Über $\alpha\gamma$ -Dichlorcrotonaldehyd, ein Condensationsproduct des Monochloraldehyds.

Von Dr. Konrad Natterer.

(Aus dem k. k. Universitätslaboratorium des Professors A. Lieben.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Juni 1883.)

Bei Ausführung meiner, vor Jahresfrist veröffentlichten Arbeit „Über Monochloraldehyd“¹ hatte ich wiederholt Gelegenheit zu beobachten, dass sich Monochloraldehyd bei längerem Erhitzen unter Dunkelfärbung und Abspaltung von Wasser in ein hochsiedendes, äusserst scharf riechendes Öl verwandelt, welchen Umstand ich auch in meiner Publication an mehreren Stellen erwähnt habe.

Es lag nahe, diesen Vorgang den seit Jahren von verschiedenen Forschern mit so günstigen Resultaten untersuchten Aldehydcondensationen anzureihen, so dass der erste Fall einer Condensation eines halogensubstituirten Aldehydes der Methanreihe vorläge, welche Vermuthung durch die im Folgenden wiedergegebene Untersuchung bestätigt wurde.

Darstellung und Eigenschaften des $\alpha\gamma$ -Dichlorcrotonaldehyds.

Was das Ausgangsmaterial betrifft, so habe ich gefunden, dass sowohl in diesem Fall, als auch bei anderweitigen Reactionen das Hydrat dem wasserfreien Monochloraldehyd vorzuziehen ist, da sich das letztere zu leicht polymerisirt, und so die Reaction zum Stillstande gebracht oder wenigstens verzögert wird.²

¹ Monatshefte für Chemie (1882), p. 442 ff.

² Leider ist es erforderlich, reines Monochloraldehydhydrat zur Condensation zu verwenden, da das, aus Monochloracetal und Oxalsäure gewonnene, rohe, Alkohol und Monochloracetal enthaltende Monochloraldehydhydrat bei Gegenwart von Mineralsäuren oder Salzen schon bei

Zusatz einer fremden Substanz, wie bei den Condensationen der anderen Aldehyde ist nicht unbedingt nöthig, da auch beim Erhitzen von reinem, wasserfreien Monochloraldehyd oder seinem Hydrat die Condensation eintritt, wohl desshalb, weil sich etwas Chlorwasserstoff abspaltet und dieser wasserentziehend wirkt. — Trotzdem füge ich dem zu condensirenden Monochloraldehydhydrat einen Tropfen Schwefelsäure zu, da ich bemerkt habe, dass sich bei Gegenwart einer Spur der letzteren Säure das so beständige (krystallisirte) Polymere des Monochloraldehyds, das stets, wenn auch in geringer Menge, neben den Condensationsproducten entsteht, bei langem Erhitzen auf 100° allmählig in Monochloraldehyd, respective in seine Condensationsproducte umwandelt.

Die wichtigsten Rollen fallen der Temperatur und der Dauer des Erhitzens zu. Bei einer Reihe von Versuchen, die angestellt wurden, um die günstigste Temperatur ausfindig zu machen, hat sich gezeigt, dass bei gewöhnlicher Temperatur eine mit etwas Chlorwasserstoff versetzte, concentrirte wässrige Lösung von Monochloraldehyd auch bei monatelangem Stehen keine Veränderung erleidet, dass bei sechstägigem Erhitzen von Monochloraldehydhydrat mit einer Spur Chlorwasserstoff auf 75° fast keine Färbung auftritt, sich wohl Wasser abspaltet, aber so wenig, dass es gelöst bleibt, und sich schliesslich neben viel unverändertem Monochloraldehydhydrat hauptsächlich krystallisirtes Polymeres des Monochloraldehyds vorfindet. Die Bildung des letzteren nimmt dann mit steigender Temperatur ab, doch entstehen auch bei 100° noch geringe Mengen davon. — Schon unter 100° stellt sich der Bildung des zunächst am meisten interessirenden, flüchtigsten Condensationsproductes einandererstörender Umstand entgegen, nämlich das Auftreten von dunkelgefärbten, nicht unzersetzt siedenden, sonst jedoch ungemein beständigen Producten. Da diese Harzbildung oberhalb 100° sehr rasch zunimmt, empfiehlt sich die Einhaltung einer Temperatur von 100° am meisten. Da ferner bei zu langem Erhitzen reichliche Mengen

---

gewöhnlicher Temperatur noch mehr aber beim Erhitzen durch Wechselwirkung von Alkohol und Monochloraldehyd zur Rückbildung von Monochloracetal Gelegenheit gibt.

vom Harz entstehen, soll man nicht länger als 15 Stunden erhitzen.

Erhitzt man also Monochloraldehydhydrat mit einem Tropfen Schwefelsäure durch 15 Stunden auf 100° , so erhält man eine schwere, dunkelgefärbte ölige Schicht und eine bedeutende, auf jener aufschwimmende wässrige (die letztere nimmt circa ein Drittel des Gesamtvolumens ein); das Gesamtvolum bleibt beim Condensationsvorgang nahezu unverändert. Die wässrige Schicht enthält noch Monochloraldehyd und wird entfernt¹; die ölige wird sofort nach dem Erkalten mit Wasser gewaschen, wonach sie aus Condensationsproducten und etwas polymerem Monochloraldehyd besteht; sie wird im Vacuum destillirt, wobei höhere, harzartige Condensationsproducte im Rückstand bleiben, während sich in der mit Eis gekühlten Vorlage, in die man zweckmässig etwas Wasser bringt, neben den leichter flüchtigen Condensationsproducten (durch Dissociation des Polymeren entstandenes) Monochloraldehyd ansammelt, das sich im Wasser der Vorlage löst, sowie auch (der Dissociation entgangenes) mitgerissenes Polymeres selber.

Diese Art der ersten, wenn auch unvollständigen Scheidung der entstandenen Producte hat sich als praktischer erwiesen als die Destillation des Rohproductes mit Wasserdampf, da, um die flüchtigeren Condensationsproducte zugleich mit dem krystallisirten Polymeren (welch' letzteres in reinem Zustande mit Wasserdampf sehr leicht flüchtig ist,) aus dem dicken, harzreichen Öl herauszutreiben, sehr langes Durchleiten von Wasserdampf von Nöthen ist, was um so misslicher, als gerade das zunächst zu erhaltende, erste Condensationsproduct durch heisses Wasser langsam eine von Schwarzfärbung begleitete Zersetzung erleidet.

Das nach Obigem erhaltene Öl wird zur Entfernung von eventuell gelöstem Monochloraldehyd nochmals mit Wasser gewaschen, dann durch längeres Durchleiten von trockenem Kohlendioxyd im Vacuum und bei gelinder Erwärmung getrocknet und im Vacuum (im Kohlensäurestrom) fractionirt, wobei man

---

¹ Aus dieser wässrigen Schicht und aus den Waschwässern der öligen kann man durch Ausschütteln mit Äther, unter gleichzeitigem Sättigen mit Natriumsulfat, Monochloraldehydhydrat zurückgewinnen.

alsbald eine bei 86—87° siedende Hauptfraction erhält, während unter dieser Temperatur Nichts, oberhalb derselben erst von 130° an (bis ca. 150°) eine kleine Menge eines dicken Öles überdestillirt. Jene bei 86—87° siedende Hauptfraction bildet den Gegenstand der folgenden Untersuchung.

Die auf eben beschriebene Weise erhaltene Substanz vom Siedepunkt 86—87° bei 18 Mm. Druck, welcher Siedepunkt bei verschiedenen Arten der Reinigung sich stets gleich blieb, stellt eine leicht bewegliche, stark lichtbrechende, gleich nach der Destillation wasserhelle sonst gelbgefärbte Flüssigkeit dar, bei — 30° nicht viel dicker werdend, in Kohlensäureschnee glasartig erstarrend, von sehr scharfem Geruch, nahezu unlöslich in Wasser, bei gewöhnlichem Druck unter Zersetzungserscheinungen destillirend.

Diese Substanz gab bei der Elementaranalyse folgende Zahlen:

- I. 0·2022 Grm. davon lieferten (mittelst Kupferoxyds bei vorgelegtem Silber verbrannt) 0·2615 Grm. CO_2 und 0·056 Grm. H_2O .
- II. 0·2059 Grm. (mit Kalk geglüht) gaben 0·4195 Grm. AgCl .
- III. 0·2373 Grm. einer anderen Darstellung gaben 0·307 Grm. CO_2 und 0·0687 Grm. H_2O .
- IV. 0·2017 Grm. lieferten 0·4145 Grm. AgCl .

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_4\text{Cl}_2\text{O}$
	I.	II.	III.	IV.	
Kohlenstoff	35·26	—	35·27	—	34·53
Wasserstoff	3·06	—	3·20	—	2·88
Chlor	—	50·36	—	50·81	51·08
Sauerstoff	—	—	—	—	11·51
					100·00

Die gefundenen Zahlen stimmen genügend mit denen überein, die ein Körper verlangt, der aus dem Monochloraldehyd dadurch entstanden ist, dass je zwei Moleküle ein Molekül Wasser abgespalten haben.

Nach der Theorie der Atomverkettung und nach Analogie mit den Condensationen anderer Aldehyde ist für dieses Conden-

sationsproduct nur eine Structurformel möglich, nämlich die des $\alpha\gamma$ -Dichlorcrotonaldehyds:

Und wirklich lassen sich die in dieser Abhandlung vorzubringenden Thatsachen nach keiner anderen Formel deuten; in dieser jedoch finden sie ihren klaren und vollständigen Ausdruck.

Die Aldehydnatur der Substanz gibt sich durch die starke Silberreduction beim Kochen mit ammoniakalischer Silberlösung kund, sowie durch die beim Kochen mit Kalilauge auftretende Rothfärbung und Harzabscheidung, durch die Absorption von Sauerstoffgas unter gleichzeitiger Säurebildung, endlich durch die Fähigkeit sich mit Natriumbisulfit zu verbinden, welche letztere Reaction weiter unten näher dargelegt wird.

Die in obiger Formel gezeichnete doppelte Bindung soll andeuten, dass sich an den Körper additionell Brom und Chlorwasserstoff anlagern, und zwar an ein Molekül genau ein Molekül der genannten Substanzen. Die daraus hervorgehenden neuen Körper sollen ebenfalls beschrieben werden.

Dass Kohlenstoffbindung zwischen den beiden zusammengetretenen Monochloraldehydmolekülen statt hat, wurde durch die Reduction bewiesen; für die Stellung der beiden Chloratome und die Lage der doppelten Bindung waren die bei energischer Oxydation auftretenden Zerfallsproducte bestimmend.

Reduction des $\alpha\gamma$ -Dichlorcrotonaldehyds.

Das Dichlorcrotonaldehyd wurde nach derjenigen Methode reducirt, welche Lieben und Zeisel als die für Crotonaldehyd und Butylchloral geeignetste erkannt haben.

Demnach wurden 5 Grm. Dichlorcrotonaldehyd in 150 Grm. 60 procentiger Essigsäure gelöst, 30 Grm. feiner Eisenfeile dazugebracht und unter häufigem Umschütteln vier Wochen stehen gelassen. Dann wurde mit ca. 2 Volumina Wasser verdünnt und

zur Hälfte abdestillirt, wobei anfänglich zugleich mit Wasser ein leichtes Öl überging, welches abgehoben wurde und aus der wässerigen Schicht des Destillates durch eine Reihe von partiellen Destillationen einen kleinen Zuwachs erfuhr.

Das Öl wog 3 Grm., war nahezu chlorfrei und wurde mit dem halben Volum Natriumbisulfitlösung geschüttelt, wobei die Natriumbisulfitlösung entfärbt wurde, hingegen keine merkliche Erwärmung eintrat und das Volum des Öles sich kaum verminderte.

Die Bisulfitschicht wurde mit überschüssiger Sodalösung versetzt, ohne dass Aldehydgeruch auftrat; als jedoch destillirt wurde, trat Letzteres sofort ein und es sammelten sich im Destillat einige leichte Öltröpfchen an. Die wässrige Lösung dieses Öles reagierte neutral, reducirte ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung, nahm beim Verweilen an der Luft alsbald saure Reaction und den Geruch von Buttersäure an. Diese Öltröpfchen waren wohl (Normal)-butyraldehyd.

Der in Natriumbisulfitlösung unlösliche Theil des ursprünglichen Öles wurde mit verdünnter Natronlauge 2 Stunden am Rückflusskühler gekocht, dann mit Wasser versetzt und zur Hälfte abdestillirt. Zum klaren wässrigen Destillat, dessen erste Antheile ein Öl enthalten hatten, wurde unter Umschütteln so lange Brom zufließen gelassen, als noch Entfärbung eintrat, wozu 2·342 Grm. Brom nöthig waren. (Unter der Annahme, dass das Brom sich an Crotonylalkohol angelagert hat, waren 1·05 Grm. des letzteren vorhanden gewesen.)

Hierauf wurde durch 40 Stunden auf 100° erhitzt, dann zur Hälfte abdestillirt:

Ins Destillat ging Anfangs ein leichtes, roth gefärbtes Öl von Crotonaldehydgeruch, das abgehoben wurde; aus der wässerigen Schicht konnte durch fortgesetztes partielles Destilliren zuletzt unter Zusatz von Pottasche noch Etwas von dem Öl gewonnen werden. Dieses Öl (1·1 Grm.) wurde mit Natriumbisulfitlösung geschüttelt, wobei kaum merkliche Erwärmung eintrat und das Volum des Öles sich ein wenig verringerte. Die Bisulfitschicht wurde entfernt, das Öl mit etwas Kochsalzlösung gewaschen, mit geglühter Pottasche getrocknet und destillirt. Beinahe Alles ging von 115—119° über, während reiner Normalbutylalkohol bei 116·88° siedet. Da die Reindarstellung von Alkoholen,

besonders in kleiner Menge Schwierigkeiten bietet, wurde das wasserhelle, alkoholisch riechende Destillat durch 22stündiges Erhitzen mit 6 Grm. rauchender Bromwasserstoffsäure auf 100° in das Bromid übergeführt. Das letztere schwamm auf der Bromwasserstoffsäure als farbloses Öl auf, in einer dem angewandten Alkohol entsprechenden Menge. Es wurde abgehoben, mit Wasser gewaschen, mit Chlormercur getrocknet und destillirt. Es destillirte nahezu vollständig bei 100° . Reines Normalbutylbromid hat den Siedepunkt $99\cdot88^\circ$.

0·1839 Grm. des Destillates lieferten 0·2532 Grm. AgBr.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C_4H_9Br
Brom	58·56	58·39

Ein Hauptproduct der Reduction des $\alpha\gamma$ -Dichlorcrotonaldehyds ist also Normalbutylalkohol.

Der Rückstand von der Destillation der durch die Brombehandlung des Alkoholgemenges und nachträgliches langes Erhitzen mit Wasser erhaltenen, wässerigen Flüssigkeit wurde von etwas Harz abfiltrirt, zur Entfernung des Bromwasserstoff mit überschüssigem Bleioxyd in der Wärme digerirt, eingedampft, der Abdampfungsrückstand mit Alkohol ausgezogen, der Alkohol verjagt, der syrupöse Rückstand in Wasser gelöst, mit Schwefelwasserstoff entbleiet, das Filtrat vom Bleisulfid aufgeköcht, mit essigsauerm Silber in geringem Überschuss versetzt, vom Bromsilber abfiltrirt, das Filtrat durch Schwefelwasserstoff vom Silber befreit und am Wasserbade unter öfterem Erneuern des Wassers eingedampft. Es hinterblieb eine sehr dicke Flüssigkeit von süßem Geschmack — Butenylglycerin.

Das andere Hauptproduct der Reduction ist demnach Crotonylalkohol, der durch die Behandlung mit Brom und Wasser Butenylglycerin geliefert hat. (Lieben und Zeisel¹)

Das erste Condensationsproduct des Monochloraldehyds liefert also bei der Reduction mit Eisen und Essigsäure dieselben Producte wie Crotonaldehyd und Butylchloral, ein Beweis, dass seine Constitution denen der beiden zuletzt genannten Aldehyde

¹ Monatshefte I. 832 ff.

analog sein muss. In vollster Übereinstimmung mit dieser Schlussfolgerung steht seine oben aufgestellte Constitutionsformel, die es als $\alpha\gamma$ -Dichlorcrotonaldehyd darstellt.

Oxydation des $\alpha\gamma$ -Dichlorcrotonaldehyds mittelst rauchender Salpetersäure.

3 Grm. Dichlorcrotonaldehyd wurden in 15 Grm. rauchender Salpetersäure gelöst, wobei trotz Kühlung energische Reaction stattfand. Nach einer Woche (als sich in den letzten 24 Stunden keine rothen Dämpfe mehr entwickelt hatten) wurde ein kleiner Theil ohne Weiteres mit Wasser verdünnt, wodurch ein Tropfen Chlorpikrin gefällt wurde; die wässrige Lösung gab mit ammoniakalischem Gypswasser einen reichlichen Niederschlag, der alle Eigenschaften von oxalsaurem Calcium besass.

Bei der theilweisen Destillation der Hauptmenge entwichen massenhaft rothe Dämpfe und viel Kohlendioxyd; das Destillat enthielt eine kleine Menge Chlorpikrin, dessen Auftreten ich auch bei der Oxydation des Monochloraldehyds mit Salpetersäure beobachtet habe.¹ Der bei 120° (Thermometer im Dampf) bleibende Rückstand erstarrte beim Erkalten krystallinisch. Diese Krystallmasse roch nach Monochloressigsäure, zerfloss an der Luft und enthielt noch Oxalsäure und Salpetersäure; sie wurde in wenig Wasser gelöst und die Lösung zur Entfernung der Salpetersäure über Ätznatron und Schwefelsäure wieder eindunsten gelassen. Dann wurde in Wasser aufgenommen, mit verdünntem Barytwasser genau neutralisirt, vom oxalsauren Baryum abfiltrirt, das Filtrat im Vacuum über Schwefelsäure eindunsten gelassen, der undeutlich krystallinische Rückstand zu einem weissen Pulver zerrieben und über Schwefelsäure bis zur Annahme eines constanten Gewichtes gestellt. Es blieb nahezu ein Gramm des Baryumsalzes.

0.4246 Grm. davon gaben nach Carius analysirt 0.3452 Grm. AgCl und 0.2856 Grm. BaSO₄.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für (C ₂ H ₂ ClO ₂) ₂ Ba + H ₂ O
Chlor	20.11	20.76
Baryum	39.54	40.06

¹ Monatshefte (1882), p. 457.

Die gefundenen Werthe stimmen genügend auf das mit einem Molekül Wasser krystallisirende Baryumsalz der Monochloressigsäure.¹

Bei energischer Oxydation zerfällt also das Condensationsproduct in Oxalsäure und Monochloressigsäure, was unter der Annahme der für das Condensationsproduct aufgestellten Constitutionsformel leicht verständlich ist:

Der Chlorwasserstoff liefert mit Salpetersäure freies Chlor, das die theilweise Umwandlung der Monochloressigsäure in Chlorpikrin bedingt.

Natriumdisulfitverbindung des $\alpha\gamma$ -Dichlorcrotonaldehyds.

4 Grm. Dichlorcrotonaldehyd wurden mit 2 Volumina einer concentrirten Natriumbisulfitlösung (vom spec. Gew. 1.37) geschüttelt, wobei unter Erwärmung (weshalb mit Wasser gekühlt wurde) vollständige Lösung eintrat und sich alsbald Krystalle ausschieden, die sich beim Erkalten vermehrten und das Ganze in eine compacte Masse verwandelten. Nachdem das Röhrchen über Nacht bei 0° gestanden, wurden die Krystalle aufs Filter gebracht, abgesaugt und zwischen kalkfreiem Filtrirpapier gepresst. Auf diese Weise wurden 6 Grm. eines weissen, in Wasser ziemlich schwer löslichen Pulvers erhalten, dem, wie die Analyse und die folgenden Reactionen beweisen, die Formel:

¹ In die Arbeit R. Hoffmann's „über Monochloressigsäure“ (Ann. Chem. Pharm. 102, p. 10) und daraus in die chemischen Handbücher hat sich ein Versehen eingeschlichen, indem für monochloressigsäures Baryum 2 Mol. H₂O angegeben werden, trotzdem dass der für Baryum gefundene, wie auch der, dort angegebene, berechnete Werth auf 1 Mol. H₂O stimmen

..

.

mit 3 oder 4 Mol. Krystallwasser

zukommt.

- I. 0·4853 Grm. davon gaben nämlich, nach Carius behandelt, 0·4495 Grm. AgCl und 0·3608 Grm. BaSO₄.
 II. 0·4125 Grm. mit Kalk geglüht, lieferten 0·3745 Grm. AgCl.
 III. 0·5664 Grm. gaben, mit Salpetersäure und Schwefelsäure eingedampft und geglüht, 0·1452 Grm. Na₂SO₄.

Hieraus ergeben sich die Atomverhältnisszahlen:

$$\text{S} : \text{Cl} : \text{Na} = 1 : 2\cdot02 : 1\cdot12$$

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für	
	I.	II.	III.	$\text{C}_4\text{H}_4\text{Cl}_2\text{O} + \text{SO}_3\text{NaH} + 3\text{H}_2\text{O}$	$+ 4\text{H}_2\text{O}$
Chlor	22·91	22·44	—	23·9	22·53
Schwefel	10·19	—	—	10·77	10·15
Natrium	—	—	8·29	7·74	7·30

Versetzt man eine wässerige Lösung der analysirten Natriumbisulfitverbindung mit Sodalösung, so tritt in der Kälte nur schwache Reaction ein; erwärmt man jedoch, so entwickelt sich reichlich Kohlensäure, sonst tritt aber kein Geruch auf; bei der partiellen Destillation geht dann ins Destillat nur Wasser, während der gelbgefärbte Rückstand Natriumchlorid und Natriumsulfit enthält. Dieser Rückstand entfärbt sich beim Ansäuern mit Schwefelsäure und gibt, am Platinblech eingedampft, eine klebrige Salzmasse, die beim weiteren Erhitzen schmilzt und sich unter Verkohlung und Entwicklung eines scharfen, an organische Schwefelverbindungen erinnernden Geruchs stark aufbläht, neben anorganischem Salz eine leicht verglimmende Kohle hinterlassend.

Das Auftreten von Natriumchlorid und einer fixen, schwefelhaltigen organischen Verbindung findet eine Erklärung, wenn

man annimmt, dass die Soda zuerst die Natriumdisulfitverbindung thatsächlich zerlegt, das frei gemachte Dichlorerotonaldehyd sich aber sofort mit Natriumsulfit unter Bildung von Natriumchlorid und des Natriumsalzes einer Aldehydsulfonsäure umsetzt.

Diese Annahme gewinnt sehr an Wahrscheinlichkeit durch den Umstand, dass eine concentrirte Lösung der Natriumbisulfitverbindung bei Zusatz von Schwefelsäure unter Entwicklung von Schwefeldioxyd quantitativ das Dichlorerotonaldehyd abspaltet, wohl desshalb, weil durch die Umwandlung des Natriumsulfits in Natriumsulfat die Möglichkeit einer weiteren Reaction benommen wird.

Bromadditionsproduct des $\alpha\gamma$ -Dichlorerotonaldehyds und sein Hydrat.

In 0.5363 Grm $\alpha\gamma$ -Dichlorerotonaldehyd wurde unter Eiskühlung und häufigem Umschütteln solange Brom zufließen gelassen, bis keine Entfärbung mehr eintrat, was nach einem Zusatz von 0.5975 Grm. Brom der Fall war, während die Theorie für die Vereinigung von je einem Molekül Dichlorerotonaldehyd mit einem Molekül Brom 0.617 Grm. Brom verlangt.

Das so erhaltene Product enthält keinen Bromwasserstoff, ist schwach gelb gefärbt, lässt sich ohne Zersetzung beliebig lang aufbewahren; sein Geruch ist wenig verschieden von dem des Dichlorerotonaldehyds, bei -30° wird es sehr dicklich, bei -78° erstarrt es glasartig.

Diesem Körper kann nach der Bildungsweise nur die Formel:

zukommen, wonach er als $\alpha\gamma$ -Dichlor- $\alpha\beta$ -dibrom-(normal)-butyraldehyd aufzufassen ist.

Beim Schütteln mit einer concentrirten Natriumdisulfitlösung tritt sehr starke Erwärmung und Abscheidung einer krystallinischen, in Wasser schwerlöslichen Natriumdisulfitverbindung ein.

Wird das Bromadditionsproduct mit dem gleichen Volum Wasser geschüttelt, so findet nur mässige Erwärmung und kaum merkliche Lösung statt; gleichwohl erstarrt das Öl bald zu einer weissen, compacten Krystallmasse.

Diese Krystalle können durch Anreiben mit Wasser, Absaugen, Pressen zwischen Filtrirpapier und einmaliges Umkrystallisiren aus Äther leicht rein gewonnen werden.

0·4863 Grm. davon gaben 0·2683 Grm. CO_2 und 0·0988 Grm. H_2O .

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_4\text{Cl}_2\text{Br}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$
Kohlenstoff.....	15·05	15·14
Wasserstoff.....	2·24	1·89

Demnach liegt das Hydrat des Bromadditionsproductes vor; dasselbe ist luftbeständig, von schwachem, melonenartigen Geruch, schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol und in Äther. Bei 72° (nicht scharf) schmilzt es zu einer trüben Flüssigkeit; die Trübung nimmt beim weiteren Erhitzen (bis 85°) zu, beim Erkalten wieder ab und verschwindet bei ca. 70° ; die klare Flüssigkeit erstarrt wieder bei Zimmertemperatur nach einiger Zeit. Dieses Verhalten beweist, dass sich das Hydrat des Bromadditionsproductes schon bei seinem Schmelzpunkte in seine Componenten spaltet.

Wenn man die wässrige Lösung des Bromadditionsproductes mit Kalilauge oder Sodalösung versetzt, so scheidet sich sofort ein schweres Öl von petroleumartigem Geruch ab unter gleichzeitiger Bildung von Halogenmetall und ameisensaurem Salz beim Erhitzen verändert sich der Geruch. — Es ist höchst wahrscheinlich, dass sich das Bromadditionsproduct gegenüber wässrigen Alkalien und Alkalicarbonaten ähnlich verhält, wie Chloral und Butylchloral, dass sich unter Abspaltung der CO-Gruppe und von Brom- oder Chlorwasserstoff ein halogensubstituirtes Propylen oder Allylen bildet.

Chlorwasserstoffadditionsproduct des $\alpha\gamma$ -Dichlorcrotonaldehyds.

Leitet man durch $\alpha\gamma$ -Dichlorcrotonaldehyd bei 0° einen langsamen Strom von Chlorwasserstoff, so tritt Absorption des letzteren und sich immer steigende Verdickung ein. Nach 12-stündigem Durchleiten lässt man die mit Chlorwasserstoff gesättigte, ungemein dicke Flüssigkeit noch zwei Tage stehen, worauf man durch einen Kohlensäurestrom den ungebundenen Chlorwasserstoff verdrängt.

- I. 0.9885 Grm. $\alpha\gamma$ -Dichlorcrotonaldehyd nahmen auf diese Weise 0.2688 Grm. ClH auf, während sich für eine Verbindung von 1 Molekül Dichlorcrotonaldehyd mit 1 Molekül Chlorwasserstoff 0.2595 Grm. ClH berechnen.
- II. 12.521 Grm. Dichlorcrotonaldehyd nahmen 3.215 Grm. ClH auf, statt 3.2878 Grm. ClH.
- III. 7.023 Grm. nahmen auf 2.062 Grm. ClH statt 1.844 Grm.
- IV. 17 Grm. nahmen auf 4.5 Grm. ClH statt 4.46 Grm.

Die so erhaltene Substanz ist ein Trichlor(normal) butyraldehyd, also ein Isomeres des Butylchloral, an das sie auch dem Geruch nach täuschend erinnert; sie ist dicklicher als Butylchloral, erstarrt bei -78° glasartig, entwickelt beim Stehen keine Salzsäure, oxydirt sich nur äusserst langsam an der Luft, ist schwer löslich in Wasser und bildet kein Hydrat. Beim Schütteln mit einer Natriumdisulfitlösung findet Erwärmung und baldige Abscheidung einer Natriumdisulfitverbindung statt.

Es gibt zwei Möglichkeiten für die Art der Anlagerung des Chlorwasserstoff an $\alpha\gamma$ -Dichlorcrotonaldehyd. Zwischen diesen beiden Möglichkeiten werde ich in einer späteren Abhandlung entscheiden.

Säure des Chlorwasserstoffadditionsproductes.

Das Chlorwasserstoffadditionsproduct lässt sich leicht in die entsprechende, schön krystallisierende Trichlorbuttersäure überführen.

10 Grm. Chlorwasserstoffadditionsproduct wurden in 20 Grm. rauchender Salpetersäure gelöst, wobei Rothfärbung der Flüssig-

keit und Erwärmung eintrat, wesshalb das Kölbchen sofort mit einem Rückflusskühler verbunden und in kaltes Wasser gestellt wurde. Durch mehrere Stunden entwickelte sich ein regelmässiger Strom von rothen Dämpfen. Nach 24 Stunden wurde die dunkelrothe Flüssigkeit bis zur Hälfte des ursprünglichen Volums abdestillirt (Ölbadtemperatur zuletzt 150°). Im Destillat war ein wenig Chlorpikrin vorhanden; der Rückstand wurde mit zwei Volumina Wasser geschüttelt, wobei ein schweres Öl herausfiel, welches wiederholt mit kleinen Mengen Wasser gewaschen wurde. Die Waschwässer enthielten neben Salpetersäure und Trichlorbuttersäure etwas Oxalsäure und Monochloressigsäure. Das Öl wurde dann in Wasser gelöst, die Lösung von einigen harzigen Flocken abfiltrirt, mit Äther ausgeschüttelt, vom ätherischen Auszug der Äther abdestillirt und der Rückstand über Schwefelsäure gestellt, wo er sich bald in eine weisse Krystallmasse verwandelte, die zerrieben, zwischen Papier gepresst und mehrere Tage über Schwefelsäure stehen gelassen wurde.

I. 0·250 Grm. der auf diese Weise erhaltenen Substanz gaben 0·2298 Grm. CO_2 und 0·0594 Grm. H_2O .

II. 0·312 Grm. gaben 0·702 Grm. AgCl .

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$\text{C}_4\text{H}_5\text{Cl}_3\text{O}_2$
Kohlenstoff.....	25·08	—	25·07
Wasserstoff.....	2·64	—	2·61
Chlor.....	—	55·67	55·61
Sauerstoff.....	—	—	16·71
			100·00

Die gefundenen Zahlen stimmen also ausnehmend gut mit den von Trichlorbuttersäure verlangten. Der Umstand jedoch, dass der Schmelzpunkt dieser Säure niemals ganz scharf ist und bei verschiedenen Darstellungen etwas variirt, macht es wahrscheinlich, dass der in Hauptmenge entstandenen Trichlorbuttersäure eine geringe Menge einer isomeren Säure beigemengt ist.

Die analysirten Krystalle schmolzen bei $73-75^{\circ}$, besaßen einen scharfen, an Monochloressigsäure erinnernden Geruch; ihre

Lösung wirkte, auf die Haut gebracht, blasenziehend; sie zerflossen beim Anreiben mit Wasser zu einem Öl und lösten sich in beiläufig 20 Theilen Wasser.

Die Mittheilungen über die Derivate des Chlorwasserstoffadditionsproductes und seiner Säure werden demnächst erfolgen.

Zum Schluss will ich bemerken, dass ich unter Anderem auch Ammoniak auf Monochloraldehyd habe einwirken lassen. Für das Studium dieser wie auch anderweitiger Reactionen des Monochloraldehyds erhoffe ich mir ungestörtes Fortarbeiten, indem ich den am Schluss meiner ersten Arbeit „über Monochloraldehyd“ ausgesprochenen Vorbehalt wiederhole.