten eine organische, kaum flüchtige Säure entstand, und zwar so viel, dass die Menge des von ihr gebundenen Baryums beiläufig in folgendem Verhältniss zum Gewicht des Alkohols stand:



Es scheint fast, dass unter dem Einfluss des Ätzbaryt aus dem Alkohol  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{O}$  irgendwie ein aldehydartiger Körper entstanden ist, welcher dann „Verharzung“ erlitten hat.

### Verhalten des Acetats zu essigsäurem Silber.

Das Acetat  $\text{C}_6\text{H}_9\text{Cl}_2\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}$  wurde hauptsächlich deshalb mit essigsäurem Silber behandelt, um zu erfahren, ob dabei beide Chloratome reagieren oder aber nur eines von beiden. (Im ersteren Fall müsste das Acetat eines Glycerins entstehen, im letzteren das eines Glycols).

4·5 Grm. Acetat wurden mit 11 Grm. Silberacetat (statt 7·1 Grm., für beide Chloratome) und circa 20 Grm. Eisessig im Rohr zehn Stunden auf 110—120° erhitzt, wobei das Rohr öfters geschüttelt wurde. Hierauf wurde die schwach gebräunte

---

<sup>1</sup> Zu diesem Chlor noch das im Destillat bestimmte hinzugeordnet, sind aus der verwendeten Acetatmenge 0·2346 Grm. Chlor, statt den darin enthaltenen 0·2557 Grm. herausgegangen.

Flüssigkeit vom Niederschlag abgegossen, der letztere einige Mal mit Äther nachgewaschen.

In diesem Niederschlag ( $\text{AgCl}$  und sehr viel unverändertes  $\text{AgC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ) wurde das Chlorsilber bestimmt; es wurden gefunden 3·16 Grm.  $\text{AgCl}$ , enthaltend 0·7816 Grm. Chlor. Die angewandten 4·5 Grm. Acetat hatten enthalten 1·538 Grm. (34·18%) Chlor; die Hälfte davon ist 0·769. Es geht also beim Erhitzen des Acetats mit  $\text{AgC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  und Eisessig gerade die Hälfte des Chlors (nur das eine der beiden Chloratome) heraus.

Die ätherische Lösung wurde durch Erhitzen bis  $130^\circ$  vom Äther und der Hauptmenge der Essigsäure befreit; das rückständige Öl wurde mit Wasser, dann mit verdünnter Lösung von  $\text{NaHCO}_3$ , zuletzt wieder mit Wasser gewaschen und mit  $\text{CaCl}_2$  getrocknet. Das so erhaltene, roth gefärbte Öl wog circa 4 Grm.

0·431 Grm. davon gaben 0·299 Grm.  $\text{AgCl}$ , enthielten also 17·14% Cl.

Der hier zu erwartende Körper  $\text{C}_6\text{H}_9\text{Cl} \cdot (\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  verlangt 15·14% Cl, welchem Werthe sich der gefundene immerhin nähert.

Das in Rede stehende, dickliche Öl besass einen schwachen, faden Geruch, war schwerer als Wasser und destillirte im Vacuum (bei 20 Mm.) bei circa  $140^\circ$ ; das Destillat war wasserhell und addirte kein Brom.

### Reduction des Alkohols $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{O}$ (mittelst Eisen und Essigsäure).

20 Grm. des Alkohols wurden in 300 Grm. 60percentiger Essigsäure gelöst und 60 Grm. Eisenfeile dazugebracht. Nach drei Tagen hatte sich ein grauer Brei gebildet, der keinen Wasserstoff mehr entwickelte; es wurde Wasser zugegeben und dann ein Drittel abdestillirt. Das Destillat (in den ersten Antheilen ein leichtes Öl enthaltend) wurde mit frischem Eisessig und Eisen versetzt und damit wieder drei Tage unter häufigem Umschütteln stehen gelassen. Hierauf wurde Wasser zugegeben und durch eine Reihe von partiellen Destillationen ein leichtes Öl (circa 10 Grm.) herausdestillirt.

Um eventuell vorhandene Ester zu verseifen, wurde dieses Öl fünf Stunden mit Barytwasser gekocht.<sup>1</sup>

Darauf wurde zur Hälfte destillirt und aus dem Destillat durch fortgesetztes theilweises Destilliren, zuletzt unter Zusatz von Pottasche, das Öl wiederum abgeschieden; es wog nach dem Trocknen mit  $K_2CO_3$  fast ebenso viel wie vor der Behandlung mit Barytwasser.

Dieses Öl wurde nun einige Mal mit Dephlegmator fractionirt destillirt. Zuletzt waren folgende Fractionen vorhanden:

Fraction  $79^\circ$ — $84^\circ$  circa 0·4 Grm. Leichtbewegliche Flüssigkeit von kohlenwasserstoffartigem Geruch; brannte mit schwach leuchtender Flamme; war nahezu chlorfrei; addirte ein wenig Brom; 0·1887 Grm. lieferten bei der Verbrennung 0·3352 Grm.  $CO_2$  und 0·2092 Grm.  $H_2O$ ; die Substanz enthielt also 48·4% C, 12·3% H und gegen 39·3% Sauerstoff. Wahrscheinlich war diese Fraction unreiner Äthylalkohol (dem Geruch nach enthielt sie etwas von einem Kohlenwasserstoff, auch war sie jedenfalls noch feucht).

Von  $84$ — $120^\circ$  ging fast nichts über.

Fraction  $120^\circ$ — $135^\circ$ , circa 0·6 Grm. Leichtbewegliche Flüssigkeit von alkoholischem Geruch;

0·1506 Grm. davon gaben 0·3522 Grm.  $CO_2$  und 0·154 Grm.  $H_2O$ ; 0·0528 Grm. gaben 0·0039 Grm.  $AgCl$ ; diese Fraction enthielt also 63·8% C, 11·3% H, 1·8% Cl und 23·1% O;

eine bei niedriger Temperatur durchgeführte, quantitative Bromaddition ergab Folgendes: 0·32 Grm. addirten 0·35 Grm. Brom. Da das dieser Brommenge entsprechende Molekulargewicht 146 viel zu gross ist, kann nur ein Theil der Fraction ungesättigt sein.

Ich glaube, dass diese Fraction (abgesehen von den mitgerissenen Spuren der folgenden Hauptfraction) ein solches Gemenge von Butyl- und Crotonylalkohol aufweist, wie man es bei der Reduction von Crotonaldehyd und seinen Substitutionsproducten erhält.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Dabei bildeten sich (von etwas, der Reduction entgangenem Alkohol) einige harzige Flocken und ein wenig Chlorbaryum (0·054 Grm. Cl. enthaltend).

<sup>2</sup> Die auffallende Bildung von „kohlenstoff-ärmeren“ Verbindungen bei der Reduction von  $C_6H_{10}Cl_2O$  rührt vielleicht daher, dass sich unter

Von 135—165° ging nur Wenig über.

Hauptfraction 165—168°; — oberhalb 168° Siedendes war nicht vorhanden; bei der ersten Destillation war bei 170° ein geringer harziger Rückstand geblieben.

I. 0·3175 Grm. der Hauptfraction lieferten 0·6223 Grm. CO<sub>2</sub> und 0·237 Grm. H<sub>2</sub>O.

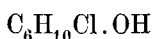
II. 0·2647 Grm. gaben 0·275 Grm. AgCl.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für <u>C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>OCl</u>
	I.	II.	
Kohlenstoff ..	53·45	—	53·53
Wasserstoff ..	8·28	—	8·18
Chlor . . . . .	—	25·69	26·39
Sauerstoff ...	—	—	11·90
			<u>100·00.</u>

Aus dieser Elementaranalyse ergibt sich, dass sich die reducirende Wirkung von Eisen und Essigsäure darauf beschränkt hat, ein Chloratom im Molekül des Alkohols C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>Cl<sub>2</sub>O durch ein Wasserstoffatom zu ersetzen.

Der so entstandene Alkohol



ist eine ziemlich leicht bewegliche, wasserhelle Flüssigkeit von eigenthümlichem, etwas alkoholischem Geruch; dieselbe siedet, wie schon erwähnt, unter Atmosphärendruck bei 165—168°, ist schwerer als Wasser, löst sich erst in viel Wasser und wird beim Abkühlen mit Eis und Kochsalz sehr dicklich.

Brom addirt dieser Alkohol ebenso wenig, wie der ursprüngliche Alkohol C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>Cl<sub>2</sub>O, trotzdem dass beide der Zusammensetzung nach in die Reihe der ungesättigten aliphatischen Alkohole gehören.

---

dem Einfluss von Eisen und Essigsäure das (bei der Zinkäthylreaction angelagerte) Äthylen wieder abspaltet. In diesem Falle könnte einerseits das nascirende Äthylen sich mit Wasser zu Äthylalkohol verbinden und andererseits der Chlorcrotonylalkohol zu Butyl- und Crotonylalkohol reducirt werden.

Kochendes Barytwasser wirkt auf den Alkohol  $C_6H_{11}ClO$  nicht ein (siehe oben).

In Wasser gelöst, erleidet er durch Natriumamalgam keine Veränderung.

In der Wärme wirkt Brom substituierend ein. 0.4 Grm.  $C_6H_{11}ClO$  wurden unter Erwärmung, zuletzt bis  $100^\circ$ , mit Brom versetzt, wobei sich massenhaft Bromwasserstoff entwickelte; nach Zusatz von 0.6 Grm. Brom blieb die Bromfarbe erhalten. Die verbrauchte Brommenge entspricht beiläufig der Substitution eines Wasserstoffatoms durch Brom.

### Chlorid des Alkohols $C_6H_{10}Cl_2O$ .

Circa 15 Grm. des (bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf  $\alpha\gamma$ -Dichloreretonaldehyd als Endproduct entstandenen) Alkohols  $C_6H_{10}Cl_2O$  wurden mit Phosphorpentachlorid versetzt, wobei anfangs mit Eiswasser gekühlt wurde; Chlorwasserstoff ging massenhaft weg; schon bei gewöhnlicher Temperatur verlief die Reaction fast bis zu Ende; zuletzt wurde mit einem Überschuss von  $PCl_5$  eine halbe Stunde auf  $100^\circ$  erhitzt. Beim Erkalten krystallisirte überschüssiges  $PCl_5$  heraus; das Ganze wurde in Wasser gegossen und das dabei abgeschiedene Öl (wegen  $PCl_3O$ ) zuerst mit Wasser, dann eine halbe Stunde mit einer Lösung von  $NaHCO_3$  geschüttelt (bis sich kein  $CO_2$  mehr entwickelte), hierauf mit Wasser gewaschen und mit  $CaCl_2$  getrocknet.

Bei der im Vacuum (20 Mm.) vorgenommenen Destillation destillirte beinahe Alles bei  $100^\circ$ .

I. 0.4326 Grm. des bei  $100^\circ$  Übergegangenen gaben 0.5986 Grm.

$CO_2$  und 0.184 Grm.  $H_2O$ .

II. 0.2967 Grm. gaben 0.6872 Grm.  $AgCl$ .

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_6H_9Cl_3$
Kohlenstoff ..	37.75	—	38.4
Wasserstoff ..	4.72	—	4.8
Chlor .....	—	57.29	56.8
			<hr/> 100.0.



Dieses Chlorid



ist eine leicht bewegliche, wasserhelle Flüssigkeit von dem, den Halogenkohlenwasserstoffen gewöhnlich eigenen Geruch; dieselbe brannte mit grünesäumter Flamme, jedoch nur, wenn der Dampf erhitzt wurde; sie destillirte bei 20 Mm. Druck bei circa 100°; bei der Destillation bei gewöhnlichem Druck fand theilweise Zersetzung statt.

Wiewohl ein Substitutionsproduct eines Kohlenwasserstoffs  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  addirte dieses Chlorid kein Brom.

Einwirkung von Barytwasser auf das Chlorid. 0·7572 Grm. Chlorid wurden mit Wasser und circa 10 Grm. Ätzbaryt im Silberkolben am Rückflusskühler zehn Stunden gekocht; dann wurde zum Theil destillirt:

Das Destillat besass einen lauchartigen Geruch und enthielt einige schwere Öltröpfchen, die kein Brom addirten.

Der Destillationsrückstand wurde durch  $\text{CO}_2$  vom Ätzbaryt befreit, und dann auf den Gehalt an Chlor und Ba untersucht. Gewogen wurden:

1·233 Grm.  $\text{AgCl}$ , enthaltend 0·305 Grm. Chlor, — der Chlorgehalt des angewandten Chlorids hatte 0·434 Grm. betragen — und 1·1775 Grm.  $\text{BaSO}_4$ , enthaltend 0·692 Grm. Baryum, — den 0·305 Grm. Cl entsprechen (als  $\text{BaCl}_2$ ) 0·589 Grm. Baryum, es bleiben also noch 0·103 Grm. Baryum, die von einer organischen Säure gebunden waren.

Das Chlorid  $\text{C}_6\text{H}_9\text{Cl}_3$  gibt also beim Kochen mit Barytwasser nur zwei Chloratome ab; ausser der Salzsäure entsteht aber dabei noch eine organische Säure, und zwar steht die Menge des herausgegangenen Chlors zur Menge des organischen gebundenen Baryums beiläufig im Verhältniss  $2\text{Cl}_2 : \frac{\text{Ba}}{2}$ .

Verhalten des Chlorids zu alkoholischem Kali. Circa 4 Grm. Chlorid wurden mit viel Ätzkali und verdünntem Alkohol im Rohr acht Stunden auf 110—120° erhitzt; — beim Öffnen des Rohres zeigte sich kein Druck. Dann wurde Wasser zugegeben, mit Schwefelsäure angesäuert und zur Hälfte destillirt. Im Rückstand blieb viel von einem weichen, in Alkohol und Äther

löslichen, mit Wasserdampf etwas flüchtigen Harz. Das Destillat besass einen lauchartigen Geruch, reagirte sauer und enthielt nur wenige Öltropfen.

Natriumäthylat scheint auf das Chlorid ähnlich wie weingeistiges Kali zu wirken.

Einwirkung von Natrium auf das Chlorid. Bei gewöhnlicher Temperatur wirkt Natrium träge ein; sobald jedoch beim Erwärmen das Natrium zu schmelzen beginnt, findet sehr energische Reaction statt: Abscheidung von NaCl, die Flüssigkeit kommt ins Kochen und verschwindet nach und nach vollständig, keine Gasentwicklung. Das nur wenig gefärbte, blätterige Product wurde in Alkohol gebracht, worin sich beim Zerstossen der Krusten das überschüssige Natrium löste, dann wurde Wasser zugegeben, wobei die entstandene organische Substanz ungelöst blieb. Dieselbe bildete hornartige Krusten, die in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich waren (polymere Kohlenwasserstoffe). Wie eine Chlorbestimmung in der wässrigen Salzlösung lehrte, war bei der Einwirkung von Natrium auf das (gewogene) Chlorid aus dem letzteren das ganze Chlor herausgegangen.

### Diverses über den Alkohol $C_6H_{10}Cl_2O$ .

Bromsubstitution. Während der Alkohol  $C_6H_{10}Cl_2O$  Brom nicht addirt, wirkt auf ihn das Brom leicht substituierend ein. Bei gewöhnlicher Temperatur löst sich Brom im Alkohol ohne Veränderung auf (Farbe und Geruch bleiben erhalten); beim Erhitzen verschwindet das Brom und Bromwasserstoff tritt auf.

3 Grm.  $C_6H_{10}Cl_2O$  wurden unter Erwärmung, zuletzt bis circa  $60^\circ$ , so lange mit Brom versetzt, bis kein Brom mehr verbraucht wurde, was nach Zusatz von circa 3 Grm. Brom der Fall war. Nun wurde, um den massenhaft entstandenen BrH zu entfernen, in Wasser gegossen, das Öl mit einigen Tropfen Natriumdisulfidlösung entfärbt und mit Wasser gewaschen; hiernach wog das (noch feuchte) Öl 4.7 Grm.; das Monobromsubstitutionsproduct  $C_6H_9Cl_2BrO$  verlangt 4.4 Grm. Das Öl war übrigens, wie eine Vacuum-Destillation ergab, nicht einheitlich; wie es scheint, war neben dem, bei circa  $160-170^\circ$  bei 20 Mm. siedenden Alkohol  $C_6H_9Cl_2Br.OH$  sein leichter flüchtiges (durch den BrH entstandenes) Bromid zugegen.

Oxydationsversuche. Diese, sowie die folgenden Versuche führten zu keinem klaren Resultate.

Circa 1 Grm.  $C_6H_{10}Cl_2O$  wurden in drei Volumen rauchender Salpetersäure gelöst; nach einigen Minuten trat Erwärmung und Entwicklung rother Dämpfe ein, worauf das Gefäß in kaltes Wasser gestellt wurde. Nach 48 Stunden ( $CO_2$  und Oxalsäure waren reichlich entstanden) wurde bis  $120^\circ$  abdestillirt. Das Destillat enthielt circa 0·3 Grm. Chlorpikrin. Der Rückstand (circa 0·3 Grm.) erstarrte beim Erkalten nur theilweise, er enthielt Oxalsäure und (nach dem Geruch) Monochloressigsäure; mit Wasser zusammengebracht, blieben circa 0·15 Grm. eines schweren Öles ungelöst, das sich in Kalilauge nicht löste, Stickstoff enthielt (nach der Na-Probe) und einen an Salpetersäureäther erinnernden Geruch besass. Die Salpetersäure scheint also das Molekül  $C_6H_{10}Cl_2O$  ganz zerstört zu haben.

Chromsäure-Gemisch wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf den Alkohol  $C_6H_{10}Cl_2O$  kaum ein; beim Erhitzen findet energische Reaction statt: viel  $CO_2$  geht weg, das Chlor des Alkohols geht heraus, sehr viel Chromsäure wird verbraucht; es entsteht ein wenig Essigsäure (?) und ein nicht flüchtiger, halbflüssiger, harziger Körper.

Kalte, schwefelsaure Chamäleonlösung wird vom Alkohol  $C_6H_{10}Cl_2O$  langsam entfärbt; der letztere verliert dabei Chlor.

Der Alkohol  $C_6H_{10}Cl_2O$  reducirt kochende, mit etwas Ammoniak versetzte Silberlösung kaum merklich (nur in dem Grade als er von heissem Wasser verändert wird); wenn man aber noch etwas Kalilauge zugibt, so tritt starke Silberreduction unter Spiegelbildung ein, wobei gleichzeitig  $AgCl$  entsteht.

Verhalten zu Jodwasserstoff. Circa 6 Grm.  $C_6H_{10}Cl_2O$  wurden mit 60 Grm. rauchender Jodwasserstoffsäure in einem Glasrohr zusammengebracht, wobei sofort Jodfärbung eintrat, und fünf Tage bei Zimmertemperatur unter häufigem Umschütteln stehen gelassen. Hiernach war der Röhreninhalt gleichmässig schwarz, am Boden der Röhre bemerkte man jedoch eine dickere, circa 4 CC. einnehmende Flüssigkeit. Durch Zusatz von Kalilauge wurde die Jodfärbung entfernt. Die wässerige Schicht, mit einem Theil des schwarzen Öles, wurde destillirt, wobei ein wenig Jodoform ins Destillat ging. Als das schwarze, dicke Öl (circa

4 Grm.) im Vacuum erhitzt wurde, destillierte (unterhalb 100°) nur wenig (circa 0·2 Grm.) eines fast farblosen Öles von äusserst stechem Geruch, das Meiste blieb jedoch im Rückstand als pechartige Masse.

Auch als der Alkohol  $C_6H_{10}Cl_2O$  mit rauchender Jodwasserstoffsäure (nach fünftägigem Stehen) auf circa 170° erhitzt wurde, traten fast nur schwarze, pechartige Massen auf; nur in ganz geringer Menge war ein flüssiger flüchtiger Kohlenwasserstoff entstanden.

Der Alkohol  $C_6H_{10}Cl_2O$  gibt nicht die Jodoformreaction.

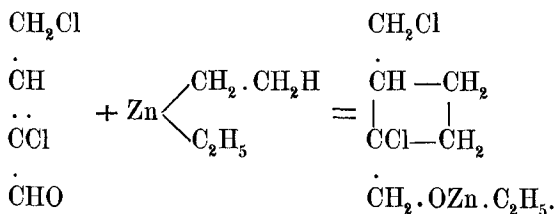
Verhalten zu Basen. Ein halbes Gramm  $C_6H_{10}Cl_2O$  wurde mit kochendem Wasser und Bleioxyd eine halbe Stunde behandelt, wonach der „Alkohol“ verschwunden war; dann zum Theil destillirt: das klare, fast geruchlose Destillat gab mit Fuchsin-Schwefligsäure keine Rothfärbung; dem, viel  $PbCl_2$  enthaltenden Rückstand konnte durch Äther eine dicke, schwach gelbgefärbte, harzige Flüssigkeit von bitterem Geschmack entzogen werden.

Ebenso „verharzt“ der Alkohol  $C_6H_{10}Cl_2O$  beim Schütteln mit kalter Pottaschelösung, mit Kali- oder Natronlauge oder mit Barytwasser. Beim Schütteln mit kalter Natronlauge habe ich mich überzeugt, dass das ganze Chlor des „Alkohol“ herausgeht.

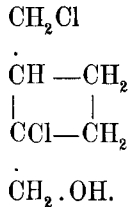
Darnach ist es höchst wahrscheinlich, dass unter dem Einfluss von Basen, wie ja auch das oben beschriebene Verhalten des Acetats zu kochendem Barytwasser darauf hinweist, aus dem Alkohol  $C_6H_{10}Cl_2O$  beide Chloratome herausgenommen werden.

### Hauptergebnisse.

Die mitgetheilte Untersuchung hat gelehrt, dass die Einwirkung von Zinkäthyl auf  $\alpha\gamma$ -Dichlorcrotonaldehyd verläuft nach der Gleichung:



Das so entstandene „Zwischenproduct“ zerfällt dann beim Eintragen in verdünnte Schwefelsäure in  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  und in den Alkohol



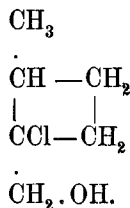
Durch den Umstand, dass dieser Alkohol ein Derivat des „Tetramethylen“ ist, sind so manche Eigenthümlichkeiten seines chemischen Verhaltens bedingt.

Der procentischen Zusammensetzung nach ist der Körper ein Chlorsubstitutionsproduct eines Alkohols von der allgemeinen Formel  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$ ; dabei ist er jedoch gesättigt. Ähnliches gilt von seinen Derivaten.

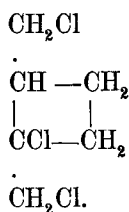
Nach obiger Constitutionsformel sind die beiden Chloratome des Alkohols  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{O}$  verschieden gestellt; das eine befindet sich im Tetramethylenring, das andere in einer Seitenkette. Ein solcher Unterschied in der Stellung von Halogenatomen ist bei Benzolderivaten von massgebendem Einfluss auf die Reactionsfähigkeit der Halogene. Gerade so ist es auch hier. Das eine Chloratom (jedenfalls das der Seitengruppe) reagirt sehr leicht; das andere geht nur ausnahmsweise Reactionen ein.

Essigsäures Silber nimmt aus dem Acetat  $\text{C}_6\text{H}_9\text{Cl}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}$  nur ein Chloratom heraus.

Bei der Reduction des Alkohols  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{O}$  mittelst Eisen und Essigsäure geht ebenfalls nur ein Chloratom heraus; der (als Hauptproduct) entstandene Alkohol  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{ClO}$  wird durch Barytwasser und durch Natriumamalgam nicht verändert und besitzt die Formel:



Wird das Chlorid



mit Barytwasser gekocht, so gehen von den drei Chloratomen nur zwei heraus.

Während in allen diesen Fällen das eine Chloratom nicht in Reaction tritt, erfolgt vollständige Herausnahme des Chlors, sowie totale „Verharzung“ beim Behandeln des Alkohols  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{O}$  mit Alkalien und ähnlich wirkenden Mitteln. Dieses aldehydartige Verhalten des Alkohols  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{O}$  rührt vielleicht daher, dass unter Umständen das Chloratom der Seitenkette Platz wechselt mit einem Wasserstoffatom der Alkoholgruppe, worauf sofort energische Reaction (Oxydation) eintritt.

Bei directer Oxydation zerfällt der Alkohol  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{O}$ . Dies ist vielleicht zu vergleichen mit der beim Oxydiren eintretenden Zerstörung einiger Benzolderivate (o—Chlortoluol und andere Ortho-Derivate, Wasserstoff-Additionsproducte).