

# Über die Zersetzung von Trichlorisopropyl- alkohol durch wässerige und alkoholische Lauge

von

Dr. Gustav Moßler.

Aus dem chemischen Laboratorium des allgemeinen österreichischen Apothekervereines in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Mai 1908.)

Wird Trichlorisopropylalkohol, dem die Formel  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CCl}_3$  zukommt, mit Lauge übergossen, so entsteht nach einiger Zeit von selbst und bei gewöhnlicher Temperatur lebhaft Gasentwicklung, später färbt sich die Flüssigkeit gelb und nimmt einen eigenartigen, obstähnlichen Geruch an. Diese Erscheinung ist bekannt und wird zur Identifizierung des unter dem Namen Isopral arzneilich verwendeten Präparates benützt, jedoch ist über die Natur des entwickelten Gases und die Ursache dessen Entstehung nichts bekannt. Schon Garzarolli,<sup>1</sup> der den Trichlorisopropylalkohol zuerst darstellte, erwähnt die Zersetzlichkeit durch Lauge, ohne aber eine nähere Untersuchung der Zerfallsprodukte vorzunehmen.

Wird die Zersetzung mit wässriger Lauge in einem geeigneten Apparate vorgenommen, daß das Gas luftfrei erhalten wird, so brennt es mit nicht leuchtender, fahlblauer Flamme. Es wird vollständig von einer ammoniakalischen Kupferchlorürlösung aufgenommen, vorausgesetzt, daß es vorher aus technischen Gründen mit einer gemessenen Luftmenge verdünnt wurde. Beim Einleiten in eine Blutlösung läßt

<sup>1</sup> Liebig's Annalen, 210, p. 77.

sich spektroskopisch der Nachweis der Bildung von Kohlenoxydhämoglobin durch die charakteristischen Absorptionsstreifen und deren Bestehenbleiben nach Zusatz von Schwefelammon nachweisen. Das Gas erscheint damit genügend als Kohlenoxyd charakterisiert. Der bei der Einwirkung der Lauge entstehende eigenartige Geruch und die Verharzung ließ auf Bildung von Aldehyd schließen. Zum Nachweis wurde Trichlorisopropylalkohol in der Weise mit Lauge zersetzt, daß ein durchgeleiteter Luftstrom den gebildeten Aldehyd vor Eintritt der Verharzung möglichst entfernte. Der mit der Luft fortgeführte Aldehyd wurde in Wasser aufgefangen und gab die für einen Aldehyd charakteristischen Reaktionen. Zur näheren Bestimmung, was für ein Aldehyd entstanden war, wurde in schwefelsaurer Lösung oxydiert, die gebildete Säure mit Wasserdampf übergetrieben und das Silbersalz hergestellt.

0·3468 g gaben 0·2248 g Ag.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $\text{CH}_3\text{COOAg}$	Gefunden
Ag .....	64·66	64·83

Daraus ergibt sich, daß Essigsäure gebildet wurde, somit der entstandene Aldehyd Acetaldehyd ist.

Es war die weitere Frage, in welchem Umfange die festgestellte Zersetzung zu Kohlenoxyd und Acetaldehyd erfolgt und ob dabei nicht auch eine andere Umsetzung eintritt. Die Bildung dieser beiden Körper erfolgt offenbar durch Zertrennung des Moleküles und läßt sich aus der entstandenen Menge Kohlenoxyd auch die Aldehydmenge und damit die Größe der nach dieser Richtung hin erfolgenden Zersetzung von Trichlorisopropylalkohol berechnen. Aus der zu Kaliumchlorid übergeführten Chlormenge läßt sich ferner bestimmen, ob die Zersetzung quantitativ erfolgt. Es wurden Versuche mit drei Konzentrationen der einwirkenden Lauge bei gewöhnlicher Temperatur angestellt, und zwar I mit 20prozentiger Kalilauge, II mit 10prozentiger und III mit 5prozentiger Lauge. In der folgenden Zusammenstellung erscheint die angewendete Menge

Trichlorisopropylalkohol angegeben, dann, wieviel davon nach der abgespaltenen Chlormenge umgesetzt wurde, und schließlich, welche Menge Kohlenoxyd dabei entstanden ist.

Eingewogen	Umgesetzt	Kohlenoxyd aus der umgesetzten Menge
I. 0·6001 g	0·5019 g = 83·60%	67·0 cm <sup>3</sup> = 0·0838 g = 97·50%
II. 0·6508 g	0·5720 g = 87·80%	70·6 cm <sup>3</sup> = 0·0883 g = 90·20%
III. 0·4072 g	0·3640 g = 89·30%	43·4 cm <sup>3</sup> = 0·0543 g = 87·10%

Nach dem an Alkali gebundenen Chlor hätte sich ein Teil des Trichlorisopropylalkohols der Umsetzung entzogen. Da aber durch Abtreiben mit Wasserdampf, trotzdem Trichlorisopropylalkohol sehr flüchtig ist, aus dem Reaktionsrückstand kein chlorhaltiger Körper entfernt werden kann, dürfte ein Teil in ein Verharzungsprodukt übergeführt werden, welches das Chlor fest gebunden enthält. Es mag hier vorweggenommen werden, daß auch mit alkoholischer Lauge bei längerem Kochen der Chlorgehalt nicht quantitativ an Alkali gebunden wird. Um die Umsetzungsprodukte festzustellen, welche nach der quantitativen Bestimmung neben Kohlenoxyd und Acetaldehyd vorhanden sein müssen, wurde der Zersetzungsrückstand zunächst noch bei alkalischer Reaktion mit Wasserdampf destilliert, um die Hauptmenge der Verharzungsprodukte wegzutreiben, dann nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure weiter destilliert. Das Destillat wurde wieder zuerst alkalisch gemacht und der Wasserdampfbehandlung unterworfen, dann nach dem Ansäuern destilliert und der Vorgang mehrmals wiederholt, um die hartnäckig anhaftenden Verharzungsprodukte möglichst von einer flüchtigen Säure zu trennen. Das so gereinigte Destillat besaß saure Reaktion, reduzierte Silberlösung und schied aus Quecksilberchlorid in essigsaurer Lösung Kalomel ab. Es war somit Ameisensäure entstanden. Eine quantitative Bestimmung erwies sich mit Rücksicht auf die schwierige und verlustreiche Reinigung als undurchführbar, doch war schätzungsweise nur eine sehr geringe Menge Ameisensäure entstanden. Der Rückstand, welcher eine nicht flüchtige Säure enthalten konnte, wurde mehrmals mit Äther ausgeschüttelt und der Ätherrückstand auf Milchsäure geprüft.

Es konnte nach langwieriger Reinigung von den Verharzungsprodukten das Calciumsalz der Milchsäure hergestellt und an den charakteristischen Krystallen erkannt werden, welche das mikroskopische Bild zeigt. Trotzdem der Nachweis von Ameisensäure und Milchsäure mit 10 g Ausgangsmaterial bei Einwirkung von 10prozentiger Lauge versucht wurde, konnte eine nur sehr geringe Menge der beiden Säuren erhalten werden, was mit der verlustreichen Reinigung im Zusammenhang steht.

Nach den erhaltenen Resultaten wird somit Trichlorisopropylalkohol durch wässrige Lauge in weitaus überwiegender Menge zu Kohlenoxyd und Acetaldehyd zersetzt, daneben entsteht in geringerer Menge Ameisensäure und Milchsäure.

Es wäre zu erwarten, daß bei Einwirkung von alkoholischer Lauge die gleichen Zersetzungsprodukte erhalten werden, wenn auch vielleicht in anderen Mengen, doch ist das nur in bedingter Weise der Fall. Läßt man auf Trichlorisopropylalkohol alkoholische Lauge einwirken, so tritt schwache Erwärmung ein, es bildet sich jedoch kein gasförmiges Zersetzungsprodukt, wenn die zugesetzte Flüssigkeitsmenge bei beliebiger Konzentration der Lauge groß genug ist, daß die stattfindende Selbsterwärmung eine gewisse Grenze nicht überschreitet. Führt man den Versuch mit einer relativ geringen Menge einer starken Lauge und einer entsprechend großen Menge Trichlorisopropylalkohol aus, so wird durch die Selbsterwärmung eine geringe Menge Gas gebildet, bei Verwendung von  $25 \text{ cm}^3$  20prozentiger alkoholischer Lauge und 3 g Substanz wurde in zwei Versuchen  $3 \cdot 2 \text{ cm}^3$  und  $4 \cdot 6 \text{ cm}^3$  Gas erhalten. Wäßrige Lauge hätte nach den früheren Erfahrungen über  $330 \text{ cm}^3$  Gas gebildet. Eine etwas größere Menge wird erhalten, wenn die Einwirkung durch Erwärmen unterstützt wird. Dabei verläuft die Reaktion sehr rasch und infolge der momentan frei werdenden Reaktionswärme fast explosiv. Es wurden bei einem solchen Versuch mit denselben Mengen wie früher  $22 \cdot 3 \text{ cm}^3$  Gas erhalten. Wichtig wegen der später angeführten Überlegung ist die Feststellung, daß neben Kohlenoxyd kein Äthylen nachgewiesen werden konnte, da dies eine eventuelle Bildung von Chloroform als Zwischenprodukt ausschließt.

Um die bei Einwirkung alkoholischer Lauge auftretenden Produkte zu untersuchen, wurde eine größere Menge Trichlorisopropylalkohol der Einwirkung von 5prozentiger alkoholischer Lauge unterworfen, wobei auf 1 Molekül  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CCl}_3$  6 Moleküle KOH angewendet wurden. Gasentwicklung fand dabei nicht statt. Trotz des Überschusses an Kali war nach dreitägigem Stehen noch nicht die gesamte Menge Trichlorisopropylalkohol umgesetzt, da das Gemisch deutlichen Geruch nach Trichlorisopropylalkohol besaß und nach dem Abdestillieren des Alkohols im Destillat durch Kochen mit Lauge Chlor aus dem mitgegangenem Trichlorisopropylalkohol abgespalten werden konnte. Das Reaktionsgemisch war durch Verharzung des entstandenen Aldehyds braunrot geworden. Ein Nachweis des Aldehydes wurde hier nicht versucht, da die Reaktion sehr langsam verläuft und der gebildete Aldehyd offenbar sofort verharzt wird. Nach dem Abdestillieren des Alkohols wurde der Rückstand in der gleichen Weise auf flüchtige und nicht flüchtige Säuren untersucht, wie dies früher bei Einwirkung wässriger Lauge beschrieben wurde. Es konnte die Bildung einer sehr großen Menge Ameisensäure festgestellt werden. Eine quantitative Bestimmung war leider auch hier nicht möglich, da zur Bestimmung von Ameisensäure entweder die Oxydation mit Permanganat oder die Bildung von Quecksilberchlorür aus dem Chlorid dient, die beiden Reaktionen aber auch durch Aldehydharz verursacht werden und eine Abtrennung der flüchtigen sauren Bestandteile des Aldehydharzes in einer den quantitativen Erfordernissen entsprechenden Weise unmöglich ist. Aus der großen Menge des erhaltenen Quecksilberchlorürs ist zu schließen, daß in der Hauptreaktion neben Acetaldehyd Ameisensäure gebildet wird, während bei wässriger Lauge die Reaktion hauptsächlich unter Bildung von Acetaldehyd und Kohlenoxyd verläuft. Als nicht flüchtiges Produkt konnte wieder Milchsäure nachgewiesen werden. Die erhaltene Menge reichte hin, um eine Kalkbestimmung des dargestellten Calciumlaktates durchzuführen. Das Salz wurde nach dem Trocknen bei  $100^\circ$  wasserfrei analysiert.

0·1208 g gaben 0·0307 g CaO.

In 100 Teilen:

	Berechnet für (CH <sub>3</sub> CH(OH)COO) <sub>2</sub> Ca	Gefunden
CaO.....	25·68	25·41

Trichlorisopropylalkohol zerfällt demnach durch Einwirkung alkoholischer Lauge der Hauptmenge nach zu Ameisensäure und Acetaldehyd, untergeordnet entsteht Milchsäure. Verläuft die Zersetzung durch Einwirkung von Wärme rasch, so wird eine geringe Menge Kohlenoxyd entwickelt, welche offenbar statt der entsprechenden Menge Ameisensäure gebildet wird.

Die Zersetzung von Trichlorisopropylalkohol ist vom theoretischen Standpunkte bemerkenswert. Entsprechend der Formel CH<sub>3</sub>.CH(OH).CCl<sub>3</sub> wäre auf den ersten Blick anzunehmen, daß Lauge Milchsäure zu bilden vermag, da der Körper als Chlorid der Ortho- $\alpha$ -oxypropionsäure aufgefaßt werden kann. Eine Zersetzung in diesem Sinne erleidet beispielsweise Acetonchloroform (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>:C(OH).CCl<sub>3</sub>, indem daraus  $\alpha$ -Oxyisobuttersäure entsteht. Die Bildung von Milchsäure findet allerdings statt, aber, wie gezeigt wurde, nur in sehr geringem Maße als Nebenreaktion. Die Spaltung zu Acetaldehyd und Kohlenoxyd beziehungsweise Ameisensäure könnte dadurch erklärt werden, daß Trichlorisopropylalkohol ähnlich wie Chloral zerlegt wird. Wie CCl<sub>3</sub>.CHO hydrolytisch zu CHCl<sub>3</sub> und CHOOH zerfällt, könnte CH<sub>3</sub>.CH(OH).CCl<sub>3</sub> in der gleichen Weise CH<sub>3</sub>.CH(OH)<sub>2</sub> und CHCl<sub>3</sub> liefern, wobei dann der Orthoaldehyd Wasser verliert, und aus Chloroform in bekannter Weise Kohlenoxyd und Ameisensäure entstehen könnte. In keinem Falle konnte aber die intermediäre Bildung von Chloroform nachgewiesen werden. Beim Übergießen mit Lauge löst sich der Körper vollständig auf und die Gasentwicklung findet aus der klaren und auch klar bleibenden Lösung statt. Würde Chloroform gebildet werden, so würde dieses bei wässriger Lauge an einer milchigen Trübung erkenntlich sein, welche bei Chloralhydrat ja sofort eintritt. Auch durch die äußerst empfindliche und die geringsten Spuren von Chloroform anzeigende Isonitrilreaktion ist keine Bildung von Chloroform

nachweisbar. Wird unter Verwendung alkoholischer Lauge bei der Reaktion eine Gasbildung durch Erhitzen gewissermaßen erzwungen, so wird, wie früher angeführt wurde, neben Kohlenoxyd kein Äthylen gebildet. Bei besonders angestellten Versuchen über die Einwirkung alkoholischer Lauge auf Chloroform<sup>1</sup> wurde gefunden, daß neben Kohlenoxyd immer Äthylen entsteht, und zwar in dem merkwürdigen und konstanten Volumverhältnis von 1 Volumen  $C_2H_4$  und 3 Volumen  $CO$ . Auch dies beweist, daß Chloroform nicht als Zwischenprodukt angesehen werden kann.

Zur Erklärung des Zerfalles wird man annehmen dürfen, daß der Körper  $CH_3.CH(OH).CCl_3$  ähnlich wie Chloroform unter dem Einflusse der Lauge Chlorwasserstoff abspaltet, wobei ein Körper  $CH_3.C(OH):CCl_2$  entstehen würde, der sofort unter dem weiteren Einflusse der Lauge die beiden Chloratome gegen Sauerstoff austauscht. Daß ein Zerfall des Körpers  $CH_3.C(OH):CCl_2$  etwa zu  $CH_3.CHO$  und  $CCl_2$ , aus welchem bei weiterer Zersetzung die Entstehung von  $CO$  und  $HCOOH$  denkbar wäre, eintritt, ist nicht anzunehmen, da eben in der vorstehenden Abhandlung gezeigt wurde, daß die Bildung von  $CCl_2$  zur Entstehung von Äthylen aus Alkohol führt, wonach umgekehrt aus dem Fehlen von Äthylen in dem bei Einwirkung von alkoholischer Lauge unter Erwärmen entstehenden Gase geschlossen werden kann, daß  $CCl_2$  intermediär nicht entsteht. Erst das durch Abspaltung von Chlorwasserstoff und Austausch des Chlors entstandene, seiner Konstitution nach wohl sehr unbeständige Zwischenprodukt  $CH_3.C(OH):CO$  wird Acetaldehyd bilden, wobei die Gruppe  $CO$  bei Gegenwart von wässriger Lauge durch einfache Abspaltung zu Kohlenoxyd übergeführt wird. In alkoholischer Lauge findet nicht einfacher Zerfall, sondern hydrolytische Zerlegung statt, wodurch aus  $CH_3.C(OH):CO$  neben  $CH.CHO$  statt  $CO$  dessen Hydrat  $HCOOH$  entsteht. Wahrscheinlich wird unter Zuhilfenahme des Alkohols intermediär der Ameisensäureester gebildet und die Abspaltung der Gruppe  $CO$  als Ameisensäure statt des einfachen Zerfalles unter Bildung von Kohlenoxyd

<sup>1</sup> Siehe die vorhergehende Mitteilung.

durch den Einfluß des Alkohols bedingt. Eine Stütze findet diese Erklärung in dem von Kekulé<sup>1</sup> geführten Nachweise, daß aus alkoholischer Lauge und Chloral Chloroform neben Ameisensäureäthylester gebildet wird, wobei der Zerfall von  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CHO}$  unter Aufnahme von Alkohol zu  $\text{CHCl}_3$  und  $\text{HCOOC}_2\text{H}_5$  stattfindet. Wird die Reaktion mit alkoholischer Lauge durch Erwärmen zu raschem Verlauf gezwungen, so wird man annehmen dürfen, daß neben der durch Hydrolyse gebildeten Ameisensäure eine geringe Menge Kohlenoxyd durch einfachen Zerfall entsteht.

---

<sup>1</sup> Liebig's Annalen, 119, p. 188.