Die Annahme einer Säure $C^7H^5NO^2$ ist gerechtfertigt, da bekanntlich Strecker *) in neuester Zeit durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Nitrobenzoësäure einen solchen Körper, den er Azobenzoësäure nennt, erhielt. Die Anwesenheit von freiem Jod hindert zweifelsohne die Ausscheidung der reinen Verbindung.

Die höchst umständliche, einzig bekannte Darstellungsweise der Jodbenzoësäure aus Diazobenzoësäure liess den Wunsch einer einfacheren Methode gerechtfertigt erscheinen.

Der Versuch, aus benzoësaurem Silber, entsprechend der von Peligot **) angewandten Darstellungsweise von Brombenzoësäure, durch Einwirkung von Jod Jodbenzoësäure zu erhalten, führte zu keinem Resultate.

Eben so wenig der Versuch, die Benzoësäure durch chloresaures Kali und Jodwasserstoffsäure zu jodiren.

Als die zweckmässigste Methode möchte ich die Behandlung der Diazobenzoësäure mit Jod in ätherischer Lösung empfehlen. (Fortsetzung folgt.)

Ueber einige chlorhaltige Abkömmlinge des Acroleins, über Metacrolein und Elaldehyd;

von

A. Geuther ***).

I. Acrolein und Phosphorsuperchlorid.

Bei der Einwirkung von Acrolein auf Phosphorsuperchlorid entsteht, wie Hübner und ich †) früher gezeigt haben, nicht bloss die eine Verbindung, welche wir damals im reinen Zustande dargestellt und Acroleinchlorid (Siedepunct $84^{\circ},5$) genannt haben, sondern noch

*) Ann. der Chem. 129. 129.

**) 1836. Journ. für prakt. Chem. 8. 257.

***)) Als Separatabdruck aus der Jenaischen Zeitschrift für Medicin und Naturwissenschaften vom Herrn Verfasser erhalten.

H. Ludwig.

†) Ann. der Chem. und Pharm. Bd. CXIV. p. 37 und 42.

höher siedende Producte, von welcher einem wir es wahrscheinlich machten, dass dasselbe die nämliche Zusammensetzung, wie das Acroleinchlorid besitze. Um über diese Verhältnisse Klarheit zu erhalten, wurden grössere Mengen Acrolein der Einwirkung von Phosphorsuperchlorid unterworfen und darnach, da es früher geschienen hatte, als wenn bei der nachherigen Destillation eine Zersetzung der höher siedenden Producte eintrete, das jedesmal entstehende flüssige Gemisch von Phosphoroxychlorid und den Chlorverbindungen in kleinen Portionen mit viel Wasser wiederholt durchgeschüttelt, und nebenbei durch Abkühlung jede beträchtliche Erwärmung vermieden. Das abgeschiedene Oel wurde, nachdem durch oftmaliges wiederholtes Waschen mit neuen Portionen Wassers die völlige Entfernung des Phosphoroxychlorids erreicht war, über Chlorcalcium entwässert und dann der Destillation unterworfen. Das Thermometer stieg zunächst auf 84° und von da allmähig bis gegen 180° ; zuletzt trat Bräunung in der Retorte und Chlorwasserstoffentwicklung ein. Das Destillat wurde nun durch sehr häufige Fractionen in die es enthaltenden bestimmten Verbindungen zu zerlegen gesucht, nachdem das niedrigst siedende Product, das Acroleinchlorid, entfernt worden war.

Die zwischen 1000° und 1200° übergehende beträchtliche Portion wurde für sich weiter fractionirt und das bei 1120° siedende Product zunächst analysirt. Die erhaltenen, weiter unten aufgeführten Zahlen deuteten für dasselbe die Formel $C^3H^4Cl^2$ an*), ergaben aber noch einen zu hohen Chlor- und zu niedrigen Kohlenstoffgehalt, weshalb diese Portion wiederholt destillirt und das bei 1090° siedende gesammelt wurde. Da die Analyse davon Werthe ergab, welche denen der obigen Formel schon näher kamen, aber immer noch zu wenig Kohlenstoff ergaben, so wurde weiter fractionirt und das bei 1040° Destillirende für sich gesammelt. Eine Chlorbestimmung davon ergab nur noch einen

*) In dieser Abhandlung gelten: $H = 1$, $C = 12$ und $O = 8$.

$\frac{1}{2}$ Proc. zu hohen Chlorgehalt, weshalb eine abermalige Fraction damit vorgenommen und das bei 102^0 Uebergegangene für sich gesammelt wurde. Die davon erhaltenen analytischen Daten stimmen nun mit der Formel $C^3H^4Cl^2$ überein, so dass dieser Siedepunct, als der der reinen Verbindung zu betrachten ist.

Siedepunct: 112^0 .

0,266 Grm. Substanz gaben 0,306 Grm. Kohlensäure, entsprechend 0,08345 Grm. Kohlenstoff = 31,4 Proc. und 0,0915 Grm. Wasser, entsprechend 0,010167 Grm. Wasserstoff = 3,8 Proc.

0,2892 Grm. Substanz lieferten 0,7505 Grm. Chlorsilber, entsprechend 0,18566 Grm. Chlor = 64,2 Proc.

Siedepunct: 109^0 .

0,290 Grm. Substanz gaben 0,3425 Grm. Kohlensäure, entsprechend 0,09341 Grm. Kohlenstoff = 32,2 Proc. und 0,101 Grm. Wasser, entsprechend 0,011222 Grm. Wasserstoff = 3,9 Proc.

Siedepunct: 104^0 .

0,244 Grm. Substanz lieferten 0,63575 Grm. Chlorsilber, entsprechend 0,15722 Grm. Chlor = 64,4 Proc.

Siedepunct: 102^0 .

0,270 Grm. Substanz gaben 0,3225 Grm. Kohlensäure, entspr. 0,08795 Grm. Kohlenstoff = 32,6 Proc. und 0,0955 Grm. Wasser, entspr. 0,0106 Grm. Wasserstoff = 3,9 Proc.

0,1695 Grm. Substanz lieferten 0,43525 Grm. Chlorsilber, entsprechend 0,10764 Grm. Chlor = 63,5 Proc.

Berechnet	Gefunden			
	112^0	109^0	104^0	102^0
$C^3 = 32,5$	31,4	32,2	—	32,6
$H^4 = 3,6$	3,8	3,9	—	3,9
$Cl^2 = 63,9$	64,2	—	64,4	63,5

Nachdem so mit Sicherheit festgestellt war, dass die bei der Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Acroleïn neben dem bei $84^0,5$ siedenden Acroleïinchlorid nahezu in gleicher Menge bei 102^0 entstehende, siedende Verbindung die nämliche Zusammensetzung wie jenes besitzt,

entstand die Frage nach der wahren Natur desselben. Es lag nahe, Beziehungen zwischen den beiden zu vermuthen, wie sie für das Aldehydchlorid und das Elaylchlorür bereits nachgewiesen waren. Die seit der ersten Publication über diesen Gegenstand bekannt gewordenen Untersuchungen Reboul's*) haben nun diese Vermuthungen vollkommen bestätigt, indem, wie im Nachfolgenden gezeigt wird, unsere Verbindung identisch ist mit der aus dem Trichlorhydrin erhaltenen, dem zweifach-chlorwasserstoffsäuren Glycidäther.

Der Siedepunct unserer Verbindung liegt, wie bereits oben erwähnt, bei 102^0 , des zweifach-chlorwasserstoffsäuren Glycidäthers wird von Reboul $101 - 102^0$ angegeben, das spec. Gew. unserer Verbindung wurde gefunden bei $90,5$ zu $1,21$: Reboul fand es für die seinige bei 20^0 zu $1,21$. Es findet sich bei unserer Verbindung die nämliche geringe Zersetzbarkeit bei der Einwirkung des Lichtes oder durch wiederholte Destillationen. Durch Brom wird der zweifach-chlorwasserstoffsäure Glycidäther ohne Entwicklung von Bromwasserstoff in die bei 220 bis 221^0 siedende Verbindung $C^3H^4Cl^2Br^2$ vom spec. Gew. $2,10$ bei 13^0 übergeführt. Ebenso verhält sich unsere Verbindung; das entstehende Product besass den Siedepunct $220 - 211^0$, das spec. Gew. $2,17$ bei 11^0 und die Zusammensetzung $C^3H^4Cl^2Br^2$, wie die folgenden analytischen Resultate beweisen:

$0,54625$ Grm. Substanz gaben $0,26825$ Grm. Kohlensäure, entsprechend $0,07316$ Grm. Kohlenstoff = $13,4$ Procent und $0,078$ Grm. Wasser, entsprechend $0,0087$ Wasserstoff = $1,6$ Proc.

$0,3775$ Grm. Substanz lieferten $0,92075$ Grm. Chlorsilber und Bromsilber = $243,9$ Proc.

Die Formel: $C^3H^4Cl^2Br^2$ verlangt:

$13,3$ Proc. Kohlenstoff; $1,5$ Proc. Wasserstoff und $244,6$ Proc. Chlorsilber und Bromsilber.

*) Ann. der Chem. und Pharm. Supplement Bd. I. p. 229.

Darnach unterliegt es keinem Zweifel, dass unsere Verbindung identisch ist mit dem zweifach-chlorwasserstoffsäuren Glycidäther *). Er steht zum Acroleinchlorid und Acrolein in der nämlichen Beziehung wie der zweifach-chlorwasserstoffsäure Glycoläther (Elaylchlorür) zum Aldehydchlorid und Aldehyd:

Aldehyd	Aldehydchlorid	zweifach-chlorwasserstoffs. Glycoläther:
CH_4, CO^2	$\text{CH}_4, \text{CCl}^2$	$\text{C}^2\text{H}^2, \text{H}^2\text{Cl}^2$
Acrolein	Acroleinchlorid	zweifach-chlorwasserstoffs. Glycidäther:
$\text{C}^2\text{H}_4, \text{CO}^2$	$\text{C}^2\text{H}_4, \text{CCl}^2$	$\text{C}^3\text{H}^2, \text{H}^2\text{Cl}^2$

Die directe Bildung dieser Aetherart aus dem Acrolein ist gewiss von besonderem Interesse. Sie bezeugt, wie ausserordentlich leicht die beiden Gruppen in Acrolein, der Kohlenwasserstoff und das Kohlenoxyd, sich gegenseitig in einen kohlenstoffreicheren und wasserstoffärmeren Kohlenwasserstoff und Wasser umzusetzen vermögen, ein Vorgang, der bei anderen Aldehyden nur unter dem Einfluss des Ammoniaks leicht von Statten geht (Tetrelallylammonium, Hydrobenzamid etc.). Eine Umsetzung in eben diesem Sinne erfährt eben so leicht das Acroleinchlorid, indem dasselbe einmal durch die Einwirkung von Brom genau so wie der zweifach-chlorwasserstoffsäure Glycidäther in die bei 220 — 221° siedende Verbindung $\text{C}^3\text{H}^4\text{Cl}^2\text{Br}^2$ übergeht und dann durch Behandlung mit alkoholischer Kalilösung resp. Aethernatron in Aethyläther - Glycidverbindungen verwandelt werden kann. In einer früheren Abhandlung haben

*) Damit identisch ist sicherlich auch die von Berthelot und de Luca (Annal. de chim. et de phys. Sér. 3. T. LII. p. 438) mit dem Namen „Epidichlorhydrin“ belegte Verbindung. So wie sie von den beiden Chemikern untersucht wurde, war sie noch sehr mit dem chlorreichen Trichlorhydrin verunreinigt, wie die Resultate ihrer Analysen zeigen (gef. 31,0 Proc. C; 3,6 Proc. H; 62,0 Proc. Cl) und woraus sich auch der „gegen 120°“ liegende Siedepunct erklärt (man vergleiche oben). Das Epidichlorhydrin ist zweifach-chlorwasserstoffsaurer Glycidäther, so wie das Epichlorhydrin nach Reboul einfach-chlorwasserstoffsaurer Glycidäther ist.

Hübner und ich *) dieser letzteren Reaction erwähnt und dabei zwei verschiedene Producte erhalten, ein sehr flüchtiges, für das die Chlorbestimmung die Formel C^3H^3Cl wahrscheinlich machte, und ein zweites, das in viel grösserer Menge entstanden war, welches bei etwa 110^0 überdestillirte, in Wasser unlöslich war und einen viel niedrigeren Chlorgehalt, als das erstere besass. Ausserdem deutete ein Verlust bei der Analyse einen Sauerstoffgehalt desselben an.

Während das erstere Product, analog wie beim Aldehydchlorid **), durch einfachen Weggang von Salzsäure aus dem Acroleinchlorid entsteht, indem letzteres dabei zunächst eine Umlagerung in zweifach-chlorwasserstoffsäuren Glycidäther erfahren hatte und so Veranlassung zu Bildung einer Verbindung des Kohlenwasserstoffs C^3H^2 mit nur 1 Mgt. Chlorwasserstoff giebt, findet die Bildung des zweiten Productes unter gleichzeitiger Mitwirkung des Alkohols statt, und zwar gehört dasselbe offenbar zu der Reihe eigenthümlicher gemischter Verbindungen mehrsauriger Alkohole, welche durch Reboul und Lourenço ***) bei dem Glycerin kennen gelehrt worden sind und welche aus dem mehrsaurigen Alkohol (d. i. mehrsaurige Wasserstoffbase) entstehen, indem darin vertretbares Wasser theils durch basische, theils durch saure Verbindungen ersetzt ist. Es ist als chlorwasserstoffsaurer Aethyl-Glycidäther $= C^5H^9O^2Cl$ zu betrachten, entstanden aus dem Acroleinchlorid, das sich zunächst ebenfalls in zweifach-chlorwasserstoffsäuren Glycidäther umgewandelt hatte, nach folgender Gleichung:

Dass der Verbindung diese Formel zukommt, zeigen die in der früheren Abhandlung mitgetheilten analytischen Daten:

*) Ann. der Chem. und Pharm. Bd. CXIV. p. 39.

**) Vergl. Wurtz und Frapolli ebds. Bd. GVIII. p. 223.

***) Ann. der Chem. und Pharm. Bd. CXIX p. 237.

Berechnet	Gefunden	
	mit weing. Kalilauge	mit Aethernatron
C ⁵ = 49,8	49,6	49,0
H ⁹ = 7,5	7,5	7,9
Cl = 29,4	29,5	24,8
O ² = 13,3	—	—
100,0		

In Uebereinstimmung damit steht weiter die dort ebenfalls angeführte Beobachtung, dass diese Verbindung mit Aethernatron im Ueberschuss und im verschlossenen Rohr bei 100° behandelt neue Mengen Kochsalz abschied und das beim nachherigen Verdünnen mit Wasser keine Oelabscheidung mehr statt fand. Sie war dadurch, wie die Analyse der mit Aethernatron dargestellten vorigen Verbindung schon andeutet, offenbar in Diäthyl-Glycidäther = C⁷H¹⁴O⁴ übergegangen, für welche Substanz eine Löslichkeit in Wasser erwartet werden kann, da dieselbe schon beim Monäthyl-Glycidäther von Re-boul*) beobachtet worden ist. Man besitzt demnach auch im Acroleinchlorid, wie natürlich auch im zweifach-chlorwasserstoffsäuren Glycidäther ein Material zur Darstellung gemischter Glycidverbindungen.

Das Verhältniss der erwähnten Verbindungen zu dem Glycidalkohol und zu den bekannten des Glycerins lässt sich durch folgende rationelle Formeln leicht veranschaulichen:

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. Supplembd. I. p. 237.

Nachdem ich diese Beziehungen niedergeschrieben hatte, bekam ich die Dissertation Aronstein's (Göttingen 1864) zu Gesicht, worin sich eine Wiederholung der von Hübner und mir früher untersuchten Einwirkung der alkoholischen Kalilösung resp. des Aethernatrons, und zwar mit dem nämlichen Erfolge, verzeichnet findet. Durch Behandeln der zunächst entstehenden Verbindung $\text{C}^5\text{H}^9\text{ClO}^2$ mit überschüssigem Aethernatron gelang es Aronstein in der That, die Verbindung $\text{C}^7\text{H}^{14}\text{O}^4$ mit einem zwischen $140 - 145^\circ$ liegenden Siedepunkte zu erhalten. Wenn das nun mit dem Obengesagten völlig übereinstimmt, so weicht doch Aronstein's Auffassungsweise dieser Verbindungen wesentlich davon ab. Er glaubt in den beiden Abkömmlingen des Acroleinchlorids noch den Typus des Acroleins annehmen zu müssen und meint, dass die erstere eine Verbindung des Acroleins mit dem Chloräthyl oder wahrscheinlicher (?) ein gemischtes Acetal sei, und die zweite das wahre Aethylacetal des Acroleins darstelle, während ich oben beide Verbindungen dem Typus des Glycidalkohols zugerechnet habe. Dass solche der Auffassungsweise Aronstein's entsprechende Verbindungen existiren, ist möglich, die hier in Betracht gezogenen Verbindungen aber müssen, nach dem, was im Vorhergehenden über den leichten Uebergang des Acroleins und Acroleinchlorids in Glycidverbindungen mitgetheilt wurde, so wie nach dem, was Alsberg*) über die directe Bildung von Glycerinverbindungen aus dem Acrolein gelehrt hat, so wie endlich nach dem hohen Siedepunkte der Verbindung $\text{C}^7\text{H}^{14}\text{O}^4$, als gemischte Glycidverbindungen betrachtet werden. Aus einer Vergleichung der Siedepunkte entsprechender Verbindungen be-

*) Jen. Zeitschrift für Medicin etc. Bd. I. Heft 2. p. 158.

rechnet sich nämlich der Siedepunct des Aethylacetals vom Acrolein (Acrylal) zu 129° , der des Diäthylglycidäthers zu 143° , wie er auch beobachtet worden ist:

Siedepunct		Siedepunct	
Aldehydchlorid: 59°	 Acroleinchlorid	84°	... D = 25°
	D = 15°		D = 45°
Acetal: 104°	 Acrylal	129°	... D = 25°
Elaylchlorür: $82^{\circ},5$	2fach-chorw. Glycidäther: 102°		 D = $19^{\circ},5$
Diäthylglycol-äther: $123^{\circ},5$	D = 41°		D = 41°
	Diäthylglycidäther: 143°		 D = $19^{\circ},5$

Ein Versuch mit zweifach-chlorwasserstoffsauerm Glycidäther wird leicht vollkommene Entscheidung bringen können.

Kehren wir nun zurück zu dem
über 120° siedenden

Theile unseres ursprünglichen Products. Es wurde zunächst eine Probe des zwischen 130 und 140° Uebergangenen analysirt, einestheils um zu erfahren, ob die Verbindung sauerstoffhaltig sei, anderntheils um die Richtung des Unterschiedes in der Zusammensetzung von der früher siedenden Verbindung kennen zu lernen.

$0,2515$ Grm. Substanz gaben $0,2395$ Grm. Kohlensäure, entsprechend $0,06532$ Grm. Kohlenstoff = $26,0$ Procent und $0,0870$ Grm. Wasser, entsprechend $0,009667$ Gramm Wasserstoff = $3,8$ Procent.

$0,2533$ Grm. Substanz lieferten $0,715$ Grm. Chlorsilber, entsprechend $0,1769$ Grm. Chlor = $69,8$ Proc.

$0,2755$ Grm. Substanz lieferten $0,7777$ Grm. Chlorsilber, entsprechend $0,1929$ Grm. Chlor = $70,0$ Proc.

Aus diesen Resultaten liess sich schliessen, dass die Substanz noch ein Gemisch von der früher siedenden und einer höher siedenden, ebenfalls sauerstofffreien, aber chlorreicheren Verbindung darstelle, und dass dieser letzteren wahrscheinlich die Zusammensetzung $C^3H^5Cl^3$ zukommen würde, denn:

	Berechnet	Gefunden	Berechnet
C ³ =	32,5	26,0 —	24,4 = C ³
H ⁴ =	3,6	3,8 —	3,4 = H ⁵
Cl ² =	63,9	69,8 70,0	72,2 = Cl ³
	<hr/> 100,0		<hr/> 100,0.

Körper nun, welchen die Formel C³H⁵Cl³ zukommt, sind das Trichlorhydrin (Siedepunct gegen 155⁰; Berthelot) und das einfach-gechlorte Propylenchlorür (Siedepunct 170⁰; Cahours). Es wurde deshalb das durch wiederholte Fractionen*) erhaltene, zwischen 152 und 156⁰ siedende Product der Analyse unterworfen.

0,290 Grm. Substanz gaben 0,259 Grm. Kohlensäure, entsprechend 0,07064 Grm. Kohlenstoff = 24,4 Proc. und 0,0865 Grm. Wasser, entsprechend 0,009611 Grm. Wasserstoff = 3,3 Proc.

0,202 Grm. Substanz lieferten 0,586 Grm. Chlorsilber, entsprechend 0,14497 Grm. Chlor = 71,8 Proc.

	Berechnet	Gefunden
C ³ =	24,4	24,4
H ⁵ =	3,4	3,3
Cl ³ =	72,2	71,8.

Nachdem nun so die Analyse und der Siedepunct die Substanz als Trichlorhydrin kennzeichneten, so habe ich mich von diesem Resultate doch noch auf andere Weise zu überzeugen gesucht. Das Trichlorhydrin geht bei der Behandlung mit Kalihydrat, wie Re-boul gezeigt hat, in zweifach-chlorwasserstoffsäuren Glycidäther über, ebenso verhält sich unsere Verbindung. Nach Berthelot**) verwandelt sich das Trichlorhydrin „während einiger Stunden mit Wasser und Silberoxyd auf 100⁰ erhitzt“ in Glycerin. Der Versuch wurde auch mit unserer Verbindung und zwar so angestellt, dass die-

*) Es gelingt nur sehr schwer eine genügende Trennung. Geringe Mengen von zweifach-chlorwasserstoffsäurem Glycidäther bewirken, dass die grösste Menge immer wieder zwischen 144 und 150⁰ überdestillirt.

**) Chimie organ. fondée sur la synthèse. Paris 1860. T. II. p. 120.

selbe mit Silberoxyd und dem mehrfachen ihres Volums Wasser im verschlossenen Rohre während 6 Stunden auf 100° erhitzt wurde. Das Rohr hatte sich zum Theil versilbert; nach dem Oeffnen desselben, wobei sich kein Druck im Innern bemerkbar machte, wurde der Inhalt filtrirt und die durchgelaufene Flüssigkeit, welche einen süßen Geschmack besass, auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Dabei fand eine Abscheidung von schwarzem Silber statt. Nach dem Zusatz von wenig Wasser wurde abermals filtrirt; die Lösung besass keinen süßen, wohl aber einen metallischen Geschmack und schied beim Eindampfen auf dem Wasserbade abermals geringe Mengen Silber aus. Sie wurde nun mit überschüssigem Schwefelwasserstoffwasser erwärmt, filtrirt und wieder auf dem Wasserbade eingedampft; es hinterblieb kein Rückstand, in die Schale gebrachtes Wasser nahm keinerlei Geschmack an. Das abfiltrirte Silberoxyd wurde nun in der Kälte mit verdünnter Salpetersäure übergossen; ein Theil ging in Lösung, ein anderer löste sich in der Wärme unter Bildung rother Dämpfe, während ein dritter als Chlorsilber mit dem überschüssig angewandten Oel zurückblieb. Es waren also geringe Mengen eines leicht reducirbaren Silbersalzes, neben Chlorsilber und metallischem Silber entstanden, aber keine nachweisbaren Mengen Glycerin, und der süsse Geschmack des ersten Filtrats rührte von unserer unveränderten Verbindung her, die in geringer Menge in Wasser löslich ist und ihm dabei diesen Geschmack ertheilt.

Da ich nirgends in den verschiedenen Abhandlungen Berthelot's über die Art seines Verfahrens, aus Trichlorhydrin, Silberoxyd und Wasser Glycerin zu erzeugen, nähere Angaben gefunden habe, so wiederholte ich mit aus Glycerin dargestelltem Trichlorhydrin den Versuch, und zwar in ganz der nämlichen Weise, wie oben angegeben wurde. Das Resultat war ganz das nämliche, wie im vorigen Versuche: es war keine Spur von Glycerin nachzuweisen. Demnach kann ich

die oben erwähnte Angabe Berthelot's nicht bestätigen.

Weiter war es das Verhalten des Natriums zum Trichlorhydrin, welches ich mit dem zu unserer Verbindung verglichen habe. Dabei entsteht, wie dort, so auch hier, jener an seinem ausgesprochenen Rettiggeruch erkennbare Kohlenwasserstoff, das Allyl.

Was nun die Bildung des Trichlorhydrins bei der Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Acrolein betrifft, so ist dieselbe abhängig von der Gegenwart von Salzsäure. Diese aber ist immer, wenn auch nur in geringer Menge vorhanden durch die zersetzende Einwirkung, welche die nie ganz auszuschliessende atmosphärische Feuchtigkeit auf das Phosphorsuperchlorid äussert. Man kann ferner auch an eine spätere Entstehung des Trichlorhydrins bei der Zersetzung des entstandenen Phosphoroxychlorid enthaltenden Productes mit Wasser denken, da der zweifach-chlorwasserstoffsäure Glycidäther nach Reboul mit Chlorwasserstoffsäure zusammen Trichlorhydrin bildet. Vielleicht findet thatsächlich Beides statt.

II. Salzsaures Acrolein und Phosphorsuperchlorid.

Als die geeignetste Verbindung, um das Acrolein in Trichlorhydrin überzuführen, erschien darnach das salzsaure Acrolein. Zur Einwirkung des Phosphorsuperchlorids auf dasselbe wurde in einer Retorte, deren Hals in die Höhe gerichtet war, zu 1 Mgt. des ersteren 1 Mgt. der letzteren Verbindung ($C^3H^4O^2$, HCl) im wasserfreien Zustande gebracht. Da in der Kälte nur höchst geringe Einwirkung statt fand, wurde allmähig im Wasserbade erwärmt. Unter Verflüssigung des Retorteninhaltes findet eine reichliche Entwicklung von Salzsäure statt. Nach beendeter Einwirkung wurde das Product in kleinen Mengen zu viel Wasser gefügt, damit durchgeschüttelt und durch wiederholtes Waschen vollständig vom Phosphoroxychlorid befreit. Der Siedepunct der über

Chlorcalcium getrockneten Substanz ging verhältnissmässig rasch auf 130°, und von da an bis 150° destillirte das Meiste bis auf einen geringen, in der Retorte verbleibenden, bräunlich gefärbten und bei weiterem Erhitzen sich unter Salzsäureentwicklung zersetzenden ölförmigen Rückstand über. Von dem bis 150° übergegangenen Destillat wurde zunächst der geringe Theil des niedrig siedenden Productes durch wiederholte fractionirte Destillation zu entfernen und dann aus dem höher siedenden Theile die davon freie Verbindung darzustellen gesucht. Das Letztere gelang nur ausserordentlich schwer: die grösste Menge destillirte immer mit etwas niedrig siedender Verbindung noch zusammen unter 150° über (vergl. oben).

Die Resultate der Analysen einer bei 144° und einer bei 148° übergegangenen Portion lassen indess über die wahre Zusammensetzung der Substanz keinen Zweifel. Sie besitzt in der That die Formel: $C^3H^5Cl^3$ und ist, wie andere Eigenschaften derselben noch zeigen, ebenfalls Trichlorhydrin.

Siedepunct 144°.

0,21575 Grm. Substanz gaben 0,2025 Grm. Kohlensäure, entsprechend 0,05523 Grm. Kohlenstoff = 25,6 Proc. und 0,0715 Grm. Wasser, entsprechend 0,007945 Grm. Wasserstoff = 3,7 Proc.

0,32125 Grm. Substanz lieferten 0,904 Grm. Chlorsilber, entsprechend 0,2236 Grm. Chlor = 69,6 Proc.

Als darauf diese nämliche Portion wieder destillirt wurde, ging ein Theil bei 148° über. Die Analyse davon ergab folgende Zahlen:

0,35375 Grm. Substanz gaben 0,3205 Grm. Kohlensäure, entsprechend 0,08741 Grm. Kohlenstoff = 24,7 Proc. und 0,116 Grm. Wasser, entsprechend 0,01289 Grm. Wasserstoff = 3,6 Proc.

0,28925 Grm. Substanz lieferten 0,827 Grm. Chlorsilber, entsprechend 0,2046 Grm. Chlor = 70,7 Proc.

Diese Resultate, verglichen mit denen, welche das

bei 155⁰ siedende Trichlorhydrin fordert, zeigen zweifellos, dass diese letztere Verbindung den Haupttheil des Productes ausmachte. Von weiteren analytischen Belegen wurde deshalb abgesehen.

Berechnet	Gefunden	
	144 ⁰	148 ⁰
C ³ = 24,4	25,6	24,7
H ⁵ = 3,4	3,7	3,6
Cl ³ = 72,2	69,6	70,7
<hr/> 100,0.		

Das spec. Gew. einer bei 150⁰ übergegangenen Portion betrug 1,37 bei 9⁰,5, während dasselbe für das aus Glycerin dargestellte Trichlorhydrin zu 1,40 bei 8⁰ gefunden wurde.

Gegen Silberoxyd und Wasser bei 100⁰ verhält sich das Product genau so, wie oben vom Trichlorhydrin angegeben worden ist.

III. Metacrolein.

Cartmell und ich *) haben früher gezeigt, wie bei der Behandlung des salzsauren Acroleins mit Kalihydrat unter Bildung von Chlorkalium eine schön krystallisirte Verbindung entsteht, welche die nämliche Zusammensetzung, wie das Acrolein besitzt, das Metacrolein. Bei der Darstellung desselben erleidet ein Theil des angewandten Acroleins eine weitere Zersetzung, indem es unter Entwicklung von Wasserstoffgas ameisensaures und essigsaures Kali erzeugt. So wurden aus 46 Grm. trocknen salzsauren Acroleins, gewonnen aus 73,3 Grm. wasserfreiem Acrolein, anstatt 26,7 Grm. nur 21,5 Grm. Metacrolein erhalten. Ich habe Versuche angestellt, um diesen Verlust zu vermeiden, indess ohne Erfolg. Dabei hat sich ergeben, dass man anstatt des Kalihydrats nicht Natronhydrat gebrauchen kann, weil dasselbe erst bei

*) Ann. der Chem. und Pharm. Bd. CXII. p.6.

höherer Temperatur einwirkt und diese es ist, welche eine weitere Zersetzung des Acroleins begünstigt.

Die das Metacrolein charakterisirenden Eigenschaften sind in jener früheren Abhandlung vollständig mitgetheilt, nur eine jener Angaben, nämlich die, dass es leichter als Wasser sei, ist hier zu berichtigen. Es ist in der That schwerer, sein spec. Gew. beträgt 1,03 bei 80°. Die Eigenschaft desselben, von Wasser sehr schwer benetzt zu werden, so dass selbst breitere dünne Krystallmassen nur sehr schwer oder gar nicht zum Untersinken zu bringen sind, war die Ursache zu jener früheren Angabe. Compacte Massen sinken leicht unter.

Metacrolein und Phosphorsuperchlorid. Zu Phosphorsuperchlorid, das sich in einer mit kaltem Wasser umgebenen Retorte befand, wurde so viel Metacrolein gegeben, dass auf 2 Mgt. Sauerstoff des letzteren 1 Mgt. Phosphorsuperchlorid kam. Es fand eine langsamere und unter geringerer Wärmeentwicklung, als bei gewöhnlichem Acrolein, verlaufende Einwirkung, ohne Chlorwasserstoffentwicklung statt.

Der Retorteninhalt wurde nach Beendigung der Reaction, die zuletzt durch gelindes Erwärmen unterstützt wurde, in kleinen Portionen zu viel Wasser gegeben und damit geschüttelt. Das nach vollkommenem Waschen über Chlorcalcium getrocknete ölförmige Product zeigte bei der Destillation genau die nämlichen Siedepunctsverhältnisse, wie das aus dem gewöhnlichen Acrolein dargestellte. Es begann etwas über 80° zu sieden, während das Thermometer langsam bis 130°, dann rascher bis gegen 160° stieg. Durch Rectification wurde als das flüchtigste Product ein bei 84,5° siedender Theil, also gewöhnliches Acroleinchlorid erhalten. Von dem höher siedenden Theil wurde, da es wichtig war zu erfahren, ob auch der bei 102° siedende zweifach-chlorwasserstoffsäure Glycidäther mit entstanden sei, die zwischen 100 und 110° übergehende, nicht unbeträchtliche Portion für sich gesammelt und nach einer wieder-

holten Rectification der zwischen 102 — 108⁰ destillirende Theil zu einer Chlorbestimmung verwandt.

0,249 Grm. Substanz lieferten 0,64255 Grm. Chlorsilber, entsprechend 0,15896 Grm. Chlor = 63,8 Proc.

Die Formel $C^3H^4Cl^2$ verlangt 63,9 Proc. Das Metacrolein liefert demnach bei der Behandlung mit Phosphorsuperchlorid die nämlichen Producte, wie gewöhnliches Acrolein.

Metacrolein und Essigsäureanhydrid. Metacrolein wurde mit so viel wasserfreier Essigsäure, dass auf 1 Mgt. Sauerstoff im Acrolein etwas mehr als 1 Mgt. Anhydrid ($C^2H^3O^3$) kam, in ein Rohr eingeschlossen. Schon in der Kälte löst sich das erstere leicht in der Säure auf. Während 6 Stunden wurde nun das Gemisch auf 150⁰ erhitzt und dann mit dem Rohrinhalt, welcher Acroleingeruch besass, weiter verfahren, wie bei der Darstellung des zweifach-essigsäuren Acroleins. Das zurückbleibende, genügend gewaschene Oel gab sich durch den Siedepunct von 180⁰, durch den eigenthümlichen Geruch, so wie durch seine Zersetzungsproducte als zweifach-essigsäures Acrolein zu erkennen.

Metacrolein und Ammoniak. Metacrolein wurde mit überschüssigem wässrigen Ammoniak in ein Rohr eingeschlossen und längerer Zeit zunächst auf 100⁰ erhitzt. Ein Theil des Metacroleins geht in Lösung, scheidet sich beim allmäligen Erkalten aber wieder ölförmig (und dann krystallisirend) ab. Eine weitere Veränderung war nicht zu bemerken. Das Rohr wurde hierauf auf 160⁰ während 8 Stunden erhitzt. Beim Erkalten war ebenfalls wieder eine Abscheidung von gelöst gewesenem Metacrolein zu bemerken, das überhaupt seiner Menge nach keine Verminderung erfahren zu haben schien, so wie es auch seiner Natur nach unverändertes Metacrolein geblieben war. Die wässrige Flüssigkeit hatte eine gelbliche Farbe angenommen und besass neben Ammoniak einen Geruch, wie er bei der Verwandlung des Acrolein-Ammoniaks durch Wärme auftritt.

Das Metacrolein ist dem Ammoniak gegenüber also ausserordentlich beständig.

IV. Elaldehyd.

Elaldehyd und Phosphorsuperchlorid. Lässt man zu Phosphorsuperchlorid, das sich in einer mit kaltem Wasser umgebenen Retorte befindet, allmählig so viel Elaldehyd fliessen, dass auf 2 Mgt. Sauerstoff im letzten 1 Mgt. Phosphorsuperchlorid kommt, so findet unter Wärmeentwicklung (die weit geringer ist, als bei gewöhnlichem Aldehyd) eine ruhig verlaufende Einwirkung statt, ohne Chlorwasserstoffentwicklung. Der flüssige Retorteninhalt wurde destillirt und das bis 100° Uebergehende für sich aufgefangen, mit viel kaltem Wasser wiederholt gewaschen, über Chlorcalcium entwässert und destillirt. Es bestand nur aus dem bei 58°,7 siedenden Aldehydchlorid, wie eine damit vorgenommene Chlorbestimmung noch weiter zeigte.

0,3426 Grm. lieferten 0,9887 Grm. Chlorsilber, entsprechend 0,24459 Grm. Chlor = 71,4 Proc. Die Formel $C^2H^4Cl^2$ verlangt 71,7 Proc.

Ausser dieser Verbindung war nur Phosphoroxychlorid entstanden, so dass also auch der Elaldehyd sich hier vollkommen wie gewöhnlicher Aldehyd verhält.

Elaldehyd und Essigsäureanhydrid. Elaldehyd wurde mit so viel wasserfreier Essigsäure $C^2H^3O^3$, dass auf 2 Mgt. Sauerstoff im ersteren etwas mehr als 2 Mgt. Anhydrid kamen, in ein Rohr eingeschlossen und längere Zeit auf 160 erhitzt. Nach dem Waschen mit Wasser blieb eine ölige Flüssigkeit zurück, welche über Chlorcalcium entwässert den Siedepunct und die sonstigen Eigenschaften des zweifach-essigsäuren Aldehyds zeigte. Der Elaldehyd, welcher für sich beim Erhitzen auf 200° nicht verändert wird, giebt also hierbei die Verbindung des gewöhnlichen Aldehyds. Das spec. Gewicht des zweifach-essigsäuren Aldehyds (mit gewöhnlichem Aldehyd dargestellt) hat sich bei 10° zu 1,07 ergeben.

Elaldehyd und Ammoniak. Elaldehyd wurde mit dem mehrfachen Volum von concentrirtem wässerigen Ammoniak in ein Rohr eingeschlossen und während mehrerer Tage auf 100° erhitzt. Da keine Veränderung eingetreten war, wurde die Temperatur während längerer Zeit auf 160° gesteigert. Aber auch da fand nicht die geringste Wechselwirkung statt.

Eine Vergleichung des Verhaltens vom Metacrolein und Elaldehyd in den erwähnten Fällen lehrt also, dass beide sich vollkommen gleich verhalten, indem sie mit Phosphorsuperchlorid und Essigsäureanhydrid die nämlichen Producte, wie das Acrolein und der Aldehyd liefern, durch Ammoniak aber nicht verändert werden.

Jena, den 29. Mai 1864.

Neues Reagens, um die Gegenwart des Quecksilbersublimats im Calomel nachzuweisen;

von

H. Bonnewyn,
Apotheker in Ixelles.

(Als Separatabdruck aus dem *Journal de la Société des Sciences médicales et natur. de Bruxelles* eingesandt; übersetzt von H. Ludwig.)

Diejenigen, welche sich mit der Darstellung chemisch-pharmaceutischer Präparate beschäftigen, wissen, wie viel Sorgen und Vorsichtsmaassregeln mehrere derselben erfordern. Unter diesen stehen die zum innern Gebrauch bestimmten Quecksilberpräparate oben an. Jeder Pharmaceut weiss, dass das Calomel nach seiner Bereitung immer noch etwas Quecksilberchlorid (Quecksilbersublimat), zuweilen beträchtliche Mengen desselben enthält. Deshalb die absolute Nothwendigkeit, dasselbe einem sorgfältigen Auswaschen und einer genauen Prüfung zu unterwerfen, ehe man ihm Einlass in die Pharmacie gewährt. Die allgemein bekannten und jetzt überall angewendeten