Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium der
Universität Graz.

Ueber die Einwirkung von Zinkäthyl und Zink-
methyl auf gechlorte Aldehyde;

von *Karl Garzarolli-Thurnlackh*.

(Eingelaufen den 20. August 1881.)

Bei der Einwirkung des Zinkäthyls auf Acetaldehyd hat Wagner *) das Methyläthylcarbinol erhalten und glaubt damit dargethan zu haben, daß „die Einwirkung des Zinkäthyls auf den Acetaldehyd seiner Einwirkung auf die Aether der Ameisen- und Oxalsäure, auf Säurechloride und dergleichen vollkommen analog ist.“

Es war nun von Interesse, gechlorte Aldehyde einer ähnlichen Reaction zu unterwerfen, und da von solchen Substanzen das Chloral am leichtesten in großen Mengen vollkommen rein erhalten werden kann, so wurde zuerst die Einwirkung des Zinkäthyls auf diesen Körper studirt.

Vorerst sollten die bei Anwendung gleicher Moleculargewichte von Chloral und Zinkäthyl entstehenden Körper untersucht werden.

Dieser Versuch sollte die Frage entscheiden, ob auch in diesem Falle erst die Bildung eines Additionsproducts erfolgt, oder ob sofort eine Ersetzung von Chlor durch Aethylgruppen stattfindet.

Verläuft die Reaction im erst erwähnten Sinne, so müßte beim Zersetzen des Additionsproducts mit Wasser ein dreifach-gechlorter Butylalkohol erhalten werden, während im

*) Diese Annalen 175, 361.

zweiten Fall die Entstehung einer Dichlorbutylverbindung (eventuell Monochlorhexylverbindung) zu erwarten wäre.

Zinkäthyl und Chloral (Trichloräthylalkohol).

Die Einwirkung beider Körper auf einander geschah in der Weise, daß zu einer ätherischen Lösung von Zinkäthyl mit Aether verdünntes Chloral zufließen gelassen wurde *).

Das Reactionsgefäß war ein weithalsiger Kolben, der mit einem dreifach-durchbohrten Kork verschlossen war. Eine Bohrung gestattete den Eintritt von Kohlensäure, die zweite den Abzug der unter Quecksilber austretenden Gase, die dritte enthielt eine Kugelpipette mit Glashahn zum Eintröpfeln des Chlorals. Die Kugel war ebenfalls mit dem Deville'schen Kohlensäureentwickler in Verbindung. Das Ende der Pipette, welches am besten schief abgeschliffen wird, muß unter die Flüssigkeit tauchen, weil sie sonst sehr leicht mit einer weißen festen Masse erfüllt wird, die den weiteren Zufluß des Chlorals verhindert. Der Kolben wird in kaltes Wasser gestellt. Läßt man das Chloral tropfenweise in die ätherische Zinkäthyllösung einfließen, so geht die Reaction unter mäßiger Gasentwicklung sehr ruhig vor sich. Bald beginnt die Abscheidung kleiner nadelförmiger Krystalle, deren Menge sich fortwährend vermehrt, bis endlich der ganze Kolbeninhalt zu einem Krystallbrei erstarrt ist. Eine kleine Menge dieser Krystalle wurde in einer Kohlensäureatmosphäre abgesaugt, mit Aether gewaschen und längere Zeit im Vacuum getrocknet. Der Chlorgehalt der Substanz wurde nach der Methode von Carius ermittelt. Da dieselbe mit Salpetersäure äußerst heftig reagirt, so wurde sie in einem Röhrchen mit eingerie-

*) Zinkäthyl und Chloral reagiren äußerst heftig (unter Abscheidung von Kohle) auf einander, weshalb ein Verdünnungsmittel zugegeben werden muß.

benem Stöpselchen in die Zersetzungsröhre gebracht, diese ausgezogen, mit Salpetersäure gefüllt, nach dem Zuschmelzen tüchtig geschüttelt und nachdem die Zersetzung vollendet war einige Stunden auf 150° C. erhitzt.

0,4296 g Substanz gaben 0,7498 AgCl, entsprechend 43,18 pC. Cl;

eine Verbindung $\begin{array}{c} \text{CCl}_3 \\ | \\ \text{COH}_2(\text{ZnC}_2\text{H}_5) \end{array}$ verlangt 43,92 pC. Cl.

Nachdem das Reactionsproduct etwa 14 Tage sich selbst überlassen war, wurde es mit Wasser zersetzt. Wird eine gröfsere Menge davon mit Wasser zusammengebracht, so erfolgt totale Zersetzung (Abscheidung von Kohle u. s. w.).

Man trägt daher zweckmäfsig nur sehr kleine Mengen in Wasser ein und fügt erst dann wieder eine neue Menge zu, wenn die Umsetzung der vorhergehenden bereits vollzogen ist.

(Um das hierbei ausgeschiedene Zinkhydroxyd zu lösen, wird von Zeit zu Zeit Salzsäure hinzugegeben.)

Es entweicht hierbei ein brennbares Gas und es scheidet sich ein schweres, meist gelb gefärbtes Oel ab. Letzteres wird von der salzsäurehaltigen Flüssigkeit getrennt und diese mit Aether ausgeschüttelt oder der Destillation unterworfen, um die in derselben noch enthaltenen ziemlich bedeutenden Mengen des Reactionsproducts zu gewinnen.

Die gesammte ölige Flüssigkeit wurde nun mehrmals mit Wasser gewaschen, um eventuell als Verunreinigung vorhandenes Chloral, Chlorzink u. s. w. zu entfernen.

Um das Rohproduct zu reinigen, wurde es durch Destillation im Wasserbad vom Aether befreit, hierauf unter Anwendung eines Metallbades fractionirt, wobei folgende Fractionen gewonnen wurden :

Fraction A bis 105° C., Fraction B von 105 bis 145° C., Fraction C von 145 bis 150° C., Fraction D von 150 bis 152° C., Fraction E von 152 bis 170° C.

Als Fraction B nochmals destillirt wurde, ging der größte Theil zwischen 145 und 150° C. über. Derselbe wurde mit C vereinigt fractionirt, wobei die Hauptmenge zwischen 150 und 152° C. überdestillirte. Diese Fraction mit D zusammen destillirt zeigte einen constanten Siedepunkt bei 151° C., $b = 737$ mm. In eine Kältemischung aus Eis und Kochsalz gebracht erstarrt die Flüssigkeit zu großblättrigen Krystallen. Diese Eigenschaft derselben wurde benutzt, um sie von noch anhaftenden geringen Mengen Salzsäure zu befreien. Da die Substanz sehr hygroskopisch ist, mußten besondere Vorsichtsmafsregeln getroffen werden.

In eine ausgezogene Röhre wurde an der verjüngten Stelle ein Glasstab eingeschliffen. Diese Röhre befand sich mit ihrem dünneren Ende in einem Kölbchen, das mit einer Luftpumpe in Verbindung stand. Die Röhre war mit einem Kork geschlossen, der zweifach durchbohrt, den Glasstab und eine Knieröhre, durch welche getrocknete Luft durch den Apparat gesaugt werden konnte, hindurchgehenliefs. Nachdem die Flüssigkeit in die Röhre gebracht worden war, wurde diese mit einer Kältemischung umgeben. In kurzer Zeit war der Röhreninhalt fest geworden und man liefs nun nach Wegnahme der Kältemischung den Apparat wieder Zimmertemperatur annehmen.

Als sich die Krystallmasse zum Theil verflüchtigt hatte, wurde der eingeschliffene Glasstab gelüftet und die Flüssigkeit mittelst der Pumpe abgesaugt. Nachdem nur mehr sehr wenig Mutterlauge abflofs, wurde die Röhre wieder mit dem Glasstab geschlossen, das Kölbchen gegen ein anderes vertauscht und die durch Erwärmen zum Schmelzen gebrachte Substanz in dieses einfliefsen gelassen.

Die Analysen III, IV, V, VI wurden mit auf diese Weise gereinigter Substanz verschiedener Darstellung ausgeführt.

Zinkäthyl und Zinkmethyl auf gechlorte Aldehyde. 67

- I. 0,3148 g Substanz gaben verbrannt 0,1820 CO₂ und 0,0623 H₂O.
 II. 0,1867 g " " 0,5412 AgCl.
 III. 0,5273 g " " verbrannt 0,812 CO₂ und 0,1016 H₂O.
 IV. 0,1864 g " " " 0,111 " " 0,0486 "
 V. 0,1940 g " " 0,5600 AgCl.
 VI. 0,3187 g " " 0,9138 "

In 100 Theilen :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	15,77	—	16,14	16,24	—	—
H	2,19	—	2,14	2,57	—	—
Cl	—	71,70	—	—	71,44	70,97.

Dampfdichtebestimmung nach V. Meyer :

Angewandte Substanz 0,0585 g.

Volumen der verdrängten Luft 9,80 ccm.

Temperatur 16° C.

Barometerstand 732,7 mm.

Dampfdichte 5,16.

Dampfdichtebestimmung nach Hofmann :

Angewandte Substanz 0,1366 g.

Dampfvolumen 101,9 ccm.

Temperatur des Dampfes 140° C.

Höhe der Quecksilbersäule 503,5 mm.

Barometerstand 730,9 mm bei 24,7° C.

Gefundene Dampfdichte 5,11.

Diese Bestimmungen führen zur Formel C₂H₃Cl₃O.

	Berechnet	Gefunden im Mittel aus III, IV, V, VI
C	16,06	16,19
H	2,01	2,35
Cl	71,24	71,21.
	Dampfdichte 5,18	Gefundene Dampf- dichte 5,16 und 5,11.

Dieser Körper besitzt demnach die Zusammensetzung des Aethylalkohols, in welchem drei Wasserstoffatome durch drei Chloratome ersetzt sind und muß, da derselbe bei der Oxydation Trichloressigsäure und mit Acetylchlorid einen dreifach-

gechlorten Essigester liefert, als *Trichloräthylalkohol* bezeichnet werden.

Der Trichloräthylalkohol ist ein in rhombischen Tafeln krystallisirender Körper, der bei $17,8^{\circ}$ C. schmilzt und bei 151° C. ($b = 737$ mm) siedet. Er besitzt einen angenehm ätherischen Geruch und ist in Wasser wenig, in Alkohol und Aether aber in allen Verhältnissen löslich. Sein spec. Gewicht beträgt 1,5500 bei $23,3^{\circ}$ C.

Einwirkung von Acetylchlorid auf den Trichloräthylalkohol.

30 g des Alkohols wurden mit einem kleinen Ueberschuß von Acetylchlorid in einer zugeschmolzenen Röhre während einiger Stunden auf 120 bis 130° erhitzt. Der dunkelgefärbte Röhreninhalt wurde in Wasser einfließen gelassen, das sich ausscheidende Oel abgezogen, mehrmals mit kaltem Wasser gewaschen und mit kohlensaurem Kalk vollkommen von der Säure befreit. Das neuerdings mehrmals mit Wasser behandelte Product wurde über Schwefelsäure getrocknet und dann destillirt. Bis 140° destillirte eine geringe Menge, dann stieg die Temperatur rasch auf 167° C. und blieb nahezu bis zur Beendigung der Operation constant.

Da die Substanz bei der Destillation geringe Zersetzung erleidet, so wurde sie nach längerer Aufbewahrung über Aetzkalk bei vermindertem Druck fractionirt. Bei einem Druck von 18,3 mm wurden zwei Fractionen, die eine bei 71° , die andere von 71 bis 73° C. aufgefangen. Erstere wurde zur Analyse benutzt.

I. 0,2736 g gaben verbrannt 0,2552 CO_2 und 0,0723 H_2O .

II. 0,2119 g „ mit Kalk verbrannt 0,4759 AgCl.

Die Bestimmung der Dampfdichte wurde nach der Methode von V. Meyer (im Dimethylanilindampf) ausgeführt :

Angewandte Substanz 0,0964 g.

Luftvolumen 12,6 ccm.

Zinkäthyl und Zinkmethyl auf gechlorte Aldehyde. 69

Barometerstand 737,8 mm bei 23,5° C.

Gefundene Dampfdichte 6,89.

	Berechnet für $\text{CH}_3(\text{CCl}_3\text{CH}_2)\text{COO}$	Gefunden
C	25,06	25,44
H	2,61	2,93
Cl	55,61	55,55.

Dampfdichte 6,68 Gefundene Dampfdichte 6,89.

Auf Grund dieser Resultate ist der erhaltene Körper als *Essigsäuretrichloräthylester* zu bezeichnen.

Derselbe stellt eine gewürzhaft riechende, farblose, ölige Flüssigkeit dar, die in Wasser unlöslich ist und bei 23,3° C. das spec. Gewicht 1,3907 besitzt.

Bei einem Druck von 736 mm siedet die Substanz bei 167° C., wobei sie eine geringe Zersetzung erleidet; bei 18,3 mm Druck siedet sie unzersetzt bei 71° C.

Oxydation des Trichloräthylalkohols.

Etwa 30 g der Verbindung wurden mit 100 g rauchender Salpetersäure zusammengebracht, in welcher sie sich unter schwacher Erwärmung vollkommen lösten. Nach mehrtägigem Zusammenstehen wurde der größte Theil der Salpetersäure aus dem Wasserbad abdestillirt und dann die Destillation im Oelbad fortgesetzt. Die Temperatur verblieb geraume Zeit bei 122° C., stieg dann aber rasch auf 189° C.

Das zwischen 192 und 199° aufgesammelte Destillat erstarrte in der Vorlage zu einer weißen Krystallmasse. Dieselbe wurde längere Zeit über Aetzkalk und Schwefelsäure getrocknet und im geschmolzenen Zustand analysirt.

Der Schmelzpunkt der sehr hygroskopischen Substanz lag bei 46,5° C.

- I. 0,1819 g Substanz gaben beim Verbrennen 0,101 CO_2 und 0,0194 H_2O .
- II. 0,1968 g Substanz gaben 0,5154 AgCl .
- III. 0,1525 g " " 0,3966 "

Berechnet für		Gefunden		
$C_2HCl_3O_2$		I.	II.	III.
C	14,69	15,14	—	—
H	0,61	1,18	—	—
Cl	65,14	—	64,79	64,34.

Die entstandene Säure ist demnach Trichloressigsäure, mit der sie auch in allen Eigenschaften übereinstimmt. Der zu hoch gefundene Kohlen- und Wasserstoffgehalt dürfte durch eine geringe Verunreinigung der Substanz verursacht sein. Nach Judson *) ist das Bleisalz der Trichloressigsäure das charakteristischste.

Es wurde durch Absättigen der in wenig Wasser gelösten Säure mit Bleicarbonat erhalten.

Beim Stehen über Schwefelsäure schieden sich zuerst in sehr geringer Menge körnige Krystalle und dann rhombische Täfelchen aus. Durch Umkrystallisiren aus Wasser konnten die ersteren entfernt werden und man erhielt zuletzt nur mehr die tafelförmigen Krystalle.

Judson nahm die Bleibestimmung mit bei 100° C. getrockneter Substanz vor. Als dieser Versuch wiederholt wurde, zeigte es sich, daß das Salz beim Trocknen bei 100° C. total zersetzt wird. Sämmtliche Bestimmungen wurden mit lufttrocknem Salz ausgeführt.

- I. 0,2092 g Substanz gaben 0,1176 $PbSO_4$.
 II. 0,1742 g " " 0,0980 "
 III. 0,3368 g " " verbrannt 0,1106 CO_2 und 0,0186 H_2O .

Berechnet für		Gefunden		
$2 Pb(C_2Cl_3O_2)_2 + H_2O$		I.	II.	III.
C	8,87	—	—	8,95
H	0,19	—	—	0,61
Pb	38,27	38,40	38,42	—

Die Säure mit alkoholischem Kali und Anilin erwärmt zeigt die Hofmann'sche Chloroformreaction in ausgezeichneter Weise.

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **3**, 783.

Einwirkung von Kalilauge auf den Trichloräthylalkohol.

Da der Alkohol beim Erwärmen mit alkoholischem Kali und Anilin nur einen äusserst schwachen Geruch nach Phenylcarbylamin zeigt, Chloroformabsplaltung demnach nur in unbedeutendem Masse stattfindet, so war es von Interesse, die bei der Einwirkung von Kalihydrat auf Trichloräthylalkohol entstehenden Producte näher kennen zu lernen.

Der Alkohol löst sich in Kalilauge von 1,25 spec. Gewicht vollkommen auf, nach einiger Zeit jedoch findet eine sehr heftige Einwirkung statt. War eine zu geringe Menge von Kalihydrat angewendet worden, so scheidet sich ein Oel ab, das bei erneutem Zusatz der Base das gleiche Verhalten zeigte.

Um eine zu weit gehende Zersetzung zu vermeiden, liess man die Kalilauge tropfenweise zu dem Alkohol fliesen, der sich in einem mit Rückflusskühler versehenen Kölbchen befand.

Es ist zweckmässig, anfangs schwach zu erwärmen, sobald jedoch die Reaction eintritt, ist dies nicht mehr nöthig. Von Zeit zu Zeit wurde die Reaction der Flüssigkeit mit Lackmuspapier geprüft. Als alles Oel verschwunden war, die Reaction der Flüssigkeit schwach alkalisch blieb und auch beim Erwärmen eine Oelausscheidung nicht mehr erfolgte, wurde mit dem Zusatz von Kalilauge inne gehalten.

Wird die so erhaltene Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, so entweicht Kohlensäure (in geringer Menge) und es scheidet sich ein dunkelbraun gefärbtes Oel ab (A). Die von demselben getrennte Flüssigkeit wurde nun mit Aether ausgeschüttelt (B) und die davon getrennte wässrige Lösung destillirt. Das Destillat enthielt hauptsächlich Salzsäure und geringe Mengen von Ameisensäure.

A. Bei längerem Verweilen im Exsiccator erstarrte das abgezogene Oel grösstentheils zu einer dunkel gefärbten Masse, welche beim Auspressen zwischen Filtrirpapier stark

gelb gefärbte Krystalle zurückliefs. Diese in kochendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle gelöst, schieden nach dem Fitiren beim Erkalten ein Oel aus, das langsam fest wurde. Die Substanz wurde nochmals umkrystallisirt. Sie zeigt alle Eigenschaften einer Säure: die wässrige Lösung reagirt sauer und zerlegt Carbonate unter Entwicklung von Kohlensäure, in Kalilauge löst sich die Substanz leicht und vollständig auf und wird aus dieser Lösung durch Zusatz einer stärkeren Säure als bald erstarrendes Oel abgeschieden.

- I. 0,2851 g Substanz gaben verbrannt 0,2437 CO_2 und 0,0720 H_2O .
 II. 0,2115 g " " 0,1820 CO_2 und 0,0552 H_2O .
 III. 0,1814 g " " 0,3749 AgCl .

	Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_4\text{Cl}_3\text{O}_3$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	23,13	23,31	23,47	—
H	2,41	2,80	2,87	—
Cl	51,32	—	—	51,14.

0,2124 g aus dieser Säure dargestelltes Silbersalz gaben 0,0970 AgCl , entsprechend 34,37 pC. Silber. $\text{C}_4\text{H}_4\text{Cl}_3\text{AgO}_3$ verlangt 34,34 pC. Ag.

Die Säure, welche ich vorläufig als *Trichloräthylglycol-säure*. $\text{HO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CCl}_3$, bezeichnen will, krystallisirt in kleinen rhombischen Blättchen, welche bei $69,5^\circ \text{C}$. schmelzen; sie ist in Aether, Alkohol und kochendem Wasser leicht, in kaltem Wasser dagegen wenig löslich. Beim öfteren Umschmelzen scheint sie Wasser abzugeben, denn die Analyse einer solchen Säure ergab 23,68 pC. C, 2,45 pC. H und 52,08 pC. Cl. Die Salze dieser Säure zersetzen sich bei länger andauerndem Kochen ihrer Lösungen.

B. Der früher erwähnte ätherische Auszug hinterliefs nach dem Abdestilliren des Aethers ebenfalls eine ölige, mit Wasser wenig mischbare Flüssigkeit von stark saurer Reaction.

Dieselbe wurde mit kohlensaurem Kalk versetzt, rasch aufgekocht, vom Ueberschufs des Calciumcarbonats abfiltrirt

und über Schwefelsäure im luftverdünnten Raum zum Krystallisiren gebracht.

Nachdem sich eine reichliche Salzmenge ausgeschieden hatte, wurde sie mittelst der Pumpe von der Mutterlauge getrennt, in Wasser gelöst, mit Knochenkohle entfärbt, filtrirt und im Vacuum eingedampft.

Die nun erhaltenen Krystalle wurden zur Analyse verwendet.

I.	0,2221 g	wasserfreies Salz	gaben	0,0660	CaSO ₄ .
II.	0,1715 g	"	"	0,0526	"
III.	0,3655 g	"	"	0,2840	CO ₂ und 0,0726 H ₂ O.
IV.	0,1315 g	"	"	0,2525	AgCl.

Berechnet für		Gefunden			
Ca(C ₄ H ₄ Cl ₃ O ₃) ₂		I.	II.	III.	IV.
Ca	8,83	8,74	9,02	—	—
C	21,18	—	—	21,19	—
H	1,77	—	—	2,21	—
Cl	47,02	—	—	—	47,49.

Krystallwasserbestimmung :

I.	0,2466 g	Substanz verloren beim Trocknen (105° C.)	0,0246 g.
II.	0,9415 g	"	0,0938 H ₂ O.
III.	0,2076 g	"	bei 125° C. 0,0217 g (der Calciumgehalt des wasserfreien Salzes betrug 8,94 pC.).
IV.	0,2388 g	wasserhaltiges Salz	gaben 0,4030 AgCl.
V.	0,2341 g	"	0,0650 CaSO ₄ .

Berechnet für		Gefunden				
Ca(C ₄ H ₄ Cl ₃ O ₃) ₂ + 3 H ₂ O		I.	II.	III.	IV.	V.
Krystallwasser	10,65	9,93	9,86	10,45	—	—
Cl	42,01	—	—	—	41,75	—
Ca	7,88	—	—	—	—	8,18.

Das trichloräthylglycolsäure Calcium krystallisirt mit 3 Mol. Krystallwasser in glänzenden, meist zu Büscheln vereinigten Nadeln, welche in Wasser ziemlich leicht löslich sind. Das Salz giebt sein Krystallwasser erst bei 120° C. vollkommen ab. Aus dem Calciumsalz wurde durch Fälen mit Silbernitrat das Silbersalz dargestellt. Der hierbei entstehende

74 Garzarolli-Thurnlackh, Einwirkung von

käsige Niederschlag, von der Mutterlauge durch Absaugen getrennt, löst sich in kochendem Wasser unter geringer Reduction auf und beim Erkalten dieser Lösung scheidet sich das Salz in Krystallen aus.

Trichloräthylglycolsäures Silber krystallisirt in dünnen breiten, zu halbkugelförmigen Aggregaten vereinigten Nadeln, welche sich am Licht sehr rasch schwärzen.

I. 0,2140 g Substanz gaben 0,0970 AgCl.

II. 0,1730 g " " 0,0794 "

	Berechnet für $C_4H_4Cl_3AgO_3$	Gefunden	
		I.	II.
Ag	34,34	34,37	34,54.

In der bei der Gewinnung von *trichloräthylglycolsäurem Kalk* erhaltenen Mutterlauge fand sich neben diesen auch noch das leichter lösliche Kalksalz einer anderen Säure vor. Um diese zu gewinnen wurde die Mutterlauge im Vacuum eingedampft und die dabei sich abscheidenden Krystallisationen getrennt gesammelt. Schied eine concentrirte Lösung einer solchen Fraction mit Salzsäure keine Oeltröpfchen ab, so wurde die noch rückständige Mutterlauge mit Salzsäure zersetzt, einige Stunden stehen gelassen (wobei sich meist noch geringe Mengen von Trichloräthylglycolsäure abschieden) und nach dem Filtriren mit Aether extrahirt. Beim Verdunsten des Aethers blieb eine an der Luft zerfließliche Säure zurück, die noch durch Abpressen und wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether gereinigt wurde.

0,2434 g Substanz gaben verbrannt 0,2270 CO_2 und 0,0765 H_2O .

0,3521 g " " 0,5406 AgCl.

	Berechnet für $C_3H_3ClO_3$	Gefunden
C	25,39	25,43
H	3,16	3,48
Cl	37,57	37,98.

Der Schmelzpunkt der Substanz lag bei 47° C. *). Die vorliegende Säure ist demnach *Monochloressigsäure*.

Ein Theil derselben wurde während einiger Stunden mit überschüssigem kohlensaurem Kalk erwärmt. Das aus der so erhaltenen Lösung auskrystallisirende Kalksalz zeigte das charakteristische Aussehen des glycolsäuren Kalks.

Nach diesen Versuchen bilden sich beim Behandeln von Trichloräthylalkohol mit concentrirter Kalilauge Trichloräthylglycolsäure, Monochloressigsäure und geringe Mengen von Ameisensäure.

Die Bildung von Trichloräthylglycolsäure kann so erklärt werden, dafs je zwei Molecule des Trichloräthylalkohols unter Austritt von Wasser sich vereinigen und eine der Gruppen CCl_3 in die Carboxylgruppe übergeht :

Die Monochloressigsäure dürfte kaum als ein directes Zersetzungsproduct des Trichloräthylalkohols zu betrachten sein, vielmehr ihre Entstehung der Zersetzung von trichloräthylglycolsäurem Kali verdanken.

Da während der Einwirkung der Kalilauge auf den Trichloräthylalkohol die Reaction der Flüssigkeit stets sauer war und erst bei Beendigung des Processes schwach alkalisch wurde (das Erwärmen dieser Lösung dauerte nur kurze Zeit), so fand sich die grösste Menge der Monochloressigsäure unverändert vor **). Chloroform und Trichloräthan gehen beim

*) Von einer weiteren Reinigung mußte abgesehen werden, da die Menge der zur Verfügung stehenden Substanz zu gering war.

**) Mit der eingehenderen Untersuchung dieser Trichloräthylglycolsäure bin ich noch beschäftigt und ich sehe daher jetzt davon

Behandeln mit Kalilauge in Ameisen- respective Essigsäure über; ich hoffte daher auch aus dem Trichloräthylalkohol durch die Einwirkung dieser Base Glycolsäure erhalten zu können. Diese Umwandlung ist mir jedoch bisher noch nicht gelungen.

Das Zinkäthyl wirkt auf das Chloral nicht in der von mir erwarteten Weise ein, sondern es findet eine Reduction des letzteren zum entsprechenden Alkohol, dem Trichloräthylalkohol, statt *).

Den dabei stattfindenden Vorgang kann man sich so vorstellen, daß eine Aethylgruppe des Zinkäthyls ein Wasserstoffatom an das Chloral abgibt, mit welchem sich gleichzeitig die Atomgruppe ZnC_2H_5 vereinigt, wodurch die Verbindung $\text{CCl}_3\text{CH(H)OZnC}_2\text{H}_5$ entsteht.

Diese mit Wasser zersetzt liefert den Trichloräthylalkohol.

Der Verlauf der Reaction wird aus folgenden Gleichungen ersichtlich :

ab, eine Erklärung für die Bildung der Monochloressigsäure aus diesem Körper zu geben.

- *) Diese reducirende Wirkung der Organometalle auf chlor- oder bromhaltige organische Substanzen ist auch schon von Anderen beobachtet worden.

So haben Lippmann und Sell (*Journal f. prakt. Chem.* **99**, 163) aus Quecksilberäthyl und Bromessigäther neben Quecksilberäthylbromid und Aethylen hauptsächlich Essigäther erhalten. Winogradow (*diese Annalen* **191**, 125) erhielt Dimethylketon als Nebenproduct bei der Einwirkung von überschüssigem Zinkmethyl auf Bromacetyl bromür. Auch die Bildung der Alkylhydroxalsäureester aus Organometallen und Oxalsäureester wird hierher gerechnet werden müssen (Bogomolez, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **18**, 2395).

Zinkmethyl und Chloral.

Die Vereinigung beider Substanzen geschah in der vorhin erwähnten Weise. Da das Zinkmethyl mit Zuhülfenahme von Aether dargestellt wurde, so war der Gehalt der Flüssigkeit an Zinkmethyl nur annähernd (aus der angewandten Menge von Jodmethyl) bekannt. Es wurden daher, als die Reaction schon sehr träge verlief, von Zeit zu Zeit einige Luftblasen in den Kolben eintreten gelassen. Verursachten dieselben nicht mehr die Bildung weißer Nebel, so wurde, da alles Zinkmethyl verbraucht war, der Zufluss des Chlorals eingestellt.

Der Kolbeninhalt stellte eine gelbliche Flüssigkeit dar, in der sich einige Krystallnadeln befanden. Nach etwa sechstägigem Stehen war die Färbung derselben in Dunkelroth übergegangen.

Um den größten Theil des überschüssigen Aethers zu entfernen, wurde die Flüssigkeit im Wasserbad *erwärmt*, wobei sie zu einer gummiähnlichen Masse eintrocknete *). Beim Zusammenbringen dieser Masse mit verdünnter Salzsäure erfolgt unter Gasentwicklung die Abscheidung eines dunkel gefärbten Oels. Dasselbe wurde mehrmals mit Wasser gewaschen und destillirt, wobei alles zwischen 60° und 180° C. überging. Der zwischen 150 und 160° C. übergegangene Antheil wurde bei längerem Stehen über Schwefelsäure krystallinisch.

Die Krystalle wurden von der Mutterlauge abgesaugt, zwischen Filtrirpapier abgepresst und mehrmals aus Aether umkrystallisirt.

Mit der so erhaltenen Substanz wurden die Analysen ausgeführt, deren Ergebnisse der Formel $C_3H_5Cl_3O$ entsprechen.

*) Das Erwärmen darf nicht zu lange fortgesetzt werden, da sich sonst die Masse unter Feuererscheinung und Abscheidung von Kohle und Zinkoxyd zersetzt.

78 *Garzarolli-Thurnlackh, Einwirkung von*

I. 0,3080 g Substanz gaben 0,2448 CO₂ und 0,0876 H₂O.

II. 0,3110 g " " 0,2510 " " 0,0917 "

III. 0,2628 g " " 0,6924 AgCl.

IV. 0,3455 g " " 0,9105 "

	Berechnet für C ₈ H ₈ Cl ₃ O	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	22,02	21,70	22,01	—	—
H	3,05	3,16	3,29	—	—
Cl	65,14	—	—	65,18	65,21.

Da die Substanz unzersetzt flüchtig ist, so konnte eine Dampfdichtebestimmung ausgeführt werden. Dieselbe geschah nach der V. Meyer'schen Methode.

Angewandte Substanz 0,0991 g.

t = 16,2° C., h = 730 mm.

Volumen der verdrängten Luft 15,7 ccm.

	Berechnet für C ₈ H ₈ Cl ₃ O	Gefunden
Dampfdichte	5,66	5,48.

Die bei der Analyse und der Dampfdichtebestimmung der Substanz erhaltenen Zahlen stimmen befriedigend für die Formel C₈H₈Cl₃O und es muß demnach der entstandene Körper als ein dreifach-gechlorter Propylalkohol aufgefaßt werden.

Derselbe krystallisirt in kleinen farblosen Nadeln, die in Alkohol und Aether leicht löslich sind, mit Wasser zusammengebracht zu einem Oel zerfließen. Er schmilzt bei 49,2° C., sublimirt schon bei gewöhnlicher Temperatur und siedet zwischen 150 und 160° C. *).

Die Substanz besitzt einen angenehmen aromatischen, an Campher erinnernden Geruch. In concentrirter Kalilauge ist sie löslich; diese Lösung zersetzt sich jedoch in kurzer Zeit unter Abscheidung eines ölförmigen Körpers.

*) Eine genaue Siedepunktsbestimmung war der geringen Menge der vorhandenen Substanz wegen nicht ausführbar.

Die Einwirkung von Zinkmethyl auf Chloral verläuft demnach wesentlich anders, als die des Zinkäthyls.

Sie ist analog der Reaction von Zinkäthyl auf Acetaldehyd und man kann den dabei stattfindenden Vorgang durch folgende Gleichungen versinnlichen :

Eine eingehendere Untersuchung behalte ich mir vor.

Das Studium der Einwirkung von Zinkäthyl und Zinkmethyl auf andere gechlorte Aldehyde wird fortgesetzt.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.

1. Zur Kenntnifs des Cotarnins;

von *E. von Gerichten.*

E r s t e A b h a n d l u n g.

Die von Wöhler entdeckte und von Anderson näher studirte Apophyllensäure, ein Oxydationsproduct des Cotarnins, wurde vor einiger Zeit als ein Abkömmling des Pyridins erkannt. Durch Erhitzen mit Salzsäure auf 240° wurde sie unter Methylabspaltung in eine Pyridindicarbonsäure (Cinchomeronsäure) übergeführt. Es lag demgemäfs nahe, diese Säure als einen Monomethyläther der Pyridindicarbonsäure aufzufassen, womit überdies ihre Basicität völlig überein-