Um die Richtigkeit dieser Voraussetzung zu prüfen, wurde die Destillation in einer Atmosphäre reinen Wasserstoffgases vorgenommen und es zeigte sich in einer grossen Anzahl Destillationen, dass die Flüssigkeit im Wasserbad bei niedrigerer Temperatur kochte als in atmosphärischer Luft. Die Differenz betrug ungefähr 2° C. ohne eine Aenderung des Drucks auf die Oberfläche der siedenden Flüssigkeit. Etwas Aehnliches war auch beim Phenylhydrat und andern Flüssigkeiten bemerkbar.

Ann. d. Redact. Wenn die Elementaranalyse nicht so stark differirte, so könnte man glauben, dass Kresylhydrat dasselbe wäre wie Kapnomor, denn des letzteren Eigenschaften stimmen nach Völckel (s. dies. Journ. LX, 73) gut mit denen des erstern überein: die rothe Färbung mit Schwefelsäure, die Unlöslichkeit in Kalilauge, oder Siedepunkt. Die Eigenschaft, bei erneutem Umdestilliren sich zu färben schreibt Völckel dem Kreosot zu, aber bei dieser Zersetzung erhöhte sich der Siedepunkt des Rückstandes, während er nach Will. sich erniedrigt.

XLVI.

Einige neue Derivate des Chloroforms.

Von

A. W. Williamson.

(Chem Gaz. 1854. No. 285 p. 337.)

Man kann bekanntlich die Zersetzung von HCl mit $\overset{\cdot\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}$ entweder so erklären, dass Wasserstoff des Chlorwasserstoffs sich gegen Kalium des Kalihydrats austauscht, oder so, dass Chlor einerseits die Gruppe $\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}$ andererseits

ersetzt: $\overset{\text{H}}{\text{Cl}} \overset{\text{K}}{\text{H}}$ oder $\overset{\text{H}}{\text{Cl}} \overset{\text{K}}{\text{H}}$ Die letztere Annahme soll durch einige Versuche von Kay nachdrücklich unterstützt

werden. Derselbe hat nämlich mittelst Aethernatron und Chloroform eine Verbindung erhalten, in welcher 3 Atome Chlor des Chloroforms durch 3 Atome einer Verbindung ersetzt sind, welche Will. Aethylüberoxyd nennt, und die aus $C_4H_5O_2$ bestehen würde. Die Zersetzung findet nach unsern gewöhnlichen Formeln so statt: $3.NaC_4H_5O$ und

scheinlich kann man auch annehmen, das C_2HCl_3 sein Chlor gegen Sauerstoff aus dem Natron ausgetauscht und sich in Ameisensäure, C_2HO_3 , verwandelt hat, welche sich mit 3 Atomen Aethyloxyd zu der neuen Verbindung, basisch ameisenaurer Aether, verband.

Um die neue Verbindung darzustellen, wurden die beiden Substanzen zusammengebracht, wobei heftige Wärmeentwicklung eintrat, und das Destillat der fractionirten Destillation unterworfen. Man erhielt ein wenig Produkt zwischen $50-60^\circ C.$ (Aether) viel zwischen $77-78^\circ C.$ (Alkohol) und ein wenig ($\frac{1}{6}$ ungefähr) zwischen $145-145,3^\circ$. Statt trocknes Aethernatron anzuwenden wurde in einem andern Versuche so verfahren: absoluter Alkohol wurde mit Natrium gesättigt und Chloroform zugesetzt, so dass die Flüssigkeit jedoch alkalisch blieb, dann wieder Natrium und so fort. Das Destillat, welches man zuerst erhielt, wurde mit Natrium behandelt und der Rückstand in der Retorte mit Chloroform destillirt. Beide Destillate wurden dann vermischt und wieder destillirt. So erhielt man ähnliche Produkte wie vorher und das eine von constant $146^\circ C.$ Siedepunkt.

Diese letzte Verbindung ist farblos, nur wenig in Wasser löslich, riecht stark aromatisch, entzündet sich leicht, hat 0,8964 spec. Gew. und gab bei der Analyse die Formel $C_{14}H_{16}O_6$, womit die Dampfdichte übereinstimmt. Bei $-18^\circ C.$ bleibt sie flüssig.

Setzt man zu dieser Verbindung Phosphorchlorid PCl_3 , so scheidet sich eine schwere Flüssigkeit von dem Geruch des Chloroforms aus. Erhitzt man längere Zeit ihre alkoholische Lösung mit Kalihydrat in Stücken, so bildet

sich etwas Ameisensäure. Trocknes Chlorwasserstoff wird von ihr absorbiert und es entsteht eine braune neutrale Flüssigkeit, die bei 20°C . zu sieden beginnt und bis 100° in drei Theilen aufgefangen wurde. Leitet man mehr Chlorwasserstoff (der Vf. giebt 2 Atome an) in die Verbindung, so entsteht eine saure Flüssigkeit, die beim Erhitzen zuerst das freie Chlorwasserstoff verliert; zwischen $55\text{--}60^{\circ}\text{C}$ ging ungefähr $\frac{1}{3}$, zwischen $60\text{--}70^{\circ}\text{C}$. $\frac{1}{4}$, zwischen $70\text{--}80^{\circ}$ $\frac{1}{6}$ und der Rest zwischen 80 u. 88° über.

Das niedrigste Destillat, mit Wasser und kohlensaurem Natron gewaschen und dann über Chlorcalcium destillirt, kochte bei $55,5^{\circ}\text{C}$. und hatte die Zusammensetzung $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_{10}$. Das eben so behandelte Destillat von $60\text{--}70^{\circ}$ lieferte ebenfalls eine Flüssigkeit von 56° Siedepunkt.

Um die Verbindung $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_6$ in reichlicherer Menge zu gewinnen, wurden 12 Unzen festes Kalihydrat und 20 Unzen Aetzkalk mit 3 Pinten absolutem Alkohol 6—7 Stunden destillirt, dann 6 Unzen Chloroform nach und nach hinzugefügt und wiederum 2 Stunden destillirt. Hierauf wurde die Flüssigkeit völlig abdestillirt und dieselbe der fractionirten Destillation unterworfen. Auf diese Art wurde mehr von der Substanz erhalten, die bei 146°C . siedete.

Als der Vf. versuchte, die Verbindungen $\text{C}_2\text{HCl}_2\text{Äe}$ und $\text{C}_2\text{HClÄe}_2$ mittelst überschüssigen Chloroforms und Aethernatrons darzustellen, erhielt er nur die obengenannte, Chloroform und Alkohol.

Eine Verbindung aus Fuseläthernatron mittelst Chloroform, die der Aethylverbindung analog ist, gelingt ebenfalls darzustellen und sie siedet zwischen $260\text{--}270^{\circ}$, lässt sich aber nicht so gut reinigen, weil sie bei wiederholter Destillation selbst im Wasserstoffgas sich grösstentheils zersetzt.