

Über die Einwirkung von Chlor auf den Äthylenalkohol (1, 2-Äthandiol)

von

Leon Donciu.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Ad. Lieben an der
k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Jänner 1895.)

Im Jahre 1863 hat A. Mitscherlich¹ die Einwirkung des Chlors auf das Äthylenglycol studirt und war dabei zu zwei Gruppen von Verbindungen gelangt. Die eine siedete zwischen 108° und 200° und erwies sich chlorhältig, die andere war chlorfrei und begann gegen 200° zu sieden.

Aus den chlorfreien Producten konnte Mitscherlich zwei Verbindungen isoliren: Die eine war fest, krystallinisch und schmolz bei 39°. Sie bestand aus gleich vielen Atomen Kohlen- und Wasserstoff, während das Verhältniss des Sauerstoffes zu den genannten Elementen nicht bestimmt werden konnte. Die andere, chlorfreie Verbindung stellte eine ölige Flüssigkeit dar, welche bei 240° zu sieden begann und »deren Zusammensetzung durch das Verhältniss

3 Atome Kohlenstoff: 3 Atome Wasserstoff: 2 Atome Sauerstoff«
ausgedrückt wurde.²

Da indessen Mitscherlich keine genaueren Daten über die von ihm erhaltenen Körper angibt und auch die in Aussicht gestellte Fortsetzung der Arbeit unterblieben ist, so habe ich über Anregung des Herrn Hofrathes Prof. Ad. Lieben die Ver-

¹ C. r. 56, p. 188.

² In diesen Angaben ist H = 1, C = 6, O = 8 gemeint

suche Mitscherlich's wieder aufgenommen, in der Hoffnung, vielleicht auf diesem Wege zum Glycolaldehyd zu gelangen.

Das zu den Versuchen nöthige Glycol stellte ich selbst nach der üblichen Methode¹ aus Äthylenbromid, reiner Pottasche und Wasser dar. Es war fast wasserfrei und siedete bei 193—197°.

Vorversuche. Bei dem ersten Versuche wurde Glycol bei gewöhnlicher Temperatur 18, beim zweiten 30 Stunden gechlort. Nur bei dem zweiten Versuche gelang es mir, Spuren einer Entwicklung von Chlorwasserstoff nachzuweisen.

Nach dem Einleiten von CO₂ blieb die Flüssigkeit völlig klar. Durch Destillation der bei diesen Versuchen erhaltenen Körper konnte ich aus ihnen Glycolchlorhydrin, unverändertes Glycol und wenig braunen Rückstand gewinnen.

Die Menge der bei der Chlorung sich entwickelnden Salzsäure wuchs bei einem dritten Versuch, bei dem acht Tage lang fortgesetzt Chlor eingeleitet wurde. Nach dem Durchleiten von CO₂ durch die Flüssigkeit blieb dieselbe wasserklar und farblos. Sie roch noch deutlich nach Salzsäure und zeigte eine Gewichtszunahme um 20%₀ (bei 50 g Glycol um circa 11 g) gegenüber dem Glycol. Bei der Destillation im schwach luftverdünnten Raume entwickelten sich grössere Mengen von HCl, bis bei 200° eine Flüssigkeit überdestillirte, während ein ziemlich dickflüssiger, brauner Rückstand zurückblieb. Aus dem Destillat konnten Chlorhydrin und Glycol isolirt werden.

Der Rückstand lieferte, weiter destillirt, zwischen 210° bis 240° einige brenzliche Destillate. Bei einer erneuerten Destillation gingen die Destillate bei viel niedrigerer Temperatur über.

Da die Einwirkung des Chlors auf das Glycol bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr träge verläuft und auch Mitscherlich keine Angabe macht, bei welcher Temperatur er operirt hatte, um zu den zwei chlorfreien Producten zu kommen, so versuchte ich, das Chlor bei einer Temperatur einwirken zu lassen, welche dem Siedepunkte des Glycols nahe liegt.

¹ Zeller, Hüfner, J. pr. Ch. (2) 11, 229. — Erlenmeyer, Ann. 192, 255.

Die Operation wurde folgendermassen durchgeführt:

In einem Rundkolben mit ziemlich langem Hals von circa 200 cm^3 Inhalt wurden 50 g Glycol bei 140° erhitzt. Der Kolben war mit einem Pfropfen versehen, der drei Bohrungen enthielt. Durch die eine ging das Rohr eines Liebig'schen Kühlers, der mit einer Vorlage und einem Natronkalkthurm verbunden war; die zweite trug ein Thermometer, welches in das Glycol tauchte; durch die dritte ging ein Chloreinleitungsrohr bis zum Kolbenboden. Sowie die Temperatur 140° erreicht hatte, wurde trockenes Chlor in sehr langsamem aber continuirlichem Strome eingeleitet und dabei die Temperatur allmähig auf 160° gesteigert. Nachdem eine grössere Menge überdestillirt war und die Destillation aufzuhören schien, wurde der Kolben allmähig bis auf 180° erhitzt, und diese Temperatur schliesslich beibehalten, bis nichts mehr überzugehen schien. Die ganze Reaction dauerte circa 11—15 Stunden.

Hiebei wurde ein Destillat erhalten, durch welches trockene Kohlensäure geleitet wurde. Es war wasserklar, farblos und roch noch bedeutend nach Salzsäure. Sein Gewicht betrug circa 46 g.

Zum Zwecke des Neutralisirens und Trocknens wurde es in die zehnfache Menge reinen, trockenen Äthers gegossen; der darin unlösliche Theil (wegen anhaftender HCl und H₂O) durch Umschütteln in Suspension erhalten und das Ganze mit trockener Pottasche versetzt. Der Äther wurde unter Benützung einer Wurtz'schen Fractionirrhöhre abdestillirt und der Rückstand ausfractionirt. Dabei konnten (von 50 g Glycol) 20 g Äthylenchlorhydrin vom Siedepunkt 127—131° erhalten werden.

Eine Chlorbestimmung des gereinigten Productes (Siedepunkt 129° uncorr.) nach Carius ergab folgende Zahlen:

0·297 g Substanz lieferten 0·524 g AgCl.

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für C ₂ H ₅ ClO
Chlor	43·43	44·00

Der Kolbenrückstand, welcher im Chlorstrome selbst bei 200° kein Destillat mehr geliefert hatte, stellte nach dem Erkalten eine röthlichgelbe, zähe Masse dar und roch nach Salzsäure. Diese wurde wie oben durch Einleiten von CO₂ in die noch warme Flüssigkeit grösstentheils verjagt und der Rückstand, welcher circa 20 g wog, so oft mit reinem Äther im Kolben selbst geschüttelt, bis nichts mehr in ihn überging. Der Äther wurde jedesmal durch Decantation vom unlöslichen Theile getrennt, dann ungefähr bis auf den zehnten Theil abdestillirt und der Rest in einer Glasschale freiwillig abdunsten gelassen.

A. Rückstand nach dem Abdunsten des Äthers.

Nach der Verdunstung des Äthers hinterblieb eine ziemlich dicke, gelbgefärbte Flüssigkeit, in welcher noch Spuren von HCl bemerkbar waren. Dieselbe blieb zwei Tage im Exsiccator über Schwefelsäure stehen, worauf dann ein Theil der Destillation im Vacuum unterworfen wurde. Dabei zersetzte er sich grösstentheils unter Entwicklung von Salzsäure. Ich musste daher auf Reinigung durch Destillation verzichten, und da sich die Flüssigkeit in Wasser unlöslich erwies, so wurde sie, um sie von der anhängenden HCl zu befreien, mit wenig verdünnter Natronlauge und hierauf einige Male mit einer kleinen Menge Wasser gewaschen, vom Wasser getrennt und über Schwefelsäure im Exsiccator getrocknet.

Der Körper war chlorhältig, wie eine qualitative Analyse ergab. Bei der quantitativen Analyse der bis zur constanten Gewichtsabnahme getrockneten Substanz wurden folgende Werthe erhalten:

- I. 0·283 g Substanz lieferten 0·4185 g CO₂ und 0·157 g H₂O.
- II. 0·4879 g Substanz lieferten bei der Chlorbestimmung nach Carius 0·384 g AgCl.

In 100 Theilen

	Gefunden		Berechnet für C ₆ H ₁₁ ClO ₄
	I	II	
Kohlenstoff	40·27	—	39·56
Wasserstoff	6·14	—	6·05
Chlor	—	19·47	19·23

Eine ungesättigte Verbindung lag nicht vor, da ein Versuch, Brom zu addiren, erfolglos blieb.

Da die Substanz weder zum Krystallisiren (nicht einmal bei -10°) gebracht, noch destillirt werden konnte, so bot sie trotz der ziemlich gut stimmenden Analysenzahlen keine Garantie der Reinheit.

Behandlung des Körpers $C_6H_{11}ClO_4$ mit Natrium in alkoholischer Lösung.

Zum Zwecke der Reduction wurden 12 g des Rohproductes, welches durch Extraction des Kolbenrückstandes mit Äther und Abdunsten des letzteren erhalten wurde, zwei Tage lang im Exsiccator über H_2SO_4 getrocknet, um etwa vorhandene flüchtige Beimengungen (Äther, Chlorhydrin) zu entfernen, in dem fünffachen Gewichte reinen absoluten Alkohols gelöst und mit circa 4 g metallischem Natrium, das in dünne Scheiben geschnitten war, behandelt. Das Natrium wurde in die mit Wasser gekühlte Lösung scheibenweise eingetragen und diese nach jeder Eintragung geschüttelt, bis die Scheibe verschwand. Schon nach den ersten Stücken Natrium färbte sich die Flüssigkeit braunröthlich, später schied sich allmählig Kochsalz aus. Nach beendeter Reaction wurde der Inhalt in eine tiefe, geräumige Glasschale gegossen und der Alkohol durch sehr langsames Abdunsten auf dem Wasserbade grösstentheils entfernt. Der Rückstand nach der Entfernung des Alkohols wurde mit Wasser versetzt und die alkalische Flüssigkeit oft mit Äther ausgeschüttelt. Als Rückstand nach dem freiwilligen Abdunsten des Äthers hinterblieb eine eigenthümlich schwach riechende Flüssigkeit, welche, über Schwefelsäure stehen gelassen, schöne Krystalle ausschied. Dieselben wurden auf Thonplatten ausgebreitet, um von der Mutterlauge befreit zu werden und kurze Zeit über Schwefelsäure getrocknet. Zu ihrer Reinigung wurden sie aus warmem Alkohol solange umkrystallisirt, bis sie scharf den Schmelzpunkt $134-135^{\circ}$ zeigten. Dabei wurde der Alkohol jedesmal durch Abdunsten im Exsiccator über H_2SO_4 und durch Decantation von den Krystallen entfernt.

Diese waren unlöslich in kaltem, ziemlich schwer löslich in heissem Wasser, Alkohol und Äther, dagegen sehr leicht in

Chloroform. — Beim vorsichtigen Erhitzen auf 100° sublimirten sie, erlitten aber dabei eine kleine Zersetzung, so dass sie bei etwas niedrigerer Temperatur schmolzen wie früher. Wurde jedoch das sublimirte Product aus warmem Alkohol umkrystallisirt, so erhielt man Krystalle, welche den obigen Schmelzpunkt zeigten. Die Ausbeute an reinen Krystallen betrug nicht einmal 1% des angewandten Glycols.

Die nach dem Ausschütteln mit Äther zurückgebliebene alkalische Flüssigkeit wurde mit Schwefelsäure neutralisirt und eingedampft, der Abdampfrückstand wiederholt mit absolutem Alkohol aufgenommen und eingedampft, bis sämtliche anorganischen Salze entfernt waren. Nach vollständiger Entfernung des Alkohols blieb jetzt eine zähe, schwach dunkelrothe Masse zurück, die sich nicht reinigen liess. Sie wurde daher mit concentrirter Bromwasserstofflösung im Einschlussrohre auf 110° erhitzt, wobei Äthylbromid auftrat, so dass man annehmen darf, dass eine glycolartige Verbindung vorlag.

Versuche, die Chlorverbindung anstatt mit Na und Alkohol mit Natriumamalgam zu reduciren, um etwa bessere Ausbeuten zu erhalten, führten nicht zum Ziele. Dies liess vermuthen, dass eine eigentliche Reduction nicht stattfand, sondern dass die Bildung der Krystalle nur eine Folge der Einwirkung des fertigen Na-Alkoholat sei. Zur Bestätigung dieser Vermuthung wurde die Chlorverbindung auf ziemlich alkoholfreies Na-Äthylat gegossen und dabei die Menge des angewandten Na ziemlich genau der Menge des vorhandenen Cl angepasst. Bei dieser Behandlungsweise erwärmte sich die Masse etwas und wurde schwach braun, während sich nach dem Schütteln und Stehenlassen Kochsalz ausschied. Die Masse wurde hierauf mit Wasser behandelt und mit reinem Äther extrahirt. Als Rückstand vom ätherischen Extract hinterblieben wieder die oben erwähnten Krystalle, welche nach der Reinigung (durch fractionirte Krystallisation oder durch Trocknen der unreinen Krystalle, einmalige Sublimation zwischen Uhrgläsern bei 90° und Umkrystallisiren aus heissem Methylalkohol) und nach dem Trocknen im Exsiccator, den Schmelzpunkt $134\text{—}135^{\circ}$ (wie oben) zeigten. Die Ausbeute schien etwas besser zu sein, wie bei der Darstellung mit Natrium und Alkohol.

Beim Erhitzen der Chlorverbindung mit überschüssigem Natriumäthylat im Einschlussrohr auf 100° konnten die Krystalle nicht erhalten werden.

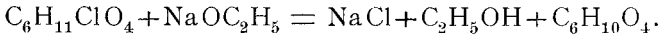
Die Analysen dieses Körpers ergaben folgende Werthe:

- I. $0\cdot196\text{ g}$ gut gereinigter und scharf im Exsiccator getrockneter, glänzender Krystalle lieferten $0\cdot355\text{ g CO}_2$ und $0\cdot1215\text{ g H}_2\text{O}$.
- II. $0\cdot2015\text{ g}$ Substanz lieferten $0\cdot3655\text{ g CO}_2$ und $0\cdot1245\text{ g H}_2\text{O}$.

In 100 Theilen

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	- $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$
Kohlenstoff	49·38	49·46	49·31
Wasserstoff	6·88	6·87	6·85

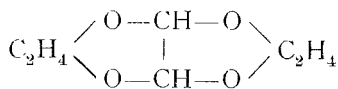
Vergleicht man die Formel $\text{C}_6\text{H}_{10}\overline{\text{O}}_4$ mit der Formel der Chlorverbindung $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{ClO}_4$, so ersieht man, dass die eigentliche Reaction nicht in einer Reduction, sondern in einer Abspaltung von HCl unter Einfluss des Na-Alkoholates bestand, die ungefähr nach folgender Gleichung vor sich ging:



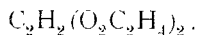
Behandlung des Körpers $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$ mit Bromwasserstoffsäure.

Circa $0\cdot5\text{ g}$ der krystallinischen Verbindung wurden mit überschüssiger, stark concentrirter Bromwasserstofflösung im Einschlussrohr circa 5 Stunden auf 100° erhitzt. Nach dem Öffnen des Rohres konnte eine unlösliche, nach Äthylenbromid riechende Flüssigkeit gewonnen werden, welche durch ihren Schmelzpunkt ($+9^\circ$) und Siedepunkt (circa 130°) als Äthylenbromid erkannt wurde.

Diese Thatsache liess folgende Constitutionsformel für die Krystalle vermuthen:



oder



Sie stellten also wahrscheinlich ein Acetal aus Glyoxal und Glycol dar, »das Glyoxaldiäthylenat« oder »Äthan-1, 2-tetroxydiäthan«.

Da dieser Körper nach dem obigen Verfahren nur schwierig und in geringer Menge erhalten wurde, konnte ich keine weiteren Versuche zur sicheren Feststellung der präsumirten Constitutionsformel vornehmen, so dass mir nur der umgekehrte Weg übrig blieb, durch Synthese aus den vermuthlichen Componenten den Körper zu erhalten.

Synthese des Körpers $C_6H_{10}O_4$.

Das Glyoxal wurde nach der Forcrand'schen Methode aus Paraldehyd und Salpetersäure in Glaszylindern unter Wasserkühlung dargestellt und gereinigt.¹ Das gereinigte Product wurde zur Entfernung des Wassers und der Essigsäure bis zur Consistenz des Glycerins im Vacuum eingedampft,² in eine Glasschale gegossen und über scharf getrocknetem Natronkalk, im Vacuum bis etwa zur Honigconsistenz abdunsten gelassen. Dadurch wurden die letzten Spuren Essigsäure entfernt, nicht aber von Ameisensäure.³

20 g Glyoxal (circa 1 Mol.) von der Consistenz und dem Aussehen des weissgelblichen Honigs, wurden in 40 g Glycol (2 Mol.) eingetragen. Nach längerem Schütteln mischten sich die beiden Flüssigkeiten, worauf in das Gemenge bei gewöhnlicher Temperatur trockener Chlorwasserstoff eingeleitet wurde. Während des Durchleitens des Gases erwärmte sich die Mischung⁴ und trat eine schwache braune Färbung auf. Nach circa $\frac{3}{4}$ Stunden liess die Wärme allmähig nach und es begann sich aus der Mischung Salzsäure zu entwickeln. Nichtsdestoweniger wurde die HCl-Einleitung fortgesetzt, bis die ursprüng-

¹ Pollack, Monatshefte 15, 470.

² Beim stärkeren Eindampfen scheint sich ein anderes Product oder ein schwer lösliches Polymeres des Glyoxals zu bilden.

Ebenso erhielt ich aus syrupösem Glyoxal nach drei Monate langem Stehen über concentrirter Schwefelsäure eine amorphe, feste, undurchsichtige, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche Masse.

³ Behrend und Schmitz, Ann. der Chem. 277, 335—336.

⁴ Allzustarke Erwärmung scheint ungünstig zu sein.

liche Temperatur erreicht war. Darnach blieb das Reactionproduct einige Stunden sich selbst überlassen; hierauf wurde es mit dem doppelten Volum Wasser versetzt und so oft mit reinem Äther geschüttelt, bis in diesen nichts mehr überging.

Von den vereinigten Ätherextracten wurden der Äther bis über die Hälfte abdestillirt und der Rest der freiwilligen Verdunstung überlassen. Als Rückstand hinterblieb eine ziemlich grosse Menge von Krystallen. Dieselben wurden in einem Becherglase aus heissem Methylalkohol fractionirt umkrystallisirt, bis sie den Schmelzpunkt $134-135^\circ$ zeigten.

Die Reinigung der Krystalle konnte auch mit Erfolg durch Sublimation der getrockneten Krystalle bei 90° und Umkrystallisiren aus heissem Methylalkohol bewerkstelligt werden.

Die Ausbeute war eine mässig gute.

Die Analyse der gut gereinigten und im Exsiccator getrockneten Krystalle ergab:

0·335 g Substanz lieferten 0·6055 g CO_2 und 0·2073 g H_2O .

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_2\text{H}_2(\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_4)_2$
Kohlenstoff	49·22	49·31
Wasserstoff	6·86	6·85

Aus den nach Hofmann ausgeführten Dampfdichtebestimmungen berechnete sich das Moleculargewicht (m) mit

	I	II	Berechnet für $\text{C}_2\text{H}_2(\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_4)_2$
	138·4	145·45	146

- I. Volum des Dampfes bei $183^\circ = 99\ 4\ \text{cm}^3$; Zimmertemperatur 24° ; Temperatur des Dampfes 183° ; mittlere Temperatur der kalten, nicht vom Dampfe bespülten Quecksilbersäule 36° ; Gewicht der angewandten Substanz 0·0995 g; Barometerstand bei $24^\circ = 754\ \text{mm}$; Höhe der Quecksilbersäule unterhalb des Dampfmantels bei $36^\circ = 341\ \text{mm}$; Höhe der Quecksilbersäule innerhalb des Dampfmantels bei der Versuchstemperatur $183^\circ = 209\ \text{mm}$. — Daraus $d = 4\cdot794$.

- II. Volum des Dampfes bei $183^{\circ} = 96 \cdot 8$; Zimmertemperatur 26° ; Temperatur des Dampfes 183° ; mittlere Temperatur der kalten, nicht vom Dampfe bespülten Quecksilbersäule 37° ; Gewicht der angewandten Substanz $0 \cdot 097 \text{ g}$; Barometerstand bei $26^{\circ} = 749 \text{ mm}$; Höhe der Quecksilbersäule unterhalb des Dampfmantels bei $37^{\circ} = 340 \text{ mm}$; idem innerhalb des Dampfmantels bei $183^{\circ} = 215 \text{ mm}$. — Daraus $d = 5 \cdot 04$.

Auch die synthetisch erhaltenen Krystalle versuchte ich mit Bromwasserstoff zu erhitzen und erhielt dasselbe Resultat, wie beim Operiren mit den nach der früheren Methode dargestellten. Es bildete sich Äthylenbromid (vielleicht auch Vinylbromid) und es hinterblieb etwas Kohle.

Ob neben diesen Producten noch ein anderer Körper (etwa Glyoxal oder ein Derivat davon) entsteht — was zu erwarten wäre, da sich ja das Äthylenbromid höchst wahrscheinlich nur auf Kosten des im Acetal enthaltenen Glycols bildet, konnte wegen allzugeringer Substanzvorrathes und wegen Schwierigkeiten, die sich dem Operiren entgegenstellten, nicht constatirt werden.

B. In Äther unlöslicher Theil.

Der in Äther unlösliche Rückstand, der sich als chlorfrei erwies, wurde mit Wasser behandelt, in welchem er sich nach längerem Digeriren auflöste. Die Lösung reducirte Silber- und Fehling'sche Lösung in der Hitze. Es konnten darin Spuren von Oxal- und Glyoxylsäure nachgewiesen werden. Versuche, den Aldehyd (Glyoxal, Glycolaldehyd) zu isoliren, welcher die reducirende Wirkung auf Silber- und Fehling'sche Lösung ausübte, blieben erfolglos. Bis jetzt war ich nicht im Stande, eine Reinigungsmethode für dieses Reactionsproduct auszufinden. Eine Reduction mit Natriumamalgalam führte nicht zum Ziel, da die Masse dabei unverändert blieb. Ebenso missglückte der Versuch einer fractionirten Destillation im Vacuum, wobei sich der Körper unter Verkohlung zersetzt.

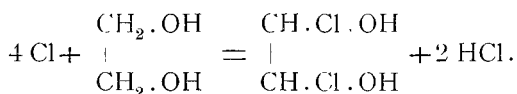
Zur Entfernung der Säuren wurde nun die Lösung der von mehreren Darstellungen herstammenden Rückstände in Wasser

mit CaCO_3 digerirt, das Filtrat abgedampft, wiederholt mit absolutem Alkohol ausgezogen und wieder abgedampft, bis sämtliche Salze entfernt waren. Nach dem Abdampfen und nach vollständiger Entfernung des Alkohols blieb ein zäher, dicker Syrup zurück, welcher mit höchst concentrirter Bromwasserstoffsäurelösung im Einschlussrohr circa 8 Stunden bei 100° bis 110° erhitzt wurde. Nach dem Öffnen der Einschlussröhre wurde die schwerere von der leichteren Schichte getrennt, die erstere mit Wasser ausgewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Der grösste Theil dieser Flüssigkeit ging zwischen 128 — 132° über (Siedepunkt des Äthylenbromids 131°), und wurde durch die Analyse und die Schmelzpunktbestimmung ($+9^\circ$) als Äthylenbromid erkannt.

Nach Vorstehendem darf man wohl mit Wahrscheinlichkeit annehmen, dass der in Äther unlösliche Theil des durch Einwirkung von Chlor auf Glycol erhaltenen Productes wenigstens grösstentheils aus Polyäthylenglycolen besteht, deren Bildung aus Glycol und Glycolchlorhydrin (dessen Entstehung in reichlicher Menge nachgewiesen wurde) leicht begreiflich ist. Damit stimmt die Unlöslichkeit in Äther, die Löslichkeit in Wasser wie in Alkohol, der hohe Siedepunkt und die beobachtete Entstehung von Äthylenbromid bei Behandlung mit Bromwasserstoffsäure. Den Polyäthylenglycolen mag ein einem derselben entsprechender Aldehyd oder mehrere solche Aldehyde beigemischt sein.

Fasst man die Resultate meiner Untersuchungen zusammen, so führen sie zu ungefähr folgender Auffassung des Vorgangs bei der Einwirkung von Chlor auf Glycol.

Zunächst entsteht unter Chlorwasserstoffbildung ein wenig stabiles Chlorsubstitutionsproduct des Glycols, welches leicht in Glyoxal übergehen kann:



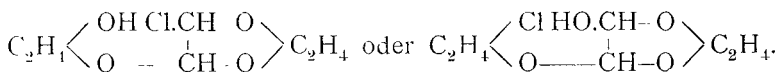
Der entstandene Chlorwasserstoff gibt mit Glycol Chlorhydrin, von dem ein Theil abdestillirt, während ein anderer

Theil auf Glycol unter Bildung von Polyäthylenglycolen einwirkt. Aus diesen können unter dem Einfluss von Chlor sich leicht auch die entsprechenden Aldehyde bilden.

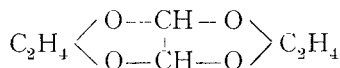
Das Äthylchlorhydrin ist nachgewiesen worden. Die Polyglycole gemischt mit zugehörigen Aldehyden bilden höchst wahrscheinlich den in Äther unlöslichen, in Wasser (übrigens nur langsam) löslichen Theil *B* des Reactionsproductes.

Das oben erwähnte Chlorsubstitutionsproduct $C_2H_2Cl_2(OH_2)$ kann, indem es auf 2 Moleküle Glycol einwirkt, leicht zur Bildung eines Körpers $C_6H_{11}ClO_4$ Anlass geben, der den in Äther löslichen Theil *A* des Reactionsproductes darstellt. Ein Körper von derselben Formel könnte auch aus der Wechselwirkung von Glyoxal (das sich leicht aus dem Chlorsubstitutionsproduct bilden könnte) mit Glycol und Chlorhydrin bei Gegenwart von Chlorwasserstoff hervorgehen.

Der Verbindung $C_6H_{11}ClO_4$ dürfte eine der beiden folgenden Constitutionsformeln zukommen:



Es ist leicht verständlich, dass ein derartiger Körper unter dem Einfluss von Natriumäthylat Chlorwasserstoff abspaltet und die Verbindung



liefert. Diese Constitution kommt ohne Zweifel den oben beschriebenen, bei 134° — 135° schmelzenden Krystallen zu, die einerseits aus $C_6H_{11}ClO_4$, anderseits synthetisch aus Glyoxal und Glycol durch Einwirkung von Chlorwasserstoff dargestellt worden sind. Sie stellen einen acetalartigen Körper dar, der zum Glyoxal und Glycol genau in demselben Verhältniss steht, wie das gewöhnliche Acetal zum Aldehyd und Äthylalkohol.

Zum Schlusse möchte ich mir noch erlauben, Herrn Hofrath Lieben für seine rastlose Unterstützung bei meinen Arbeiten den tiefstgefühlten Dank auszusprechen.