3) Untersuchungen über die Constitution einiger Chloralverbindungen;

von *Victor Meyer* und *L. Dulk* *).

Das Chlorhydrat bildet, wenn man demselben die Formel :

ertheilt, eine der äußerst spärlichen Ausnahmen von der Regel, daß 2 (OH) Gruppen nicht an demselben Kohlenstoffatom hängen können, ohne sofort die Anhydridbildung einzugehen. Für keine der hierher gehörigen Verbindungen (Derivate der Glyoxylsäure, Mesoxalsäure u. s. w.) besitzen wir entscheidende Untersuchungen, welche mit Nothwendigkeit zu der Annahme von zwei Hydroxylgruppen in denselben zwingen. Alle diese Körper lassen sich natürlich, wie man leicht sieht, wenigstens ihrer Zusammensetzung nach eben so wohl auffassen als Vereinigungen der um ein Molecul Wasser ärmeren Verbindungen mit Wasser, wobei das hinzutretende Wassermolecul in ähnlicher Weise wie das Krystallwasser vieler Verbindungen gebunden wäre.

Wenn auch wohl kaum zu bezweifeln ist, daß das Krystallwasser mancher Salze, derjenigen nämlich, welche das sogenannte Halhydratwasser enthalten, nicht als geschlossenes Wassermolecul, sondern in Form von Hydroxylgruppen in das Molecul des Salzes eingetreten sind, so kann doch andererseits eben so wenig bezweifelt werden, daß die Krystallwasserverbindungen derjenigen gesättigten Salze, in welchen das

*) Vorläufige Mittheilungen siehe Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **3**, 445; **4**, 963.

Wasser nur äußerst lose gebunden ist und meist schon durch gelindes Erhitzen entfernt werden kann, nur als moleculare Aneinanderlagerungen des Salzes mit Wasser zu betrachten sind. Es liefse sich daher zu Gunsten der Regel von der Nichtexistenz zweier Hydroxylgruppen an demselben Kohlenstoffatom annehmen, daß alle oben erwähnten Körper nicht als Bihydroxylverbindungen, sondern als um ein Molecul Wasser ärmere Verbindungen zu betrachten seien, an welche sich ein fertiges Wassermolecul, gewissermaßen als Krystallwasser, angelagert habe. Eine Entscheidung dieser Frage war bisher noch für keine der erwähnten Verbindungen gegeben, obwohl die Aufgabe bei den Mitteln, die wir besitzen, um die Zahl der Hydroxylgruppen in einem Molecul zu bestimmen, von vornherein nicht als unlösbar erscheint.

Um zunächst das Chloralhydrat in der erwähnten Richtung zu untersuchen, schien es geeignet, die Einwirkung des Chloracetyls auf dasselbe zu studiren. Dieselbe sollte, im Falle das Chloralhydrat die Formel :

hat, die Bildung eines Diacetylchlorals

veranlassen, während sie, falls dem Chloralhydrat die Formel :

zukommt, nur eine Zersetzung des Wassers zur Folge haben, in keiner Weise aber ein ätherificirtes Chloralhydrat liefern konnte.

1) *Einwirkung von Chloracetyl auf Chloralhydrat und auf Chloral.*

Uebergießt man Chloralhydrat mit Chloracetyl (etwas mehr als zwei Moleculen), so entweichen schon in der Kälte Ströme von Salzsäure, während das Chloralhydrat allmählig in Lösung geht. Zur Vollendung der Reaction wurde die Mischung noch eine Zeit lang im Wasserbade erwärmt. Gießt man nach beendiger Salzsäureentwicklung die Flüssigkeit in Wasser, so scheidet sich sogleich ein Oel aus, welches sich am Boden des Gefäßes ansammelt, und das zuerst mit verdünnter Natronlauge, sodann mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium oder kohlensaurem Kali getrocknet wird. Durch einmalige Destillation erhält man dasselbe in vollkommen reinem Zustande als eine farblose wasserhelle Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,4761 bei 17° C. und angenehmem, gleichzeitig an Früchte und an Campher erinnerndem Geruche, das beim Erhitzen mit concentrirter Kalilauge unter Chloroformbildung zersetzt wird. Der Siedepunkt liegt bei 185° C. (uncorr.). Diese Verbindung bildet sich in nahezu der theoretischen Menge; sie ist indessen nicht das diacetylrte Chloralhydrat, sondern vielmehr nach der Formel :

zusammengesetzt, sie enthält also gerade die Elemente von ein Mol. Chloracetyl und ein Mol. wasserfreiem Chloral = $(\text{C}_2\text{H}_3\text{OCl}, \text{CCl}_3\text{COH})$:

0,2244 Grm. Substanz gaben mit Kalk geglüht 0,5525 AgCl und 0,0131 Ag.

0,2162 Grm. gaben mit chromsaurem Blei verbrannt 0,1717 CO_2 und 0,0428 H_2O .

	Berechnet		Gefunden
Cl_4	142	62,83	62,79
C_4	48	21,24	21,64
H_4	4	1,77	2,17
O_2	32	14,16	—
	226	100,00.	

Die Reaction, bei welcher sich dieser Körper bildet, verläuft offenbar in der Weise, daß zunächst das Wasser des Chloralhydrats durch ein Molecul Chloracetyl zersetzt wird (zu Salzsäure und Essigsäure), während das übrig bleibende wasserfreie Chloral sich sogleich mit einem zweiten Molecul Chloracetyl verbindet :

Daß das bei der Reaction entstehende wasserfreie Chloral sich direct mit Chloracetyl verbindet, kann nicht Wunder nehmen, da ja das Chloral ein gechlorter Aldehyd ist und der Aldehyd sich bekanntlich ebenfalls direct mit 1 Mol. Chloracetyl verbindet :

In der That hat es sich gezeigt, daß die neue Verbindung mit großer Leichtigkeit durch directe Vereinigung von wasserfreiem Chloral mit Chloracetyl erhalten werden kann. Digerirt man eine Mischung beider Körper zu gleichen Moleculen einige Zeit im Wasserbade, so vereinigen sie sich ohne die geringste Salzsäureentwicklung, und die Flüssigkeit scheidet beim Eingießen in Wasser dasselbe schwere, campherartig riechende Oel in fast theoretischer Menge ab.

Entsprechend der Constitution des Chloracetylaldehyds glauben wir die Constitution dieser Verbindung durch die folgende Formel ausdrücken zu müssen :

wonach man sie als den Essigäther eines vierfach gechlorten Aethylalkohols ansehen kann.

Wenn auch durch die beschriebene Reaction die Frage noch nicht endgültig entschieden ist, so gewinnt doch jedenfalls durch dieselbe die Annahme von zwei Hydroxylgruppen im Chloralhydrat nicht eben an Wahrscheinlichkeit, da sich in diesem Falle eine Biacetylverbindung desselben bilden könnte. Als vollständiger Beweis für die bimoleculare Natur des Chloralhydrats kann indessen der Verlauf der Reaction nicht gelten, da es wohl möglich ist, daß das Chloracetyl auf Chloralhydrat, ähnlich wie auf den Aethylenalkohol, leichter wasserentziehend als ätherificirend einwirkt. Bekanntlich liefert ja das Glycol bei Einwirkung von Chloracetyl ebenfalls nicht Diacetylglycol, sondern $C_2H_4 \begin{Bmatrix} Cl \\ OC_2H_3O \end{Bmatrix}$, so daß auch in diesem Falle das Chloracetyl sich anlagert, nachdem es zuvor 1 Mol. H_2O entzogen. Wichtig für die vorliegende Frage ist es jedenfalls, daß, wie aus der Dampfdichte des Chloralhydrats folgt, dasselbe im Gaszustand ein Gemenge von Wasser- und Chloraldampf ist. Sein Gasvolumgewicht wurde von Dumas = 2,76 gefunden; und in der That berechnet sich für eine moleculare Verbindung von Wasser und Chloral die Dichte 2,86, während die Formel :

die doppelte Dichte, nämlich 5,73 erfordert.

2) Einwirkung von Chloracetyl auf Chloralalkoholat.

Da der Versuch beim Chloralhydrat kein völlig entscheidendes Resultat gegeben hatte, so lag der Gedanke nahe, das entsprechende Experiment beim Chloralalkoholat auszuführen; da die Abspaltung von Alkohol jedenfalls weniger leicht stattfindet, wie die von Wasser, so konnte hier eine bestimmtere Antwort auf die Frage erwartet werden: besitzt das Alkoholat die Formel :

Im ersteren Falle war, da eine Ablösung eines Moleculs Alkohol aus einer derartigen Verbindung durch die Einwirkung des Chloracetyls nicht wahrscheinlich ist, die Bildung eines acetylrirten Chloralalkoholats :

zu erwarten, während im zweiten Falle Chloral und Alkohol gesondert wirken mußten, so daß Essigäther und das oben erwähnte Chloracetylchloral (Tetrachloressigäther) hätten entstehen müssen. Der Versuch hat im Sinne der ersten Formel entschieden.

Uebergießt man reines getrocknetes Chloralalkoholat mit Chloracetyl, so findet schon in der Kälte Einwirkung statt. Durch Erwärmen im Wasserbade am aufsteigenden Kühler vollendet man die Reaction, welche unter reichlicher Salzsäureentwicklung vor sich geht. Man gießt darauf die erkaltete Flüssigkeit in Wasser, wäscht sie mehrmals mit Wasser, trocknet über Chlorcalcium und rectificirt. Es gelingt so leicht, ein constant siedendes Product zu erhalten. Dasselbe erwies sich als das erwartete acetylrirte Chloralalkoholat :

die Reaction verlief demnach nach der Gleichung :

Das Acetylchloralalkoholat bildet ein farbloses wasserhelles Oel von angenehmem Geruche, welcher dem des Chlor-

acetylchlorals ähnlich ist. Es siedet constant und unzersetzt bei 198° C. (uncorrigirt). Sein spezifisches Gewicht ist 1,327 bei 11° C. (bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur). Der Körper ist sehr beständig und wird selbst beim Kochen mit concentrirter Kalilauge nicht merklich angegriffen.

0,1569 Grm. Substanz gaben nach Carius' Methode oxydirt 0,2759 AgCl und 0,0074 Ag.

0,1994 Grm. gaben 0,2233 CO₂ und 0,0854 H₂O.

	Berechnet		Gefunden
Cl ₃	106,5	45,22	45,05
C ₆	72	30,57	30,54
H ₉	9	3,82	4,76
O ₃	48	20,39	—
	235,5	100,00.	

Bei der (mit Kupferoxyd und vorgelegtem Kupfer) ausgeführten Verbrennung sublimirte eine kleine Menge Chlor-
kupfer in das Chlorcalciumrohr; dieß erklärt die zu hoch gefundene Wasserstoffmenge.

Der beschriebene Versuch beweist in unzweideutiger Weise die obige Constitutionsformel des Chloralalkoholats und fordert zu erneuter Untersuchung des Chloralhydrats, das sich gegen Chloracetyl so durchaus anders verhält, auf, um zu entscheiden, ob bei der vollständigen Analogie, die dasselbe in Bildungsweise und Eigenschaften mit dem Alkoholat zeigt, auch die Constitution eine entsprechende oder verschiedene sei. Das Resultat des obigen Versuchs steht in vollkommener Uebereinstimmung mit der interessanten Beobachtung Henry's *) über die Einwirkung des Fünffach-Chlorphosphors auf Chloralalkoholat. Henry erhielt hierbei die Verbindung CCl₃—CHCl—OC₂H₅, deren Bildung sich unter der Annahme der Formel :

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 4, 101, 435.

für das Alkoholat direct ergibt, während sie sich bei Annahme der Formel :

nur schwierig erklären liefse.

Das Rohproduct der Einwirkung von Chloracetyl auf Chloralalkoholat ist keineswegs reines Acetylchloralalkoholat; die Flüssigkeit beginnt vielmehr schon unter 100° zu siedend und das Thermometer steigt, ohne an irgend einer Stelle constant zu werden, bis circa 130°, sodann steigt es rapid und zeigt alsbald den Siedepunkt der reinen Substanz, welche schon nach 2- bis 3 maligem Rectificiren constant bei 198° siedet. Wir haben uns vergeblich bemüht, aus dem unter 130° siedenden Antheile der Flüssigkeit eine reine Verbindung zu erhalten; trotz sehr oft wiederholten Fractionirens zeigte sich nirgends ein constanter Siedepunkt; es schien uns endlich zwischen 100 und 105° das Thermometer am langsamsten zu steigen, wir fingen daher das bei dieser Temperatur Uebergehende für sich auf. Dasselbe löste sich zum Theil in Wasser und schien Chloral zu enthalten. Wir wuschen es daher anhaltend mit Wasser, trockneten über Chlorcalcium und analysirten es. Es wurden indessen keine für irgend eine wahrscheinliche Formel passenden Zahlen erhalten. (Gefunden C 30,48 pC., H 5,45 pC., Cl 40,94 pC.) Wir standen daher vorläufig von der Untersuchung dieses augenscheinlich als Nebenproduct, wenn auch in nicht unerheblicher Menge, auftretenden Gemisches von durch Fractioniren nicht trennbaren Substanzen ab und begnügten uns mit der Untersuchung des Hauptproductes, deren Ergebnisse oben mitgetheilt sind.

3) Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Chloral.

Nachdem uns die Darstellung des Acetyläthylchloralhydrats gelungen war, war es in hohem Grade wahrscheinlich, daß auch das Diacetylchloralhydrat, $\text{CCl}_3\text{---CH}\begin{smallmatrix} \text{OC}_2\text{H}_5\text{O} \\ \text{OC}_2\text{H}_5\text{O} \end{smallmatrix}$, dessen Darstellung, wie oben angegeben, durch Behandlung von Chloralhydrat mit Chloracetyl nicht gelingt, existiren müsse. Wir haben daher nach einem anderen Wege zur Darstellung einer derartigen Substanz gesucht und dieß ist uns vollständig gelungen, indem wir die Einwirkung des Essigsäureanhydrids auf wasserfreies Chloral untersuchten. Mischt man diese beiden Verbindungen im Verhältnisse ihrer Moleculargewichte, so findet weder in der Kälte noch bei gelindem Erwärmen irgend welche Reaction statt. Erhitzt man die Mischung indessen einige Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 150°C. , so findet Vereinigung statt, nach der Gleichung :

Die Reaction verläuft ohne Bildung von Nebenproducten.

Der Röhreninhalt, welcher sich bei der Digestion hellgelb färbt (bei stärkerem Erhitzen, bis 170° , tritt Schwärzung ein), wird der fractionirten Destillation unterworfen, wobei zuerst etwas unverbundenes Chloral und Essigsäureanhydrid übergehen, bald aber steigt der Siedepunkt über 200° und nach einigen Rectificationen siedet das Product constant. Die so erhaltene Substanz ist das erwartete Diacetylchloralhydrat, $\text{CCl}_3\text{---CH}\begin{smallmatrix} \text{OC}_2\text{H}_5\text{O} \\ \text{OC}_2\text{H}_5\text{O} \end{smallmatrix}$. Diese Verbindung bildet wie die vorige ein wasserhelles, mit Wasser nicht mischbares Oel, welches unzersetzt bei 221 bis 222°C. (uncorrigirt) siedet. Das specifische Gewicht desselben ist $1,422$ bei 11°C. (bez. auf Wasser von gleicher Temperatur). Sein Geruch ist dem der

früher beschriebenen Verbindungen ähnlich, doch weniger angenehm. Kalilauge ist in der Kälte ohne Einwirkung, beim Kochen jedoch tritt sogleich der Geruch des Chloroforms auf.

0,3308 Grm. Substanz gaben 0,5603 AgCl und 0,0059 Ag.

0,3092 Grm. gaben 0,3239 CO₂ und 0,0790 H₂O.

	Berechnet		Gefunden
Cl ₃	106,5	42,68	42,47
C ₆	72	28,85	28,57
H ₇	7	2,81	2,84
O ₄	64	25,66	—
	249,5	100,00.	

Die Bildung dieses Diacetyl-Trichloräthylidenglycols erfolgt in ganz entsprechender Art, wie die der analogen chlorfreien Verbindung. Bekanntlich erhielt Geuther *) das Diacetyläthylidenglycol :

durch Erhitzen von Essigsäureanhydrid und Aldehyd auf 180°

4) Einwirkung von Eisessig auf Chloral. Isomeres Chloralhydrat.

Vermischt man Eisessig und wasserfreies Chloral, so findet Erwärmung statt. Läßt man die Flüssigkeit über Schwefelsäure verdunsten, so erhält man Krystalle, welche je nach den Versuchsbedingungen, namentlich der rascheren oder langsameren Verdunstung, entweder *gewöhnliches* oder ein *neues isomeres Chloralhydrat* sind.

Bei rascher Verdunstung wurde ein schön krystallisirender Körper erhalten, welcher durch Absaugen und sorgfältiges Abpressen gereinigt genau die Zusammensetzung des Chloralhydrats besitzt; derselbe schmolz bei 80° C., also 23° höher

*) Diese Annalen **106**, 249.

als gewöhnliches Chloralhydrat, mit welchem er also isomer ist. Die Ausbeute ist nur gering.

0,2539 Grm. Substanz gaben 0,6575 AgCl und 0,0031 Ag.

0,1438 Grm. gaben 0,0782 CO₂ und 0,0231 H₂O.

	Berechnet		Gefunden
Cl ₂	106,5	64,35	64,47
C ₂	24	14,50	14,83
H ₃	3	1,81	1,78
O ₂	32	19,34	—
	165,5	100,00.	

Bei langsamer Verdunstung wurden Krystalle von niedrigerem Schmelzpunkt (zwischen 60 und 80° bei verschiedenen Versuchen schwankend), in anderen Fällen vollkommen reines gewöhnliches Chloralhydrat (Schmelzpunkt 57° C.) erhalten. Es ist hiernach kaum zweifelhaft, daß das neue Chloralhydrat unter gewissen Bedingungen in das gewöhnliche überzugehen vermag.

Es warf sich zunächst die Frage auf, ob bei dieser Entstehung von *Chloralhydrat* die *Essigsäure* Wasser abgibt und in *Essigsäureanhydrid* übergeht. Diefz zu entscheiden scheint allerdings schwierig, denn offenbar läßt sich durch Destillation das *Essigsäureanhydrid* nicht neben Chloralhydrat nachweisen; da nämlich Chloralhydrat beim Verdampfen in *Chloral* und *Wasser* zerfällt, so würde natürlich das Essigsäureanhydrid durch das frei gewordene Wasser in Essigsäure übergehen. Es wurde daher in der Art auf Essigsäureanhydrid geprüft, daß man zu der Flüssigkeit *Phenol* brachte und gelinde erwärmte; war Essigsäureanhydrid zugegen, so mußte sich *essigsaures Phenol* bilden, während Eisessig auf Phenol bekanntlich nicht einwirkt. Es ergab sich auf diese Weise, daß *Essigsäureanhydrid* nicht gebildet wird. Denn als die mit Phenol erwärmte Masse in Wasser gegossen und mit verdünnter Kalilauge übersättigt wurde, schied sich ein Oel

ab, welches fast nur aus Chloroform bestand und sich im Wasserbade vollständig verflüchtigte. Auch beim Schütteln mit Aether gab die alkalische Flüssigkeit an diesen durchaus kein Acetylphenol ab.

Die Constitution zweier isomerer Chloralhydrate, die beide aus dem nämlichen Chloral $\text{CCl}_3\text{—CHO}$ entstehen, läßt sich, wenn man nicht Polymerie zu Hülfe nehmen will, wohl kaum anders erklären, als indem man das eine als *Krystallwasser-Verbindung*, das andere als *Trichloräthylidenglycol* auf-
faßt :

Doch wird sich dieß durch das Experiment wohl kaum entscheiden lassen; denn da sich die neue Verbindung dem gewöhnlichen Chloralhydrat sehr ähnlich verhält, so wird dieselbe bei Einwirkung von Chloracetyl, Essigsäureanhydrid u. s. w. voraussichtlich zunächst in Chloral und Wasser zerfallen und daher dieselben Producte wie Chloral allein liefern. Bei der Schwierigkeit, genügende Mengen der neuen Verbindung zu erhalten, haben wir derartige Versuche bisher noch nicht anstellen können.

5) Chloral und Trimethylamin.

Nähert man einen Tropfen wasserfreien und von Salzsäure befreiten *Chlorals* an einem Glasstabe wasserfreiem *Trimethylamin*, das in einer Kältemischung verflüssigt ist, so bilden sich in der Luft sofort dicke weisse Nebel, wie von Salzsäure und Ammoniak. Um die entstehende Verbindung zu untersuchen wurde wasserfreies Trimethylamin in einer Kältemischung in einem Glasrohr verflüssigt und vorsichtig frisch über Zinkoxyd destillirtes und so von Salzsäure befreites Chloral tropfenweise zugegeben. Jeder Tropfen bewirkt

ein prasselndes Geräusch und lebhaftes Aufkochen der Flüssigkeit; wenn nach Zufügung einer beträchtlichen Quantität Chloral weiterer Zusatz keine bemerkbare Reaction mehr veranlaßt, so ist der Röhreninhalt in eine blendend weißse feste Masse verwandelt, welche man nicht aus dem Rohr bringen kann, ohne es zu zertrümmern, und welche, wenn man die Glasstücke vorsichtig entfernt, vollkommen das Ansehen einer Stearinkerze gewährt. Zu unserm Erstaunen fanden wir, daß diese Substanz, wenn man sie durch Liegenlassen im Exsiccator von anhaftendem Trimethylamin befreit, *absolut frei von Stickstoff* ist. Aus dem Reactionsproduct läßt sich durch Ueberleiten eines Luftstromes das Trimethylamin wiedergewinnen. Bei öfterer Wiederholung dieses Versuches haben wir denn auch gefunden, daß kleine Mengen Trimethylamin viel größere Mengen Chloral in den festen Körper überzuführen vermögen.

Der neue Körper ist offenbar ein Gemenge mehrerer Substanzen, denn alle Lösungsmittel nehmen immer nur einen Theil desselben auf, indem sie, je nach ihrer Natur, entweder ein weißes amorphes Pulver, oder eine aufschwellende Gallerte zurücklassen, während die Lösung verschiedenartige Krystalle liefert. Nach der Bildungsweise dieses Körpers liegt der Gedanke nahe, daß derselbe ein Gemenge von polymeren Modificationen des Chlorals sei, und daß also das Trimethylamin, ähnlich wie nach A. W. Hofmann's Beobachtungen das Triäthylphosphin, polymerisirend wirken kann. Durch die Analyse liefs sich dieß freilich nicht direct nachweisen, denn die wie angegeben dargestellte Substanz ist durch eine klebrige Beimengung verunreinigt, die sie für die Analyse ungeeignet erscheinen läßt, und die man nur durch Lösungsmittel entfernen kann, welche aber ihrerseits, wie schon erwähnt, auf die Verbindung selbst verändernd einwirken. Daß indess

die Verbindung dem Chloral noch außerordentlich nahe steht, geht daraus hervor, daß sie mit alkoholhaltigem Aether das nämliche Product liefert, welches Chloral und Alkohol selbst erzeugen, nämlich *gewöhnliches Chloralalkoholat*. Extrahirt man nämlich die weiße Substanz mit alkoholhaltigem Aether, so scheidet die Lösung beim Verdunsten Krystalle von Chloralalkoholat ab. Die Analyse des so erhaltenen Alkoholats ergab :

0,2167 Grm. gaben 0,4579 AgCl und 0,0165 Ag.

0,2501 Grm. gaben 0,2237 CO₂ und 0,0923 H₂O.

	Berechnet		Gefunden
Cl ₂	106,5	55,04	54,82
C ₄	48	24,80	24,39
H ₇	7	3,62	4,09
O ₂	32	16,54	—
	193,5	100,00.	

Das Alkoholat bildete die charakteristischen atlasglänzenden Spiefse, besaß den Schmelzpunkt 44 bis 46° C. und stimmte überhaupt in allen Eigenschaften mit dem bekannten Chloralalkoholat überein.