

Ueber die Producte der Einwirkung von Chlor und Brom auf den Aldehyd der Aethylreihe;

von *A. Pinner.*

(Eingelaufen den 26. September 1875.)

Die Veränderung, welche der Aldehyd der Aethylreihe durch die Einwirkung der Halogene erleidet, ist bis vor Kurzem nur ein einziges Mal Gegenstand der Untersuchung gewesen. Im Jahre 1857 fand Würtz *), daß wenn absoluter Aldehyd in mit Chlor gefüllte Ballons gegossen wird, als Hauptproduct der im directen Sonnenlicht sich vollziehenden Reaction *Chloracetyl* aufträte und Aldehydo-Acetylchlorid $C_2H_4O \cdot C_2H_3OCl$, eine bei 120° siedende Flüssigkeit, welche durch Wasser allmählig in Aldehyd, Essigsäure und Salzsäure zerfällt und von Simpson **) ausführlicher beschrieben worden ist. Danach schien es also, als ob die erste Einwirkung des Chlors auf den Aldehyd sich lediglich auf den Wasserstoff der Gruppe CHO erstreckte, der Wasserstoff der Methylgruppe dagegen vor der Hand intact bleibe und erst dann gegen Chlor ausgetauscht würde, wenn sämtlicher Aldehyd in Acetylchlorid umgewandelt sei, so daß demnach, sobald der Aldehyd im Ueberschuß bleibt, man nur die oben bezeichneten Stoffe erhalte, sobald Chlor im Ueberschuß angewendet wird, man gechlortes Acetylchlorid gewinne. Die Einwirkung des Chlors auf den Aldehyd wurde von Würtz in der ausgesprochenen Absicht studirt, die schon damals geltende Auffassung, das Chloral sei dreifach gechlorter Aldehyd, durch directe Darstellung des Trichloraldehyds aus

*) Diese Annalen **102**, 93.

) Dasselbst **109, 156.

Aldehyd zu erweisen, und es scheint, daß Würtz, durch seinen negativen Erfolg veranlaßt, dieser Meinung entgegenzutreten wollte.

Im Jahre 1870 wiederholten Krämer und ich dieselbe Reaction, wenn auch in etwas abgeänderter Form. Es war inzwischen der Aldehyd durch sein Auffinden im Vorlauf des Spiritus bei der Rectification des Spiritus ein leicht zu beschaffender Körper geworden und wir leiteten daher Chlor in eine größere Menge stark gekühlten absoluten Aldehyds direct ein, bis es von dem Aldehyd nicht mehr aufgenommen wurde. Auch wir hatten die Absicht, aus dem Aldehyd womöglich Chloral selbst zu erhalten. Wir erreichten zwar ebenfalls diesen Zweck nicht, sondern erhielten statt dessen eine in ihren wichtigsten chemischen Eigenschaften dem gewöhnlichen Chloral analoge Substanz, welche wir in diesen Annalen *) unter dem Namen *Crotonchloral* beschrieben haben. Kurz vorher hatte nämlich Kekulé durch seine klassische Untersuchung über die Condensation des Aldehyds **) gefunden, daß der durch die Einwirkung schwach Wasser entziehender Mittel, unter ihnen Salzsäure, auf den Aldehyd entstehende sog. Acraldehyd nichts anderes sei, als ein Condensationsproduct, daß zwei Molecüle des Aldehyds unter Wasserabspaltung sich aneinander lagern und den Aldehyd der Crotonsäure C_4H_6O bilden. Und da der von uns durch Chlorirung des Aldehyds gewonnene Körper sich als dreifach gechlorter Crotonaldehyd erwies, haben wir ihm den oben erwähnten Namen beigelegt und sein Entstehen in der Weise zu erklären gesucht, daß die durch Einwirkung des Chlors auf den Aldehyd sofort sich bildende Salzsäure eine Condensation des Aldehyds zu Crotonaldehyd herbeiführe und

*) Diese Annalen 156, 37.

**) Daselbst 162, 77.

dieser dann weiter chlorirt werde. Diese Auffassung, die nur in grofsen Umrissen die Entstehung des Crotonchlorals erklären sollte, mufs jedenfalls darin modificirt werden, dafs nicht Crotonaldehyd selbst, sondern vielmehr Verbindungen desselben erzeugt werden, die schliesslich das Crotonchloral liefern, ebenso wie bei der Chlorirung des Alkohols nicht Aldehyd selbst entsteht, welcher gechlort wird und sich in Chloral verwandelt, sondern Verbindungen des Aldehyds, wie $\text{CH}_3\text{-CH}\begin{smallmatrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$ und $\text{CH}_3\text{-CH}\begin{smallmatrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ in welchen die Gruppe CH_3 in CCl_3 sich verwandelt und welche dann in secundären Reactionen Chloral liefert.

Unsere Beobachtung veranlafste W ü r t z *) zur Wiederholung seiner Versuche, bei welchen er sowohl seine eigenen früheren Resultate wieder erhielt, als auch unter veränderten Versuchsbedingungen Crotonchloral und gewöhnliches Chloral isoliren konnte. Es liegt mir daher durchaus fern, hier noch einmal auf die Discussion der bezüglichen Frage einzugehen, ich will vielmehr nur die Erfahrungen, welche ich bei den verschiedenen Darstellungen des Crotonchlorals gesammelt habe, hier näher mittheilen und zugleich die Producte, die ich theils unter den Nebenproducten aufgefunden, theils aus dem Crotonchloral dargestellt habe, beschreiben.

Die Einwirkung von Brom auf Aldehyd ist erst aufgenommen worden, nachdem das Crotonchloral bereits erhalten worden war, und Haarmann **). welcher sich mit dieser Reaction längere Zeit in der Absicht, Crotonbromal darzustellen, beschäftigt und seine Resultate in einer kurzen Notiz in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft

*) Bull. soc. chim. [2] 14, 384.

**) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 3, 758.

niedergelegt hat, hat hierbei einen krystallisirten Körper von der Zusammensetzung $C_3H_5Br_2O$ erhalten. Die Producte, welche ich bei Wiederaufnahme dieser Reaction isolirt habe, sollen weiter unten beschrieben werden.

Einwirkung des Chlors auf Aldehyd.

Leitet man Chlor in langsamem Strome in gewöhnlichen Aldehyd, welcher durch eine Kältemischung von Eis und Kochsalz auf -10° abgekühlt ist, so wird das Chlor vollständig verschluckt, ohne daß der Aldehyd sein Aussehen verändert. Aber schon nach wenigen Minuten ist der Aldehyd durchsetzt von den charakteristischen glasglänzenden Nadeln des Metaldehyds, der bekanntlich zuweilen neben viel Paraldehyd bei der Polymerisation des Aldehyds sich bildet. Es ist daher der erste Effect des Chlors auf Aldehyd (jedemfalls neben der Bildung von Salzsäure und Chlorsubstituten des Aldehyds) der der Polymerisation desselben, und es lag der Gedanke nahe, daß Paraldehyd, welcher weniger flüchtig ist und weniger heftig durch chemische Agentien angegriffen wird, sich besser für die Chlorirung eigne. Und in der That ergab sich bald, daß bei Anwendung des Paraldehyds man dieselben Producte der Reaction erhalten kann, ohne daß man nöthig hätte, Tage lang die namentlich im Sommer lästige Kältemischung zu unterhalten. Leitet man nämlich Chlor durch Paraldehyd, welcher nur durch Einstellen des Gefäßes in kaltes Wasser kalt gehalten wird, so wird ebenfalls alles Chlor verschluckt. Nur hat man darauf zu achten, daß namentlich im Anfange der Reaction der Paraldehyd durchaus sich nicht erwärme. Man muß daher sowohl die Chlorblasen recht langsam eintreten lassen, als auch für öftere Erneuerung des kalten Wassers Sorge tragen. Werden diese Vorsichtsmaßregeln nicht beobachtet, so bräunt sich der Aldehyd allmählig und verharzt, und bei schlecht geleiteter

Operation ist es zuweilen unmöglich, auch nur Spuren irgend eines destillirbaren Körpers zu erhalten.

Wendet man wässerigen Aldehyd an, so entsteht bei Chlorirung desselben der Hauptmenge nach gewöhnliches Chloral. Ebenso erhält man lediglich gewöhnliches Chloral, wenn man für Neutralisation der Salzsäure Sorge trägt. Ich habe bereits im Jahre 1871 auf diese Weise den Aldehyd in sein dreifach gechlortes Substitut übergeführt. Da mir damals unbekannt war, daß schon die Verdünnung mit Wasser genüge, habe ich Aldehyd, welchem sein gleiches Volumen Wasser und gepulverter Marmor zugesetzt worden war, mit Chlor behandelt. Für 50 Grm. angewandten Aldehyds wurde der Chlorstrom zwei Tage hindurch unterhalten, anfangs für gute Kühlung (durch Einstellen in Eis) gesorgt, allmählig aber die Temperatur durch Erhitzen im Wasserbad bis 100° gesteigert. Es versteht sich von selbst, daß der Apparat mit Rückflusskühler verbunden war. Das Reactionsproduct war eine klare dickflüssige Masse, welche zuerst der Destillation unterworfen wurde, um das bei der Reaction entstandene Chlorcalcium zu entfernen. Das Destillat wurde hierauf mit der vierfachen Menge Schwefelsäure versetzt und wiederum destillirt. Das nun übergegangene Product besaß schon vollständig den Geruch des gewöhnlichen Chlorals und siedete zwischen 93° und 110°. Es war demnach noch nicht rein und wurde daher, um seine Identität mit gewöhnlichem Chloral nachzuweisen, mit Natronlauge zersetzt. Das Zersetzungsproduct erwies sich bald als Chloroform. Es siedete zwischen 63 und 65°, besaß den charakteristischen, süßlichen Geruch und erwies sich durch eine Dampfdichtebestimmung als Chloroform.

0,0376 Grm. wurden im Hofmann'schen Dampfdichtebestimmungsapparat auf 100° erwärmt.

Barometerstand	= 766 Mm.
Lufttemperatur	= 15° C.
Quecksilbersäule	= 625 Mm.
Nicht erhitzter Theil der Queck- silbersäule	= 120 Mm.
Volumen des Gases	= 49,5 CC.

Daraus berechnet sich die Dampfdichte 118,88 ($H = 2$), während der Formel CHCl_3 eine Dichte von 119,50 entspricht.

W ü r t z, der diesen Versuch wiederholt hat, fand neben Chloral Dichloraldehyd, welcher durch Natronlauge in anderer Weise zersetzt wird.

Bei Anwendung von reinem Paraldehyd dagegen beobachtet man folgende Erscheinungen. Sobald das Chlor, welches zweckmäßig eine Schwefelsäure enthaltende Waschflasche passirt, eine Zeit lang in den Aldehyd eingetreten ist, trübt sich der Aldehyd und es sammeln sich am Boden des Gefäßes farblose Tropfen einer schweren Flüssigkeit, die bei weiterer Einwirkung von Chlor sich vermehrt und schließlich etwa $\frac{1}{8}$ bis $\frac{1}{10}$ der Gesamtmenge beträgt. Allmählig aber steigt diese Flüssigkeit, da der Aldehyd durch seinen Uebergang in einen hochgechlorten Körper sein eigenes specifisches Gewicht bedeutend vermehrt, auf die Oberfläche. Sie ist nämlich nichts anderes als gesättigte wässrige Salzsäure.

Nur im Anfange muß der Chlorstrom sehr langsam sein, nach einiger Zeit (für 1 Kgrm. Aldehyd nach etwa 3 bis 4 Tagen) darf er verstärkt und bis zu Ende der Reaction in ziemlicher Stärke unterhalten werden. Dabei aber muß stets der Aldehyd kalt bleiben, man hüte sich namentlich vor zu frühem Erwärmen desselben. Erst wenn in der Kälte das Chlor zum großen Theil unabsorbirt entweicht, erwärme man langsam das Wasserbad. Die Quantität Chlor, welche

jetzt noch aufgenommen wird, ist gering im Verhältniß zur Gesamtmenge desselben, es wird demnach die Reaction fast völlig bei gewöhnlicher Temperatur zu Ende geführt. Während dieser ganzen Zeit entweicht merkwürdiger Weise nur äußerst wenig Salzsäure, erst beim Erwärmen tritt eine kräftige Salzsäureentwicklung ein, der größere Theil jedoch bleibt trotz des Erwärmens in der zuletzt dickflüssig gewordenen Masse zurück.

Nach vollendeter Einwirkung des Chlors ist der Aldehyd, der sein Volumen um ungefähr ein Drittheil vermehrt, sein Gewicht mehr als verdoppelt hat, in eine gelbliche bis braune, sogar, je nach dem Gange der Operation, braunschwarze schwere Flüssigkeit umgewandelt, die bisweilen in der Kälte erstarrt und von der oben erwähnten meist heller gefärbten gesättigten Salzsäure bedeckt ist. Man fügt etwas Wasser hinzu, versetzt bis fast zur Neutralisation der Salzsäure mit gefällttem kohlensaurem Kalk und destillirt das Crotonchloral im Wasserdampfstrom über. (Dieses Verfahren, bei welchem Crotonchloralhydrat sofort erhalten wird, ist von Krämer *) angegeben worden.) Dabei ist es gut, das Gefäß mit Crotonchloral selbst nicht über freiem Feuer zu erhitzen, sondern in einem auf ca. 110° erwärmten Oelbad. Beim Erhitzen über freiem Feuer wird stets eine nicht unbeträchtliche Quantität zersetzt. Dießes Verfahren der Gewinnung des Crotonchlorals besitzt vor dem von Krämer und mir in diesen Annalen **) angegebenen (der directen fractionirten Destillation) den großen Vortheil, daß das Crotonchloral sofort fast rein gewonnen wird, und liefert überdies, da die Zersetzung des Reactionsproducts auf ein Minimum reducirt ist, eine weitaus größere Ausbeute. Die Ausbeute ist zwar

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 7, 257.

**) Diese Annalen 158, 37.

keineswegs der theoretischen gleich, doch giebt bei einigermassen vorsichtigem Operiren 1 Theil Aldehyd $1\frac{1}{4}$ bis $1\frac{1}{2}$ Theile Crotonchloralhydrat. (Der Theorie nach sollten aus einem Theile Aldehyd 2,18 Theile Crotonchloralhydrat erhalten werden. Allein berücksichtigt man, daß eine gewisse Menge Aldehyd während der Operation verdunstet, daß ferner stets ein kleiner Theil wegen des entstandenen Wassers durch das Chlor oxydirt wird, und daß endlich eine geringe Menge schwarzen Harzes bei der Destillation immer zurückbleibt, so ist die Ausbeute eine recht befriedigende zu nennen.)

Bei der Destillation des Crotonchlorals hat man mit der Schwierigkeit zu kämpfen, daß schon im Kühler das Hydrat erstarrt und leicht Verstopfung herbeiführen kann. die Destillation muß daher wohl überwacht werden.

Wenn größere Mengen Aldehyd auf einmal der Chlorirung unterworfen werden, so beobachtet man namentlich zu Anfang der Destillation, daß das Crotonchloral einen äußerst stechenden Geruch besitzt. Es kommt dieß von niederen Chlorsubstituten des Crotonaldehyds her, von denen ich das einfach gechlorte Derivat isolirt und weiter unten beschrieben habe. Gegen Ende der Destillation besitzt das ölige Destillat nicht mehr die Fähigkeit, sofort zu erstarren, alsdann wechselt man die Vorlage und erhält nun ein schweres Oel, das nur schwierig von dem in ihm reichlich gelösten Crotonchloral befreit werden kann.

Zur vollständigen Reinigung wird das so gewonnene Crotonchloralhydrat aus heißem Wasser umkrystallisirt und die beim Erkalten anschießenden Krystalle mit der Saugpumpe von der anhängenden Mutterlauge abgesaugt. Auf dem Boden des Filtrats befindet sich ein Oel, in welchem neben aufgelöstem Crotonchloral verschiedene Producte sich befinden, die ich, da mir durch die Güte des Hrn. Krämer

eine größere Quantität zur Verfügung stand, näher untersucht habe.

Will man aus dem Hydrat das Crotonchloral selbst darstellen, so hat man nur nöthig, es im Salzsäuregasstrom überzudestilliren, das Salzsäuregas entzieht ihm das Wasser und man erhält das Crotonchloral als ein vollständig farbloses Oel von charakteristischem Chloralgeruch. Da es bereits zur Genüge beschrieben worden ist, kann ich auf die erste Mittheilung über Crotonchloral hier verweisen.

Nebenproducte bei der Darstellung des Crotonchlorals.

Wie eben bemerkt erhält man beim Absaugen des umkrystallisirten Crotonchloralhydrats ein Oel, welches in hohem Mafse den stechenden Geruch des rohen Hydrats besitzt. Das Oel, welches ich der Untersuchung unterzog, war erhalten worden bei der Fabrikation von Crotonchloral in großem Mafsstabe, bei welcher nicht reiner Aldehyd oder Paraldehyd, sondern sogenannter Aldehyd von 50 pC., d. h. ein alkoholhaltiger Aldehyd zur Verwendung kommt. Ich habe deshalb in diesem Oel zum Theil diejenigen Producte aufgefunden, welche bei der Chlorirung des Alkohols bereits beobachtet worden sind. Das Oel wurde von der großen Menge in ihm enthaltenen Wassers durch Chlorcalcium theilweise befreit und dann der Destillation unterworfen. Es siedete von ca. 40° bis 190°. Durch wiederholte fractionirte Destillation sank noch der Siedepunkt der ersten Fractionen, die schließlich bei ca. 28 bis 30° zu sieden begannen und zur Hauptsache aus unverändertem Aldehyd, der an seinem Geruch und am Silberspiegel, den er erzeugte, mit Leichtigkeit constatirt werden konnte, bestanden. Bei fortgesetzter Fractionirung liefs das Thermometer zwischen 60 und 65°, namentlich aber zwischen 72 und 74° einen constanten Siedepunkt erkennen. Diese Fractionen bestanden zum sehr

kleinen Theil aus Aethylidenchlorid, welches bei 60° siedet, und zum weitaus überwiegenden Theil aus *Essigäther*, der der Oxydation des Alkohols seine Entstehung verdankt. Die Quantität des Essigäthers betrug etwa ein Viertel der Gesamtmasse des Oels. Ferner zeigte das Thermometer zwischen 95° und 100° einen constanten Siedepunkt; der bei dieser Temperatur siedende Körper liefs sich unschwer als gewöhnliches Chloral erkennen, welches, da sein Chlorgehalt niedriger als der Theorie nach gefunden worden ist, höchst wahrscheinlich mit Dichloraldehyd verunreinigt war. Alle bis jetzt überdestillirten Stoffe besaßen nicht den stechenden Geruch des Oels. Ueber 100° zeigte sich kein constanter Siedepunkt, die Theile, welche bei den ersten Fractionirungen zwischen 100 und 140° übergingen, verschwanden bei fortgesetztem Fractioniren fast vollständig und erst zwischen 140 und 150° siedete ein Oel, welches an der Luft allmählig sich braun färbte und einen äußerst stechenden Geruch besaß. Alsdann gingen wieder bedeutende Mengen zwischen 155 und 165° über, welche ich durch fractionirte Destillation nicht habe trennen und reinigen können. Die über 155° übergehenden Theile erstarrten schnell mit Wasser, sie waren der Hauptsache nach Crotonchloral, welches bei 163° siedet und welches circa $\frac{1}{3}$ der Gesamtmenge des Oels ausmachte, mit wenig niedriger gechlortem Crotonaldehyd, wahrscheinlich Dichlorcrotonaldehyd, verunreinigt. Aber ein noch höher als das Crotonchloral siedender Körper war in dem Oele enthalten, der bei der Destillation sich zersetzte und den ich durch Destillation im Wasserdampfstrom vom Crotonchloral zu trennen hoffte. Dabei nämlich destillirt zuerst das Crotonchloral, natürlich als Hydrat, und erstarrt sofort, allmählig aber beginnt ein mit Wasser nicht erstarrendes Oel überzudestilliren, das ich aber trotz wiederholter Destillation im

Wasserdampf vom Crotonchloral vollständig zu trennen nicht vermochte.

Das zwischen 140 und 150° siedende Oel sammelte sich bald zum größeren Theile bei 147 und 148° an und wurde analysirt. Es zeigte sich noch sehr verunreinigt mit höher gechlorten Aldehyden, gleichwohl ist durch die Analyse fast unzweifelhaft festgestellt, daß es der Hauptmenge nach *Mono-chlorcrotonaldehyd*, C_4H_5ClO , war:

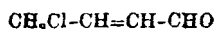
0,7871 Grm. Substanz lieferten $1,2228 CO_2 = 0,3335 C$, und $0,3306 H_2O = 0,03673 H$.

0,2738 Grm. Substanz gaben mit Kalk geglüht $0,4240 AgCl = 0,1049 Cl$.

	Theorie	Gefunden
C_4	45,93	42,37
H_5	4,79	4,67
Cl	33,97	38,31.

Bei der geringen Menge, die ich schließlich bei 147° erhielt, konnte ich an eine weitere Reinigung nicht denken. Außer durch die Analyse wurde diese Formel durch ein aus ihm dargestelltes Derivat bestätigt. Das Oel verbindet sich nicht mehr mit Wasser, es sinkt darin unter, ohne sich in irgend bemerkbarer Menge zu lösen; es besitzt in hohem Grade den stechenden Geruch des Crotonaldehyds und unterscheidet sich vom Crotonchloral schon dadurch, daß es sehr leicht mit Brom sich verbindet. Tröpfelt man Brom vorsichtig in das Oel, so verschwindet die Farbe des Broms augenblicklich und man erhält ein *Additionsproduct* desselben mit Brom als ein schweres, farbloses Oel, welches unter Wasser ganz allmähig, erst nach Wochen, zu einer festen Masse erstarrt, die in Alkohol und Aether leicht löslich ist, nach dem Verdunsten des Lösungsmittels als Oel zurückbleibt und dann wieder erst nach Wochen mit Wasser zusammengebracht fest wird. Diese Verbindung ist demnach kein Chlorobromal; die Trägheit, mit welcher es sich in Hydrat verwandelt, ferner

sein Geruch, der nicht mehr stechend und dem des Crotonchlorals durchaus nicht ähnlich ist, endlich die *Addition* von Brom, die nach unseren heutigen Anschauungen nur an zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen stattfinden kann, bestätigen diese Annahme. Da der Monochlorcrotonaldehyd wahrscheinlich die Constitution :



besitzt, so kann diesen *Monochlordibrombutylaldehyd* nur die Constitution



zukommen. Bei der Analyse lieferte sein Hydrat folgende Zahlen :

0,2773 Grm. Substanz gaben 0,1690 CO_2 = 0,0461 C, und 0,0748 H_2O = 0,0083 H.

0,3688 Grm. Substanz gaben mit Kalk geglüht 0,6460 Ag(ClBr) und 0,0133 Ag = 0,2511 ClBr.

Die Theorie verlangt für $\text{C}_4\text{H}_5\text{ClBr}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$:

	Theorie	Versuch
C	16,9	16,62
H	2,5	2,99
ClBr	68,8	68,09.

Für den zwischen 155 und 160° siedenden Antheil, welcher seinem Chlorgehalte nach aus einem Gemenge von Crotonchloral und niedriger gechlortem Crotonaldehyd bestand, hatte ich kein Mittel der Reinigung.

Das oben erwähnte, Löher als Crotonchloral siedende, mit Wasser nicht erstarrende Oel wurde, nachdem es einige Male im Wasserdampfstromen überdestillirt worden war, wobei stets nur die letzten Antheile zur Verwendung kamen, der Analyse unterworfen, obwohl vorauszusehen war, daß ein reines Product auf diesem Wege nicht erhalten werden konnte.

0,3700 Grm. Substanz lieferten bei der Verbrennung 0,5748 CO_2 = 0,1568 C, und 0,1818 H_2O = 0,0202 H.

0,1627 Grm. Substanz lieferten nach dem Glühen mit Kalk 0,2760 AgCl = 0,06828 Cl.

Daraus würde sich eine Formel $C_6H_8Cl_2O$ berechnen

	Theorie	Versuch
C ₆	43,11	42,88
H ₈	4,8	5,46
Cl ₂	42,51	41,98
O	9,6	—

Es versteht sich von selbst, daß eine solche Formel nur mit aller Reserve aufgestellt werden kann, denn es war das Oel nicht nur mit Crotonchloral verunreinigt, sondern wahrscheinlich auch mit der gleich zu beschreibenden Substanz, die ich in reinem Zustande habe abscheiden können.

Wird nämlich das zwischen 160 und 190° siedende Crotonchloral mit Natronlauge zersetzt, so erhält man neben dem bei 78,5° siedenden Dichlorallylen (vgl. diese Annalen 158, 47) ein höher siedendes Oel, das leicht durch fractionirte Destillation getrennt werden konnte und bei 183 bis 184° siedete.

1. 0,2880 Grm. Substanz gaben 0,4084 CO₂ = 0,1114 C, und 0,1686 H₂O = 0,0187 H.
2. 0,4042 Grm. Substanz gaben 0,5698 CO₂ = 0,1554 C, und 0,2278 H₂O = 0,0253 H.
3. 0,4035 Grm. Substanz gaben 0,6220 AgCl = 0,1539 Cl.
4. 0,3970 " " " 0,6140 " = 0,1519 "
5. 0,2738 " " " 0,4240 " = 0,1049 "
6. 0,3433 " " " 0,5336 " = 0,1306 "

Aus diesen Zahlen läßt sich nur die Formel $C_6H_{12}Cl_2O_2$ berechnen :

	Theorie	Versuch			
C ₆	38,50	38,68	38,44	—	—
H ₁₂	6,41	6,50	6,26	—	—
Cl ₂	37,97	38,16	38,26	38,31	38,04
O ₂	17,12	—	—	—	—

Eine Dampfdichtebestimmung lieferte zwar keine scharf stimmende Zahl, ist jedoch für obige Formel entscheidend.

0,0386 Grm. wurden im Hofmann'schen Dampfdichtebestimmungsapparat im Terpinöldampf auf 160° erhitzt.

34 Pinner, *Products der Einwirkung von Chlor*

Barometerstand = 0,768 M.

Lufttemperatur = 13° C.

Quecksilbersäule = 0,702 M.

Nicht erhitzter Theil der Quecksilbersäule = 0,120 M.

Spannung des Quecksilberdampfes
bei 160° = 0,006 M.

Volumen des Gases = 88,45 CC.

Daraus berechnet sich die Dampfdichte zu 168,2 ($H = 2$), während das Moleculargewicht der Verbindung $C_6H_{11}Cl_2O_2 = 187$ ist.

Es ist demnach unser bei 183 bis 184° siedendes Oel nichts anderes als *Dichloracetal*, dessen Siedepunkt als „gegen 180°“ liegend angegeben ist. Durch Schwefelsäure wird das Dichloracetal unter Verkohlung vollständig zerstört, durch Salpetersäure (ich verwendete ein Gemenge von gleichen Theilen gewöhnlicher reiner und rother rauchender Säure) allmählig oxydirt. Unter den Oxydationsproducten habe ich nur Essigsäure, nicht Dichloressigsäure constatiren können, letztere wurde in Salzsäure und Essigsäure zersetzt.

Der Versuch wurde in folgender Weise ausgeführt. In die kalt gehaltene Säure wurde vorsichtig das Oel hineingetropfelt, die allmählig homogen gewordene Flüssigkeit mit so viel Ammoniak versetzt, daß sie noch ziemlich stark sauer blieb, durch Silbernitrat das Chlor entfernt, und nun genau neutralisirt und durch Zusatz von weiterem Silbernitrat in vier verschiedenen Portionen vier Fällungen hervorgebracht und in diesen das Silber bestimmt.

Erste Fällung. 0,3000 Grm. Substanz gaben 0,1930 Ag = 64,33 pC.

Zweite „ 0,6893 „ „ „ 0,4433 „ = 64,3 „

Dritte „ 0,4356 „ „ „ 0,2822 „ = 64,3 „

Vierte „ 0,5038 „ „ „ 0,1970 „ = 64,8 „

Das essigsaure Silber $C_2H_3AgO_2$ enthält 64,7 pC. Ag.

Das Dichloracetal kann natürlich nur aus dem im verwendeten Aldehyd enthaltenen Alkohol entstanden sein. Bei

meinen eigenen Darstellungen von Crotonchloral, bei welchen fast chemisch reiner Paraldehyd zur Verwendung kam, habe ich niemals dieses Product auffinden können.

Die bis jetzt besprochenen Stoffe, welche als Nebenproducte bei der Darstellung des Crotonchlorals entstehen, habe ich, wie erwähnt, von Herrn Krämer zur Untersuchung erhalten. Sie bilden sich bei der Chlorirung alkoholreichen Aldehyds, gehen bei der Destillation des Crotonchlorals gleich im Anfange mit den Wasserdämpfen über und werden erst beim Umkrystallisiren des Crotonchloralhydrats von diesem getrennt.

Es ist bereits oben erwähnt worden, dafs gegen Ende der Destillation die übergehenden Oeltropfen zuerst langsam, späterhin gar nicht mehr erstarren, dafs demnach ein sehr hochsiedendes, mit Wasser keine feste Verbindung lieferndes Oel neben Crotonchloral entstehe. Dieses Oel siedet ohne Zersetzung zwischen 215 und 220°. Leider habe ich stets nur sehr geringe Mengen davon erhalten können, so dafs es unmöglich war, es einer eingehenden Untersuchung, für welche es Interesse genug bot, zu unterwerfen. Auch seine völlige Reinigung ist nicht möglich gewesen, so dafs die unten gegebene Formel durchaus nicht als definitive anzusehen ist. Es besitzt einen schwach stechenden Geruch, ist unlöslich in Wasser, wird durch Natronlauge zersetzt und lieferte bei der Analyse folgende Zahlen :

1. 0,3232 Grm. gaben 0,4412 CO₂ = 0,1203 C, und 0,1338 H₂O = 0,01487 H.
2. 0,9710 Grm. gaben 1,9350 AgCl = 0,4787 Cl.

Daraus würde sich eine Formel C₆H₅Cl₃O berechnen :

	Theorie	Versuch
C ₆	35,38	37,22
H ₅	4,42	4,59
Cl ₃	52,33	49,3
O	7,87	—

Unsere Substanz würde demnach, falls sie wirklich nach obiger Formel zusammengesetzt wäre, mit einem weniger hoch gechlorten Körper verunreinigt sein. Ein Oxydationsversuch mit einer kleinen mir noch zur Verfügung stehenden Menge mittelst rauchender Salpetersäure führte zu keinem befriedigenden Resultat. Die Oxydation vollzieht sich heftiger, wie beim Crotonchloral, durch Einstellen in kaltes Wasser muß das Oxydationsgemisch stets kalt gehalten werden. Als zur Isolirung der etwa entstandenen Säure die Salpetersäure abdestillirt wurde, wie dies bei dem Oxydationsproduct des Crotonchlorals so leicht zum Ziele führt, trat, noch ehe sämtliche Salpetersäure entfernt war, Zersetzung ein. Aus Mangel an Material habe ich diese Seite der Untersuchung, die am meisten geeignet war, Aufschluß über die Natur unserer Substanz zu geben, verlassen müssen.

Besseres Resultat gab die Zersetzung mittelst Natronlauge. Wird das eben beschriebene Oel mit Natronlauge versetzt, so tritt Erwärmung ein und bei der Destillation über Natronlauge erhält man ein Oel, welches nach dem Trocknen zum größeren Theile bei 146 bis 148° siedet und folgende Zahlen bei der Analyse lieferte :

1. 0,2468 Grm. Substanz gaben 0,4070 CO_2 = 0,1110 C, und 0,1385 H_2O = 0,0154 H.
2. 0,3635 Grm. Substanz gaben 0,5975 CO_2 = 0,1629 C, und 0,2030 H_2O = 0,0226 H.
3. 0,5232 Grm. Substanz gaben 0,9930 AgCl = 0,2457 Cl.
4. 0,3586 Grm. Substanz gaben 0,6820 AgCl = 0,1687 Cl.

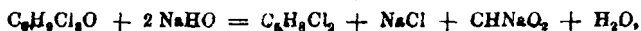
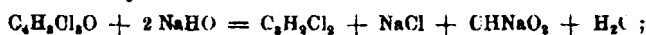
Daraus berechnet sich eine Formel $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cl}_4$:

	Theorie	Versuch	
C_5	43,17	44,97	44,83
H_5	5,76	6,24	6,20
Cl_4	51,07	46,94	47,04.

Auch bei dieser Substanz würde demnach der Kohlenstoff zu hoch, das Chlor zu niedrig gefunden worden sein. Die

Summe der gefundenen Bestandtheile beträgt nur circa 98, es muß daher der verunreinigende Stoff sauerstoffhaltig sein, und ich glaube nicht fehlzugreifen, wenn ich annehme, daß hier wie bei der oben beschriebenen Muttersubstanz das früher erwähnte Dichloracetal in sehr geringer Menge enthalten ist.

Die Entstehung eines Körpers von der Zusammensetzung $C_3H_5Cl_2$ aus $C_6H_9Cl_2O$ bietet durchaus keine Schwierigkeit dar, sie würde in jeder Weise analog sein der Entstehung des Dichlorallylens aus Crotonchloral:



d. h. es würde neben der Abspaltung von CO , die bei allen bis jetzt bekannten Chloralen bei der Einwirkung starker Basen statthat, noch HCl abgespalten.

Der Körper $C_3H_5Cl_2$ besitzt den allen Chloriden gemeinsamen, etwas süßlichen Geruch und documentirt sich als ungesättigter Körper schon durch sein Vermögen, Brom aufzunehmen. Tröpfelt man Brom in das Oel, so verschwindet nach wenigen Secunden die Farbe des Broms, bis etwa ein Molecul Brom auf ein Molecul des Oeles genommen ist. Es entsteht dabei eine schwere Flüssigkeit, die unter starker Zersetzung zwischen 230 und 240° siedet und als $C_3H_5Cl_2Br_2$ zusammengesetzt sich erwies:

1. 0,5100 Grm. Substanz gaben 0,3870 CO_2 = 0,1055 C, und 0,1220 H_2O = 0,0135 H.
2. 0,3115 Grm. Substanz gaben 0,6472 $AgCl$ + $AgBr$ und 0,0226 Ag.
3. Die gefundenen 0,6472 Grm. $AgCl$ + $AgBr$ lieferten beim Glühen im Wasserstoffstrom 0,4217 Ag.

Aus diesen Daten berechnet sich für die Substanz die Zusammensetzung $C_3H_5Cl_2Br_2$:

	Theorie	Versuch
C_3	20,01	20,7
H_5	2,67	2,66
Cl_2	23,74	23,58
Br_2	53,51	52,81.

Die Formeln $C_6H_5Cl_3O$ für die bei 215 bis 220° siedende Substanz, $C_5H_5Cl_4$ für das Zersetzungsproduct derselben und $C_5H_5Cl_2Br_2$ für das Additionsproduct der letzteren mit Brom sollen, wie bereits oben hervorgehoben worden ist, durchaus nicht als definitiv hingestellt werden. Es ist nämlich wahrscheinlich, daß alle drei Stoffe wasserstoffärmer sind, als diese Formeln bedingen, daß vielleicht die Formeln $C_6H_7Cl_3O$ (welches 3,5 pC. H voraussetzt, gefunden 4,6 pC.), $C_5H_6Cl_4$ (welches 4,4 pC. H verlangt, gefunden 6,2 pC.) und $C_5H_6Cl_2Br_2$ (welchem 1,8 pC. H zukommen, gefunden 2,7 pC.) der wahre Ausdruck für ihre Zusammensetzung sind. Freilich würde alsdann, wie die Vergleichung ergibt, der Wasserstoff beträchtlich zu hoch gefunden worden sein. In jedem Falle muß ich mir an dieser Stelle jede Speculation über die Constitution dieser Verbindungen versagen, hoffentlich gelingt es mir, später einmal etwas größere Mengen zu einer eingehenden Untersuchung und Feststellung sowohl der Zusammensetzung als auch des inneren Baues von dieser merkwürdigen Verbindung zu erlangen.

Verbindungen des Crotonchlorals.

Das Crotonchloral vereinigt sich bekanntlich mit Wasser zu einem bei 78° schmelzenden Hydrat. Analog dem gewöhnlichen Chloral liefert es auch ein Alkoholat, welches sogar viel leichter sich bildet, als das Hydrat. Das Crotonchloralalkoholat ist aber ein Oel, welches bei der Destillation in seine beiden Bestandtheile sich zerlegt. Es entsteht nicht nur, wenn wasserfreies Chloral mit der nöthigen Menge Alkohol versetzt wird (die Vereinigung erfolgt alsdann unter bedeutender Wärmeentwicklung), sondern auch, wenn zu festem Chloralhydrat Alkohol hinzugefügt wird. Alsdann beobachtet man nach längerem Umschütteln und Absetzenlassen der flüssig und trübe gewordenen Masse zwei Schichten, von denen

die obere Wasser, die untere das Chloralalkoholat ist. Eine Analyse dieser öligen Verbindung wurde nicht ausgeführt.

Wie das gewöhnliche Chloral vereinigt sich auch das Crotonchloral mit Ammoniak und organischen Ammoniakderivaten. Aber während beim gewöhnlichen Chloral diese Verbindungen fast stets schön krystallisiren, bildet das Crotonchloral mit Ammoniak und Aminbasen nur dicke, terpentinartige, nicht krystallisirende, daher auch nicht analysirbare Verbindungen.

Leitet man trockenes Ammoniakgas in eine Auflösung von Crotonchloral in absolutem Aether, so wird das Ammoniak in reichlicher Menge aufgenommen, nach dem Verdunsten des Aethers bleibt eine gelbliche dicke Masse zurück, die selbst nach langem Stehen keine Neigung zum Krystallisiren zeigt. Vermischt man Anilin mit einer alkoholischen Lösung von Crotonchloral in molecularen Verhältnissen, so bleibt eine braun gefärbte, dicke Masse nach dem Verdunsten des Alkohols zurück, die nach längerer Zeit von dicken, langen, schwarzen Prismen durchsetzt ist. Diese Krystalle werden schon beim mäßigen Erwärmen weich, durch Auflösungsmittel (Alkohol, Aether) sind sie nicht von der amorphen Masse zu trennen, in Petroleumäther sind sie ganz unlöslich und beim Erhitzen der Masse auf etwas über 100° tritt eine außerordentlich stürmische Zersetzung ein, so daß auch hier die weitere Untersuchung aufgegeben werden mußte.

Nicht besser war das Resultat, als eine Verbindung von Crotonchloral mit Harnstoff darzustellen versucht wurde. Auch in diesem Falle wurde nur eine dicke, nicht krystallisirende Masse erhalten.

Anders dagegen verhalten sich Säureamide gegen Crotonchloral. Wird eine alkoholische Lösung von Crotonchloral oder dem Hydrat desselben mit einem Säureamid längere Zeit am Rückflusskühler gekocht, so tritt eine Vereinigung beider

Stoffe ein. Leichter gelangt man zu demselben Resultat, wenn Crotonchloralhydrat mit dem betreffenden Säureamid vorsichtig zusammengeschmolzen wird. Dabei beobachtet man ein plötzliches Erstarren der geschmolzenen Masse, wodurch das Ende der Reaction angezeigt wird. Auf diese Weise wurden die Verbindungen mit Acetamid und Benzamid dargestellt. Aus Alkohol umkrystallisirt liefern beide prachtvolle weisse Krystalle, die nach zweimaligem Umkrystallisiren sich als völlig rein erwiesen.

Die Verbindung mit *Acetamid* schmilzt bei 170° und erstarrt glasartig, so daß der Erstarrungspunkt nicht zu beobachten ist, ist unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol und besitzt die Zusammensetzung $C_4H_5Cl_3O \cdot C_2H_5ONH_2$.

0,3168 Grm. Substanz lieferten $0,3584 CO_2 = 0,1068 C$, und $0,1308 H_2O = 0,01453 H$.

Der Zusammensetzung $C_6H_8Cl_3NO_2$ entsprechen :

	Theorie	Versuch
C	30,97	30,85
H	3,44	4,59.

Die *Benzamid*verbindung schmilzt schon bei 150° , erstarrt erst bei 97° , ist in Alkohol schwerer löslich und lieferte in der Analyse die der Formel $C_4H_5Cl_3O \cdot C_7H_5O \cdot NH_2$ entsprechenden Zahlen :

0,3182 Grm. Substanz lieferten $0,5158 CO_2 = 0,1407 C$, und $0,1322 H_2O = 0,0147 H$.

Der Zusammensetzung $C_{11}H_{10}Cl_3NO_2$ entsprechen :

	Theorie	Versuch
C	44,82	44,22
H	3,39	4,61.

Das Crotonchloral vereinigt sich aber auch mit anderen Stoffen, genau entsprechend dem gewöhnlichen Chloral, jedoch mit weit größerer Trägheit, und zu Verbindungen, die weit leichter zu zersetzen sind, wie die entsprechenden des Acetochlorals.

Kocht man Crotonchloral mit *Essigsäureanhydrid*, so erhält man ein Oel, das bei der Destillation unter theilweiser Zersetzung zwischen 240 und 250° übergeht. Durch Wasser zersetzt es sich langsam in Crotonchloralhydrat und Essigsäure. Von diesem Oele sind nur zwei Chlorbestimmungen gemacht worden :

0,1786 Grm. Substanz lieferten 0,3200 AgCl = 0,0792 Cl = 44,85 pC.

0,2685 " " " 0,4825 " = 0,1194 " = 44,46 "

Die gefundenen Zahlen stimmen durchaus nicht für eine Verbindung $C_4H_5Cl_3O + C_4H_6O_3$, welche nur 38,6 pC. Cl enthält, wohl aber ziemlich für eine Verbindung $C_4H_5Cl_3O + C_2H_4O_2$, welche 45,6 pC. Cl verlangt. Ob die letztere Verbindung in der That vorliegt, oder vielmehr ein Gemenge von Crotonchloral und der Verbindung desselben mit Essigsäureanhydrid, habe ich bei dem geringen Interesse, welches die Verbindung darbot, nicht ausführlich untersucht.

Wird Crotonchloral mit *Chloracetyl* längere Zeit am Rückflusskühler erhitzt, so vereinigen sich beide zu einer öligen, unzersetzt bei circa 220° destillirenden, von Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nicht zersetzbaren Verbindung, deren Chlorbestimmung zur Constatirung ihrer Zusammensetzung $C_4H_5Cl_3O + C_2H_3OCl$ genügte.

0,2347 Grm. Substanz gaben 0,5360 AgCl = 0,1326 Cl = 56,49 pC. Cl.

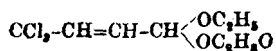
Die Verbindung $C_6H_8Cl_4O_2$ enthält 56,35 pC. Cl.

Die Constitution dieser Verbindungen ist durch die Analogie mit den entsprechenden des gewöhnlichen Chlorals gegeben, so daß also, um die zuletzt angeführte herauszugreifen, das Chloracetylcrotonchloral die Constitution



besitzen würde.

Entsprechend dem gewöhnlichen Chloral mußte erwartet werden, daß auch das Crotonchloralalkoholat mit Chloracetyl unter Salzsäureentwicklung die Verbindung



liefern würde. Der Versuch lehrte jedoch, daß das Crotonchloralalkoholat schon zum größeren Theile zersetzt wurde, noch ehe das Chloracetyl zur Wirkung gelangt. Es entsteht daher unter Salzsäureentwicklung aus dem Alkohol und dem Chloracetyl Essigäther und nur ein kleinerer Theil des Alkoholats wird durch das Chloracetyl in der beabsichtigten Richtung verändert. Wenn man einen Ueberschufs von Chloracetyl anwendet, so erhält man daher drei Producte neben einander: 1) Essigäther, 2) Crotonchloral-Chloracetyl, durch die Einwirkung des Chloracetyls auf das frei gewordene Crotonchloral entstanden, und 3) Crotonchloraläthylatacet. Die letztere Substanz hat aber einen Siedepunkt, der dem der Chloracetylverbindung sehr nahe liegt, so daß durch fractionirte Destillation eine Reinigung nicht erzielt werden konnte. Das zwischen 220 und 230° siedende Hauptproduct der Reaction besaß 49,31 pC. Cl, während die Verbindung $\text{C}_4\text{H}_3\text{Cl}_3\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OCl}$ 56,35 pC. und die Verbindung $\text{C}_4\text{H}_3\text{Cl}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{OC}_2\text{H}_5\text{O})$ 40,73 pC. Cl verlangt.

0,4575 Grm. Substanz gaben 0,9120 AgCl = 0,2256 Cl.

Das Crotonchloralalkoholat war durch Vermischen von Crotonchloral mit absolutem Alkohol in molecularen Verhältnissen hergestellt worden.

Durch Erhitzen von Crotonchloral mit überschüssigem Alkohol auf 140 bis 160° habe ich keine dem Acetal entsprechende Verbindung der Zusammensetzung $\text{C}_4\text{H}_3\text{Cl}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ herstellen können.

Eben so wenig ist es mir gelungen, Verbindungen mit HCl, mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ und ähnlichen Stoffen zu erhalten. Durch Erhitzen mit starker Jodwasserstoffsäure wird das Crotonchloral verharzt, bei den anderen Reactionen wird es unverändert wiedergewonnen.

Die Verbindung des Crotonchlorals mit Blausäure und deren Derivate, welche ich in Gemeinschaft mit Herrn Bischoff untersucht habe, ist in der folgenden Abhandlung beschrieben.

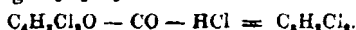
Zersetzungsproducte des Crotonchlorals.

Durch reducirende Substanzen wird das Crotonchloral leicht eines Theils seines Chlors beraubt. Durch alkoholisches Schwefelammonium, ebenso durch sulfocarbaminsaures Ammonium wird die Reduction bewerkstelligt. Allein diese Reaction ist sehr complexer Natur. Wenn man Crotonchloralhydrat (oder auch gewöhnliches Chloralhydrat) in Alkohol löst und durch die Lösung abwechselnd Ammoniak und Schwefelwasserstoff hindurchleitet, so entsteht ein reichlicher Niederschlag von Schwefel und Chlorammonium. Die filtrirte alkoholische Lösung läßt auf Zusatz von Wasser einen schwach gelblich gefärbten, harzartigen, beim schwachen Erwärmen schmelzenden Körper fallen, den ich nicht krystallisirt habe erhalten können, und der sowohl durch seinen unangenehmen charakteristischen Geruch als auch in einer qualitativen Prüfung sich als schwefelhaltig erwies. Ich mußte die nähere Untersuchung dieses Körpers aufgeben, weil ich ihn nicht rein darstellen konnte und aus den Analysen des harzigen Körpers durchaus keine Formel zu berechnen war.

Nicht besser war das Resultat, als in eine alkoholische Lösung von Crotonchloral und Schwefelkohlenstoff Ammoniak hineingeleitet oder Anilin hinzugefügt wurde. Auch hier entstand über Nacht ein reichlicher Niederschlag von Schwefel und Salmiak und die alkoholische Lösung gab auf Zusatz von Wasser wieder einen harzigen, gelblich gefärbten, unangenehm riechenden, schwefelhaltigen Körper, der sich nicht zur Analyse eignete.

Die Reduction durch Zink und Salzsäure ist von Sarnow beschrieben worden *)

Die wichtigste Zersetzung des Crotonchlorals ist die durch Basen herbeigeführte. Wird eine Lösung desselben mit Kali- oder Natronlauge versetzt, so erwärmt sich das Gemisch beider je nach der Concentration derselben mehr oder weniger, der Chloralgeruch verschwindet vollständig und an seine Stelle tritt ein nicht unangenehmer, schwach süßlicher, an Chloroform erinnernder Geruch, während am Boden des Gefäßes ein schweres Oel sich sammelt. Dieses Oel ist bereits von Krämer und mir in der mehrfach erwähnten Abhandlung unter dem Namen *Dichlorallylen* beschrieben worden. Die Zersetzung des Crotonchlorals findet nämlich sowohl unter Bildung von Ameisensaurem Salz (CO-Abspaltung), als unter Salzsäureabspaltung statt, so daß das Dichlorallylen die Zusammensetzung $C_3H_2Cl_2$ besitzt :



In gleicher Weise ist daselbst ein Additionsproduct des Dichlorallylens mit Brom $C_3H_2Cl_2Br_2$, welches durch allmähliges Hinzufügen von einem Molecul Brom zu einem Molecul $C_3H_2Cl_2$ in leichtester Weise als ein farbloses, schweres, bei 188° siedendes Oel zu erhalten ist, beschrieben worden.

Das Dichlorallylen addirt, wie man sieht, nur zwei Atome Brom, um ein Propylenderivat zu liefern. Ich habe versucht, ob nicht etwa bei höherer Temperatur noch zwei Atome Brom hinzuaddirt werden könnten und zu dem Behufe in geschlossenen Röhren den Körper $C_3H_2Cl_2Br_2$ (Dichlordibrompropylen) mit Brom erhitzt. Beim Oeffnen der Röhren zeigte sich jedoch äußerst starker Druck, es entwich Bromwasserstoffsäure in Strömen, es war daher nicht ein Additions-, sondern ein Substitutionsproduct entstanden :



*) Diese Annalen **164**, 108.

Das Dichlordibrompropylen wird durch alkoholische Kalilauge leicht zersetzt. Jeder Tropfen des Chlorobromids bringt in der Lauge einen weissen Niederschlag von Bromkalium hervor. Wird nach beendeter Einwirkung der Alkohol mit der 4- bis 6 fachen Menge Wasser versetzt, so sinkt ein schweres, angenehm nach Chloroform riechendes Oel unter, welches bei 143° ohne jegliche Zersetzung siedet, und in der Analyse sich als *Monobromdichlorallylen*, C_3HCl_2Br , erwies :

0,2839 Grm. Substanz gaben 0,5822 AgCl + AgBr und 0,007 Ag.

Aus den 0,5822 Grm. Ag(ClBr) wurden 0,3980 Ag erhalten.

	Theorie	Versuch
Cl	87,77	38,88
Br	42,55	41,77.

Das Monobromdichlorallylen vermag wieder zwei Atome Brom aufzunehmen und damit ein schön krystallisirendes Additionsproduct zu liefern. Dasselbe zeigte nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol, in welchem es in der Wärme sehr leicht, in der Kälte ziemlich löslich ist, den Schmelzpunkt 207° (uncorrigirt), und besaß die Zusammensetzung $C_3HCl_2Br_3$. Seine Dämpfe (es ist mit Alkoholdämpfen ziemlich flüchtig) reizen die Augen außerordentlich heftig zu Thränen.

0,3839 Grm. Substanz gaben 0,8056 Ag(ClBr) und 0,0080 Ag.

Aus den 0,8056 Grm. Ag(ClBr) wurden 0,5120 Ag erhalten :

	Theorie	Versuch
Cl	20,40	20,97
Br	68,96	68,1.

Wird das *Dichlortribrompropylen* wiederum mit alkoholischer Kalilauge versetzt, so entsteht zwar augenblicklich ein reichlicher Niederschlag von Bromkalium, die Zersetzung desselben geht jedoch nicht in der Weise vor sich, daß HBr abgespalten und nun ein Dichlordibromallylen, $C_3Cl_2Br_2$, gebildet würde, sondern es entsteht wieder das bei 143° siedende Monobromdichlorallylen, C_3HCl_2Br . Es werden dem-

nach durch die Kalilauge lediglich die zwei Bromatome wieder abgespalten, welche sich an das C_3HCl_2Br angelagert hatten.

1. 0,7060 Grm. Substanz gaben 1,6018 Ag(ClBr) und 0,0990 Ag.

Aus den 1,6018 Grm. Ag(ClBr) wurden 1,0958 Ag erhalten.

2. 0,5339 Grm. Substanz gaben 1,3037 Ag(ClBr) und 0,0039 Ag.

Aus den 1,3037 Grm. Ag(ClBr) wurden 0,8859 Ag erhalten.

Aus diesen Daten läßt sich, wenn auch die Reduction des Gemenges von Chlor- und Bromsilber in der ersten Analyse nicht zu Ende geführt worden zu sein scheint, nur die Formel C_3HCl_2Br berechnen.

	Theorie	Versuch	
		1.	2.
Cl	37,77	39,0	35,90
Br	42,55	37,4	42,59.

Da demnach die Eliminirung des letzten Wasserstoffs durch Behandeln mit alkoholischer Kalilauge nicht gelingt, wurde die directe Ersetzung desselben durch Brom versucht. Reines Dichlortribrompropylen, $C_3HCl_2Br_3$, wurde längere Zeit hindurch mit Brom auf 160° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre zeigte sich nur schwacher Druck und als das freie Brom durch verdünnte wässerige Natronlauge entfernt worden war, blieb der Hauptsache nach eine feste Masse zurück, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol durch ihren Schmelzpunkt (207°) und durch die Chlorbrombestimmung als unverändertes $C_3HCl_2Br_3$ sich zu erkennen gab.

0,2226 Grm. Substanz gaben 0,5207 Ag(ClBr) und 0,0056 Ag.

Aus den 0,5207 Grm. Ag(ClBr) wurden 0,3342 Ag erhalten.

	Theorie für $C_3HCl_2Br_3$	Versuch
Cl	20,40	20,71
Br	68,96	68,66.

Da das Dichlorallylen so außerordentlich leicht Brom aufnimmt, so habe ich versucht, verschiedene andere Stoffe durch Anlagerung mit ihm sich verbinden zu lassen, jedoch nur bei äußerst wenigen mit Erfolg.

Schüttelt man Dichlorallylen mit einer farblosen Auflösung von unterchloriger Säure, so verschwindet allmählig der Geruch der Säure und das Dichlorallylen verwandelt sich in ein schwereres, nicht mehr so leicht flüchtiges Oel. Ich hoffte auf diesem Wege einen Körper $C_3H_2Cl_3(OH)$, einen dreifach-gechlorten Allylalkohol, darzustellen. Allein als Hauptproduct habe ich ein zwischen 150 und 160° siedendes Oel erhalten, während nur geringe Mengen bis über 200° übergingen. Der durch Fractionirung gereinigte erstere Antheil erwies sich aber in der Analyse als *Tetrachlorpropylen*, $C_3H_2Cl_4$, so daß demnach trotz der Sorgfalt, die auf die Darstellung der unterchlorigen Säure verwendet worden war, dieselbe durch das Dichlorallylen zum großen Theil zersetzt und in freies Chlor umgewandelt worden war.

1. 0,3398 Grm. Substanz gaben $0,2412 CO_2 = 0,0658 C$, und $0,0680 H_2O = 0,00756 H$.
2. 0,4502 Grm. Substanz gaben $1,4285 AgCl = 0,3534 Cl$.

Der Formel $C_3H_2Cl_4$ entsprechen folgende Zahlen :

	Theorie	Versuch
C_3	20,00	19,38.
H_2	1,11	2,22
Cl_4	78,88	78,49.

Der über 200° siedende Antheil konnte der geringen Menge wegen nicht gereinigt werden, er enthielt weniger Chlor, und es ist nicht unwahrscheinlich, daß in ihm der gesuchte Körper enthalten gewesen sei. Aber bei der geringen Ausbeute, die ich erzielte, habe ich die Fortsetzung dieser Untersuchung aufgegeben.

Mit *Blausäure* habe ich das Dichlorallylen bei keiner Temperatur vereinigen können.

Zersetzungen des Dichlorallylens.

Wenn Dichlorallylen mit alkoholischer Kalilauge bei $1'$ in geschlossenen Gefäßen digerirt wird, so entsteht reich

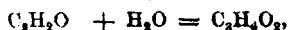
Chlorkalium. Der Inhalt der Röhren besitzt nach dem Oeffnen derselben in hohem Mafse den charakteristischen Geruch der Propargylverbindungen, gleichwohl ist es mir nicht gelungen, irgend einen Stoff aus dem Gemenge zu isoliren.

Ein besseres Resultat lieferte die Zersetzung durch Wasser. So unbeständig das Dichlorallylen auch der Wirkung von Luft und Licht gegenüber zu sein scheint (in der ersten Abhandlung über Crotonchloral, diese Annalen 158, 37, ist bereits erwähnt worden, daß schon nach kurzer Zeit das Dichlorallylen einen unangenehmen Geruch nach Phosgen annimmt und zu rauchen beginnt, was auf Salzsäureabspaltung und deren wahrscheinliche Ersetzung durch Sauerstoff unzweifelhaft hinweist), so schwer gelingt es, die Ersetzung der beiden Chloratome des Dichlorallylens mit Hülfe von Wasser zu Ende zu führen. Erst nach tagelangem Erhitzen von Dichlorallylen mit etwa der zehnfachen Menge Wasser auf 180° war in den Röhren der gröfsere Theil des Dichlorallylens verschwunden, eine kleine, stark gebräunte Quantität nahm beim weiteren Erhitzen nicht ab und wurde daher vernachlässigt. In den Röhren zeigte sich beim Oeffnen ein starker Druck. Der Röhreninhalt wurde filtrirt und enthielt viel freie Salzsäure. Er wurde mit überschüssigem Silbernitrat versetzt, das gefällte Chlorsilber abfiltrirt und das Filtrat mit Ammoniak genau neutralisirt. Dabei entstand ein reichlicher weifser Silberniederschlag, der nur in kaltem Wasser schwer, in heifsem unter geringer Zersetzung viel leichter löslich sich erwies. Er wurde aus heifsem Wasser umkrySTALLISIRT und schofs beim Erkalten der Lösung in langen, dem essigsauen Silber ähnlichen Prismen an. Es wurden nur zwei Silberbestimmungen des Salzes ausgeführt.

1. 0,4294 Grm. Substanz hinterließen beim Glühen 0,2601 Ag.
2. 0,1616 " " " " " 0,0950 "

Daraus berechnet sich der Silbergehalt zu 60,6 pC. und 59,4 pC.

Es war demnach das Silbersalz *acrylsäures Silber*, welches 60,3 pC. Silber enthält. Die Zersetzung des Dichlorallylens zu Acrylsäure mittelst Wasser muß daher in folgenden zwei Phasen verlaufen :



zuerst lagert sich an die Stelle der beiden Chloratome ein Sauerstoffatom, und der so entstandene ketonartige Körper nimmt ein Molecul Wasser auf, um in Acrylsäure überzugehen.

Wenn aus dergleichen bei hoher Temperatur und nicht ganz glatt verlaufenden Reactionen überhaupt ein Schluss auf die Stellung der Atome im Molecul gezogen werden darf, so müssen offenbar die beiden Chloratome des Dichlorallylens an einem Kohlenstoff sich befinden, weil anderenfalls die Entstehung der Acrylsäure gar nicht zu erklären wäre. Das Dichlorallylen müßte $\text{CCl}_2=\text{C}_2\text{H}_2$ zusammengesetzt sein, daraus entstünde zuerst $\text{CO}=\text{C}_2\text{H}_2$, und aus diesem durch H_2O -Addition $\text{CO}(\text{OH})-\text{C}_2\text{H}_3$.

Eigenthümlich verläuft die Einwirkung starker *Salpetersäure* auf das Dichlorallylen. Tröpfelt man Dichlorallylen sehr allmählig in durch Einstellen in kaltes Wasser fortdauernd kalt gehaltene rothe rauchende Salpetersäure, so löst sich namentlich zu Anfang der Operation jeder Tropfen Dichlorallylen unter Zischen in der Salpetersäure auf. Allmählig läßt die Heftigkeit der Reaction nach und man kann alsdann mit dem Zusatz von Dichlorallylen rascher vorangehen. Ich habe gewöhnlich dem Gewichte nach etwa halb so viel Dichlorallylen als Salpetersäure angewendet. Die Salpetersäure hat bei dieser Reaction ihr Aeufseres durchaus nicht verändert, nur ist sie etwas stärker roth gefärbt und zeigt sich stark chlorhaltig, so dafs ein Theil des Dichlorallylens durchaus zersetzt worden ist. Schüttet man das Reaktionsgemisch,

nachdem man es einige Stunden hat stehen lassen, in die 6- bis 8fache Menge Wasser, so sinkt ein grünblau gefärbtes schweres Oel zu Boden, das nach dem Trennen vom Wasser nach Salpetersäure riecht, bei der Destillation bei circa 120° zu sieden beginnt und erst über 200° vollständig übergegangen ist. Dabei zersetzt es sich zum grossen Theil unter Ausstossung rother Dämpfe, so dafs eine Reinigung desselben durch fractionirte Destillation unmöglich war.

Obwohl das Rohproduct keine einheitliche Substanz war, wurde es doch, um wenigstens einen Anhaltspunkt für die Richtung der Einwirkung der Salpetersäure auf $C_3H_2Cl_2$ zu gewinnen, wiederholentlich der Analyse unterworfen.

Wegen der leichten Zersetzbarkeit der Substanz, war namentlich die Stickstoffbestimmung mit grossen Schwierigkeiten verknüpft, und in den verschiedenen Analysen variierte die gefundene Menge des Stickstoffs bei derselben Substanz in ziemlich weiten Grenzen.

1. 0,8002 Grm. Substanz gaben $0,2154 CO_2 = 0,05875 C$, und $0,0696 H_2O = 0,00773 H$.
2. 0,2336 Grm. Substanz gaben $0,1710 CO_2 = 0,04664 C$, und $0,0512 H_2O = 0,0057 H$.
3. 0,4042 Grm. Substanz gaben $0,2892 CO_2 = 0,0789 C$, und $0,0864 H_2O = 0,0096 H$.
4. 0,3480 Grm. Substanz gaben 31,6 CC. N bei $15^{\circ} C$. und 746 MM. Barometerstand.
5. 0,2782 Grm. Substanz gaben 29,8 CC. N bei $8,3^{\circ} C$. und 753,3 MM. Barometerstand.
6. 0,2766 Grm. Substanz gaben 25,8 CC. N bei $11^{\circ} C$. und 759,5 MM. Barometerstand.
7. 0,3661 Grm. Substanz gaben $0,6470 AgCl = 0,1601 Cl$.

Daraus berechnen sich folgende Werthe :

				Mittel
C	19,57	19,96	19,51	19,38
H	2,57	2,43	2,37	2,46
N	10,43	12,81	11,11	11,45
Cl	43,73	—	—	43,73
O	—	—	—	22,68.

Wie man leicht ersieht verhält sich die Menge des gefundenen Stickstoffs zu der des Sauerstoffs nahezu wie 1 : 2, es war demnach wahrscheinlich, daß die Gruppe NO_2 in einer Verbindung des Rohproducts enthalten sei. Es wurde daher der Versuch gemacht, durch Reduction eine fälschbare Substanz zu erhalten. Das Rohproduct wurde mit Zinn und Salzsäure unter häufigem Schütteln einige Tage zusammen stehen gelassen. Die reducirende Wirkung des Zinns ist äußerst schwach, hauptsächlich wohl deshalb, weil das Oel vollständig unlöslich in Wasser ist. Nach einigen Tagen hatte sich die Quantität des Oeles stark verringert, sie wurde von der Zinnlösung getrennt und destillirt. Jetzt destillirte das Oel ohne jegliche Zersetzung zwischen 120° und 200° . Nach einigem Fractioniren sammelten sich grössere Mengen zwischen 140 und 150° und zwischen 190 und 195° , während die Zwischenfractionen an Quantität abnahmen.

Das zwischen 140 und 150° siedende Oel besaß einen angenehmen Geruch und erwies sich der nach einigem Fractioniren zwischen 147 und 150° siedende Antheil in der Analyse lediglich als *Trichlorpropylen*, $\text{C}_3\text{H}_2\text{Cl}_3$.

0,5267 Grm. Substanz gaben $1,575 \text{ AgCl} = 0,3896 \text{ Cl}$.

Eine etwas höher siedende Fraction (150°) ergab folgenden Chlorgehalt :

0,2896 Grm. Substanz gaben $0,7190 \text{ AgCl} = 0,1779 \text{ Cl}$.

Daraus berechnet sich ein Chlorgehalt von $73,78$ und $74,28$, während das Trichlorpropylen $73,2 \text{ Cl}$ enthält.

Die höher siedende Fraction wurde mit starker Kalilauge geschüttelt und hatte dadurch ihren Siedepunkt stark erniedrigt. Wenigstens ging der grössere Theil des mir noch zu Gebote stehenden Materials bei ca. 120° über. Eine Chlorbestimmung zeigte jetzt einen der Theorie entsprechenden Chlorgehalt.

0,3937 Grm. Substanz gaben $1,1685 \text{ AgCl} = 0,2878 \text{ Cl}$.

Daraus berechnen sich 73,1 Cl, der Theorie entsprechen 73,2.

Das Trichlorpropylen verdankt seine Entstehung jedenfalls der zu weit geführten Reduction irgend einer Stickstoff und Sauerstoff enthaltenden Verbindung der Rohsubstanz, aus welcher aller Stickstoff in Form von Ammoniak eliminirt und durch Wasserstoff ersetzt worden ist.

Es sei schon hier erwähnt, *dass das Trichlorpropylen durchaus kein Brom mehr aufzunehmen im Stande ist*. Nachdem es mit etwas Brom mehrere Tage hindurch gestanden hatte, ohne seine rothbraune Farbe irgendwie zu verändern, wurde es vom Brom durch verdünnte Lauge befreit und analysirt und lieferte den eben in letzter Linie erwähnten Chlorgehalt.

Dagegen beobachtet man, wenn man das Gemisch von $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}_3$ und Br. an warmen Tagen einige Zeit im Sonnenlichte stehen lässt, reichliche Entwicklung von Bromwasserstoffsäure, während zugleich eine krystallinische Masse sich ausscheidet. Die Krystalle verschwinden auf Zusatz von Wasser. Die Untersuchung ist nach dieser Richtung nicht fortgesetzt worden.

Von Trichlorpropylenen, deren es nach unseren heutigen Anschauungen eine ganz erhebliche Anzahl (8) geben kann, sind meines Wissens bis jetzt drei dargestellt worden, bei denen es noch nicht festgestellt ist, ob alle drei mit einander isomer, oder ob zwei von ihnen unter einander identisch sind. Zuerst hat Cahours *) aus Dichlorpropylenchlorid $\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}_4$ einen Körper von der Formel $\text{C}_3\text{H}_3\text{Cl}_3$ dargestellt, dessen Eigenschaften er nicht näher beschreibt. Später haben

*) Compt. rend. 31, 291.

Borsche und Fittig *) aus Dichloracetonchlorid $C_2H_4Cl_4$ ein bei 115 bis 116° siedendes Trichlorpropylen erhalten, welches durch Chlor leicht sich in $C_2H_3Cl_3$ verwandeln liefs. Endlich haben Pfeffer und Fittig **) aus Tetrachlorglycid ein Trichlorpropylen erhalten, welches bei 142° siedete und dessen Verhalten gegen Chlor oder Brom sie nicht angeben. Ob mein Trichlorpropylen mit dem letzteren identisch oder isomer ist, mufs ich dahingestellt sein lassen; ich glaube aus Gründen, die ich erst später entwickeln kann, dafs sie nur isomer mit einander sind.

Der bei 190 bis 195° siedende Antheil des durch Behandlung mit Zinn und Salzsäure erhaltenen Rohproducts bot anfänglich gleichfalls der Untersuchung grofse Schwierigkeiten. Es erstarrt in der Kälte zu einer weifsen, festen, campherartigen Masse, zerfliefst in Alkoholdämpfen, kann nach dem Lösen in Alkohol erst nach völliger Verdunstung des Lösungsmittels wieder in krystallinischem Zustande erhalten werden und besitzt einen eigenthümlichen, in der Kälte schwachen, an Chlorpikrin erinnernden, stechenden Geruch. Seine Dämpfe reizen die Augen aufs Heftigste, so dafs man bei der Destillation desselben gerade deswegen für gute Abkühlung Sorge zu tragen hat.

Trotz seines schönen Aeufseren konnte aus seiner Analyse keine berechtigte Formel abgeleitet werden. Die Analysen hatten folgendes Resultat :

1. 0,2900 Grm. Substanz gaben 0,2062 $CO_2 = 0,0562$ C, und 0,0776 $H_2O = 0,0086$ H.
2. 0,3134 Grm. Substanz gaben 28 CC. N bei 17° C. und 767,5 MM. Barometerstand $= 0,0828$ N.
3. 0,3478 Grm. Substanz gaben 32,8 CC. N bei 20,8° C. und 761,7 MM. Barometerstand $= 0,03699$ N.

*) Diese Annalen **133**, 117.

) Dasselbst **135, 361.

4. 0,3962 Grm. Substanz gaben 0,9328 AgCl = 0,33076 Cl.

5. 0,3155 Grm. Substanz gaben 0,7367 AgCl = 0,1822 Cl.

Daraus berechnen sich in Procenten :

C	19,39	—
H	2,97	—
N	10,47	10,64
Cl	57,95	57,75.

Aus diesen Zahlen läßt sich kaum eine Formel, welche weniger als 6 C, 6 Cl und 3 N enthält, aufstellen; aber die Dampfdichtebestimmung zeigte, daß es ein Gemenge zweier Stoffe in nahezu molecularer Mischung sei.

Da erhielt ich in einer etwas abgeänderten zweiten Operation, bei welcher das Reactionsproduct des Dichlorallylens mit der Salpetersäure sofort in Wasser geworfen und das entstandene Oel nach dem Waschen mit Wasser nur so lange mit Zinn und Salzsäure behandelt worden war, bis die blaue Farbe des Oels einer gelblichen völlig Platz gemacht hatte, ein Product, welches ebenfalls zwischen 130 und 200° siedete, dessen niedriger siedender Antheil Trichlorpropylen war, dessen höher siedender Antheil jedoch namentlich im Gehalt an Stickstoff erheblich von dem zuerst beschriebenen differirte.

1. 0,5000 Grm. Substanz gaben 0,3564 CO₂ = 0,0972 C, und 0,0944 H₂O = 0,0105 H.

2. 0,3632 Grm. Substanz gaben 24,8 CC. N bei 24,8° C. und 764,5 MM. Barometerstand = 0,0278 N.

3. 0,5262 Grm. Substanz gaben 36,2 CC. N bei 26,4° C. und 757,4 MM. Barometerstand = 0,03992 N.

4. 0,2700 Grm. Substanz gaben 0,6145 AgCl = 0,1520 Cl.

Aus diesen Zahlen kann sowohl eine Formel C₃H₄Cl₃NO₂, *Trichlornitropropan*, als auch C₃H₂Cl₃NO₂, *Trichlornitropropylen*, berechnet werden :

Theorie für C ₃ H ₄ Cl ₃ NO ₂		Versuch		Theorie für C ₃ H ₂ Cl ₃ NO ₂	
C ₃	18,7	19,44	—	C ₃	18,9
H ₄	2,1	2,1	—	H ₂	1,05
Cl ₃	55,3	56,3	—	Cl ₃	55,9
N	7,3	7,65	7,58	N	7,85
O ₂	16,6	—	—	O ₂	16,8.

Mit Ausnahme des alsdann zu hoch gefundenen Wasserstoffs stimmen sämtliche Zahlen besser für das Propylen-derivat, und ich bin in der That geneigt, meine Substanz für ein solches zu halten.

Durch Kali- oder Natronlauge wird dieses Product zersetzt. Auf Zusatz von Lauge tritt Erwärmung ein, und destillirt man über Natronlauge, so erhält man ein bei 162° siedendes, anfangs angenehm süßlich, hinterher aber etwas stechend riechendes Oel. Die Analyse ergab, daß sich HCl abgespalten hatte.

1. 0,3876 Grm. Substanz gaben $0,3314 \text{ CO}_2 = 0,0904 \text{ C}$, und $0,0806 \text{ H}_2\text{O} = 0,00896 \text{ H}$.
2. 0,3784 Grm. Substanz gaben 28 CC. N bei $24,5^{\circ} \text{ C}$. und 765,8 MM. Barometerstand $= 0,03155 \text{ N}$.
3. 0,3400 Grm. Substanz gaben $0,6670 \text{ AgCl} = 0,1650 \text{ Cl}$.

Theorie			Theorie		
für $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}_2\text{NO}_2$			für $\text{C}_3\text{HCl}_2\text{NO}_2$		
C ₃	23,08	23,32	C ₃	23,37	
H ₅	1,92	2,31	H	0,65	
N	8,97	8,34	N	9,09	
Cl ₂	45,51	48,53	Cl ₂	46,10	
O ₂	20,51	—	O ₂	20,78	

Dieses Spaltungsproduct kann demnach, wie man sieht, in analoger Weise sowohl für ein Propylen- wie für ein Allylenderivat angesehen werden. Die gefundene Menge Wasserstoff giebt der ersteren Anschauungsweise den Vorzug. Trotzdem bin ich geneigt, die zweite für die wahrscheinlichere zu halten.

Es ist bereits oben erwähnt worden, daß bei der Behandlung des Rohproducts mit Zinn und Salzsäure die Quantität des Oels sich vermindere. Es mußte daher ein Theil des Oels durch die Reduction in Lösung gegangen sein. Die Zinnsalzlösung wurde deshalb mit Schwefelwasserstoff entzint, wobei nur gelbes Schwefelzinn niederfiel, die vom Schwefelzinn abfiltrirte Flüssigkeit zur Trockne verdampft

(hierbei ging der grössere Theil der gesuchten Base durch Zersetzung ihres Salzes und Verdunstung verloren, eine Beobachtung, die ich leider erst nachträglich mit dem reinen salzsauren Salz gemacht habe) und der weisse trockene Rückstand mit concentrirter Natronlauge zersetzt. Ausser beträchtlichen Quantitäten von Ammoniak erhielt ich eine farblose, unzersetzt destillirende Flüssigkeit, deren Siedepunkt ich wegen der geringen Menge nicht bestimmte, welche mit Salzsäure ein in Blättern krystallisirendes, in Alkohol leicht lösliches, beim Erwärmen in seine beiden Bestandtheile zerfallendes Salz gab. Auf Zusatz von Platinchlorid zur concentrirten salzsauren Lösung der Base erhielt ich einen gelben, in schönen dicken rhombischen Blättchen krystallisirenden, in Wasser und Alkohol leicht löslichen Niederschlag, welcher der Analyse unterworfen wurde :

1. 0,4718 Grm. Substanz gaben $0,1594 \text{ CO}_2 = 0,04347 \text{ C}$, und $0,1072 \text{ H}_2\text{O} = 0,0119 \text{ H}$.
2. 0,4908 Grm. Substanz gaben $17,4 \text{ CC. N}$ bei $18,5^\circ \text{ C}$. und $762,2 \text{ MM. Barometerstand} = 0,0201 \text{ N}$.
3. 0,2000 Grm. Substanz gaben $0,0525 \text{ Pt}$.

Diese Zahlen stimmen sowohl für ein Platinchlorid-Doppelsalz der Base $\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}_3\text{NH}_2$, *Trichlorpropylamin*, als auch $\text{C}_3\text{H}_2\text{Cl}_3\text{NH}_2$, *Trichloramidopropylen*. Für letztere Verbindung ist wieder der Wasserstoff zu hoch gefunden worden :

Theorie für			Theorie für		
$(\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}_3\text{NH}_2 \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$			$(\text{C}_3\text{H}_2\text{Cl}_3\text{NH}_2 \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$		
	Versuch			Versuch	
C_6	9,75	9,21	C_6	9,81	
H_{14}	1,90	2,52	H_{10}	1,36	
Cl_{12}	57,72	—	Cl_{12}	58,04	
N_2	3,80	4,09	N_2	3,81	
Pt	26,83	26,25	Pt	26,97	

Ich muß daher bei dem jetzigen Stand meiner Untersuchung über diesen Gegenstand, die keineswegs abgeschlossen

ist, die Frage offen lassen, ob diese Stoffe der Propanreihe oder Propylenreihe angehören. Hier sei nur hervorgehoben, daß auch in unserer ersten Untersuchung über das Crotonchloral sowohl Krämer als ich selbst bei allen Analysen den Wasserstoff um ca. 1 pC. zu hoch gefunden haben, und doch ist's jetzt wohl außer allem Zweifel, daß wir Crotonchloral aus Aldehyd dargestellt haben und nicht etwa das um 2 H reichere Butylchloral.

Die Frage, ob das Trichlornitropropan (oder -propylen) im Rohproduct enthalten oder erst durch die Behandlung mit Zinn und Salzsäure aus irgend einer anderen Verbindung entstehe, habe ich in einfachster Weise lösen können. Da es durch Kalilauge so leicht in ein destillirbares Oel zerlegt wird, habe ich bei späteren Operationen direct das Rohproduct mit Kalilauge versetzt und nach der Abscheidung von der Lauge destillirt. Dadurch konnte ich auch alle etwa anhaftende Salpetersäure, welche beim Waschen mit Wasser nicht völlig entfernt werden kann, bequem fortschaffen. Das Oel destillirte gleich das erste Mal zu mehr als $\frac{5}{6}$ zwischen 155 und 162°, so daß auf das Vorhandensein einer einheitlichen Substanz geschlossen werden konnte. Diese Substanz charakterisirte sich schon durch ihren Siedepunkt als das Zersetzungsproduct des Trichlornitropropans, als Dichlornitropropylen (oder -allylen). Nach zweimaliger Destillation wurde es analysirt.

0,3557 Grm. Substanz gaben 0,2914 CO₂ = 0,0795 C, und 0,0695 H₂O = 0,0077 H.

0,2928 Grm. Substanz gaben 0,5520 AgCl = 0,1366 Cl.

	Theorie für C ₃ H ₂ Cl ₂ NO ₂	Versuch		Theorie für C ₃ HCl ₂ NO ₂
C ₃	23,08	22,41	C ₃	23,37
H ₂	1,92	2,17	H	0,65
Cl ₂	45,51	46,65	Cl ₂	46,10
N	8,97	—	N	9,09
O ₂	20,51	—	O ₂	20,78.

Das Oel enthielt demnach etwas zu wenig Kohlenstoff, dafür einen Ueberschufs von Chlor. Dafs es aber derselbe Körper ist, wie der durch Zersetzung mittelst Kalilauge aus Trichlornitropropan entstehende, unterliegt wohl kaum einem Zweifel.

Die Ausbeute ist nach dieser letzteren Methode sehr befriedigend. Aus 100 Grm. Dichlorallylen habe ich 90 Grm. Rohproduct und aus diesem ca. 50 Grm. von der analysirten Verbindung erhalten. Die Ausbeute an analysirbaren Substanzen nach der Methode der partiellen Reduction liefs viel zu wünschen übrig.

Eben so wenig abgeschlossen wie dieser Zweig der Untersuchung ist ein anderer bezüglich einer Zersetzungs-methode des Dichlorallylens, deren bis jetzt erhaltene Resultate hier aufgeführt werden mögen. Eine ausführliche Beschreibung behalte ich mir bis nach Abschluß dieser nicht uninteressanten Untersuchung vor.

Wird nämlich Dichlorallylen mit etwas gröfseren Mengen *Natrium* zusammengebracht, so findet anfänglich scheinbar gar keine Einwirkung statt, allmählig erwärmt sich das Gemisch und nun tritt eine äufserst stürmische, bis zur Entzündung des Natriums und Verkohlung des Dichlorallylens sich steigernde Einwirkung ein. Sehr gemäfsigt wird die Reaction, wenn stets kleine Mengen Natrium mit dem Dichlorallylen zusammengebracht werden. Das Natrium bedeckt sich alsdann allmählig mit einer rothbraunen Kruste, die an Dicke zunimmt; aus dem Inneren der Scheiben wird frisches Natrium herausgeprefst, das in gleicher Weise sich verändert, dann nach einiger Zeit in der schweren Flüssigkeit zu Boden sinkt und dort sich durch seine ganze Masse hindurch verändert. Wenn man fortdauernd durch Einstellen des Gefäfses in kaltes Wasser für gute Abkühlung Sorge trägt, so geht diese Veränderung des Natriums sehr langsam

von Statten, erst nach Stunden beginnt es zu Boden zu sinken. Während dieser ganzen Zeit beobachtet man nur eine äußerst geringe Gasentwicklung, nur beim Schütteln der Flüssigkeit steigen einige Gasbläschen auf. Das Dichlorallylen vermindert sich dabei beträchtlich und bei genügendem Zusatz von Natrium wird schliesslich die ganze Masse scheinbar trocken.

Etwas schneller als das Natrium wirkt das Kalium, aber in gleicher Richtung. Das veränderte Kalium ist nur viel dunkler gefärbt.

Wird die so erhaltene trockene Masse in Wasser geschüttet, so braust sie stark auf, mit grosser Heftigkeit entweicht ein eigenthümlich ähnlich dem Äthylen riechendes Gas, das angezündet mit hellleuchtender rufsender Flamme brennt und von Brom mit Begierde absorbiert wird. Es hat sich demnach eine durch Wasser zersetzbare Verbindung von Natrium (oder Kalium) mit dem Dichlorallylen gebildet.

Dieses Gas habe ich anfänglich für ein einheitliches Individuum gehalten, es direct in Brom geleitet und das Bromid untersucht:

0,4876 Grm. Substanz gaben 0,1932 CO_2 = 0,1932 C, und 0,0596 H_2O = 0,0662 H.

0,4975 Grm. Substanz gaben 1,0260 AgBr und 0,0021 Ag = 0,4386 Br.

Diese Zahlen führen sowohl zur Formel $\text{C}_3\text{H}_4\text{Br}_4$, als auch $\text{C}_3\text{H}_3\text{Br}_4$:

	Theorie für $\text{C}_3\text{H}_4\text{Br}_4$	Versuch	Theorie für $\text{C}_3\text{H}_3\text{Br}_4$
C,	10,00	10,80	10,06
H,	1,11	1,36	0,56
Br,	88,88	88,29	89,88.

Dieses Bromid zersetzt sich beim Destilliren und obige Analyse wurde mit dem Rohproduct vorgenommen. Durch Kalilauge oder Natronlauge wird es unter HBr Abspaltung

zersetzt und liefert eine unzersetzt bei 190 bis 195° siedende schwere Flüssigkeit, deren Analyse ebenfalls unentschieden liefs, ob ein Körper $C_3H_3Br_3$ oder C_3HBr_3 vorliege :

1. 0,5054 Grm. Substanz gaben 0,2516 CO_2 = 0,0686 C, und 0,0616 H_2O = 0,00684 H.
2. 0,5796 Grm. Substanz gaben 0,2814 CO_2 = 0,07675 C, und 0,0622 H_2O = 0,00691 H.
3. 0,6058 Grm. Substanz gaben 0,2950 CO_2 = 0,0805 C, und 0,0652 H_2O = 0,00724 H.
4. 0,5870 Grm. Substanz gaben 1,2027 AgBr = 0,5118 Br.

Theorie für $C_3H_3Br_3$		Versuch			Theorie für C_3HBr_3	
C ₃	12,90	13,57	13,24	13,29	C ₃	13,00
H ₃	1,08	1,35	1,19	1,19	H	0,36
Br ₃	86,02	87,19	—	—	Br ₃	86,64.

Einen Körper von der Formel $C_3H_3Br_3$ hat bereits Lieberman *) in Händen gehabt, welcher denselben durch Einwirkung von Brom auf Jodallylen C_3H_3J erhielt und von ihm angiebt, dafs er unter Bromwasserstoffentwicklung leicht zersetzbar sei und bei versuchter Destillation unter HBrEntwicklung Allylenbromid $C_3H_4Br_2$ liefere. Der eben beschriebene Körper, der ja möglicher Weise ein Isomeres dieses Stoffes sein konnte, zersetzt sich trotz seines hohen Siedepunktes bei der Destillation durchaus nicht. Lieberman giebt in der citirten Abhandlung nicht an, wie sein Stoff sich gegen Brom verhält. Da er ihn durch Einwirkung von Brom auf Jodallylen erhalten hat, ist es nicht wahrscheinlich, dafs derselbe noch Brom aufnimmt. Der eben bezeichnete dagegen nimmt sehr leicht noch ein Molecül Brom auf und verwandelt sich in einen bei 173° schmelzenden, aus Alkohol in dicken kurzen Prismen krystallisirenden Körper, welcher einen unangenehmen Geruch besitzt und die Augen zu Thränen reizt.

*) Diese Annalen 135, 277.

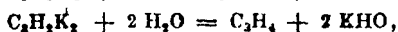
0,5836 Grm. Substanz gaben 0,1676 CO_2 = 0,0457 C, und 0,0472 H_2O = 0,00524 H.

0,7277 Grm. Substanz gaben 1,5632 AgBr = 0,6652 Br.

Theorie für $\text{C}_3\text{H}_3\text{Br}_4$		Versuch	Theorie für C_3HBr_4	
C ₃	8,20	8,56	C ₃	8,24
H ₃	0,68	0,98	H	0,28
Br ₄	91,11	91,4	Br ₄	91,52.

Aus den Analysen läßt sich demnach kein Schluss ziehen auf die Zusammensetzung des gasförmigen Kohlenwasserstoffs, den man aus dem Dichlorallylen mit Natrium oder Kalium erhält. In einer vorläufigen Mittheilung in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft habe ich diesen Kohlenwasserstoff für C_3H_2 angesehen und nicht für C_3H_4 , Allylen oder einen diesem isomeren Kohlenwasserstoff, trotzdem alsdann der Wasserstoff stets zu hoch gefunden worden ist. Ich bin dabei von der Erwägung ausgegangen, daß das Allylen sich schwierig mit 4 BrAtomen vereinigt, während unser Gas schon beim Durchleiten durch Brom ein Tribromid liefert; daß ferner das Tribromid eine so große Beständigkeit zeigt und daß es überdies mit so großer Leichtigkeit noch mit einem Molecul Brom sich vereinigt.

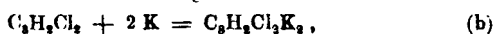
Um einigermaßen Aufschluss über die Reaction zu erhalten, habe ich vor Allem untersucht, wie viel Atome Kalium oder Natrium ein Mol. $\text{C}_3\text{H}_2\text{Cl}_2$ zersetzen. Denn wenn ein Kohlenwasserstoff von der Formel C_3H_4 entstünde, so müßte die Reaction in zwei Phasen und in folgenden Verhältnissen verlaufen:



es würden demnach 4 Atome Kalium oder Natrium nöthig sein, um ein Mol. $\text{C}_3\text{H}_2\text{Cl}_2$ zu zersetzen, und in dem Rohproduct neben Chlorkalium eine Verbindung entstanden sein, welche als Dikaliumallylen zu bezeichnen wäre. Auf Zusatz

von Wasser würde diese Kaliumverbindung unter Entweichen von Allylen zersetzt werden, in dem Wasser würde Kaliumhydrat und Chlorkalium gelöst sein und zwar für jedes Chloratom zwei Kaliumatome.

Würde hingegen der Kohlenwasserstoff C_3H_4 erzeugt, so verlief die Reaction in folgender Weise :



es würde sich das Kalium direct zum Dichlorallylen hinzupaddiren und diese Verbindung auf Zusatz von Wasser zersetzt werden in Chlorkalium und C_3H_2 . In dem Wasser müßte aber alsdann auf jedes Chloratom nur ein Atom Kalium enthalten sein.

Ich habe deshalb bei zwei Operationen, die eine mit Kalium, die andere mit Natrium ausgeführt, das Verhältniß von Chlor zu den Metallen in der wässerigen Lösung untersucht. Auf genaue Zahlen konnte ich von vornherein nicht rechnen; denn es war wohl klar, daß kleine Mengen von K oder Na, welche von der dicken Kruste des Chlorids eingeschlossen waren, der Reaction entgehen und später bei der Behandlung mit Wasser KHO und NaHO liefern mußten. Außerdem verwandelt sich eine kleine Menge K und Na schon beim Schneiden durch die Feuchtigkeit der Luft in KHO und NaHO. Bei der niederen Temperatur, die eingehalten wurde, konnten diese auf das Dichlorallylen kaum eine Wirkung ausüben und mußten daher den Ueberschuß an Metall in der wässerigen Lösung vermehren.

Ich habe nun folgende Werthe gefunden

A. Bei einer Operation mit Kalium. Die Lösung reagierte, wie zu erwarten war, stark alkalisch. Angewendet wurden 5 CC. der wässerigen, etwas braun gefärbten Lösung. Das Chlor wurde nach dem Ansäuern mit Salpetersäure mit $AgNO_3$ gefällt. Das Kalium wurde das eine Mal nach dem

Ansäuern mit HCl als KCl , das andere Mal nach dem Ansäuern mit H_2SO_4 als K_2SO_4 bestimmt.

Gefunden wurden :

1. 0,9785 Grm. $\text{KCl} = 0,513 \text{ K} = 10,26 \text{ K}$.
2. 1,1650 Grm. $\text{K}_2\text{SO}_4 = 0,523 \text{ K} = 10,46 \text{ K}$.
3. 1,4345 Grm. $\text{AgCl} = 0,355 \text{ Cl} = 7,1 \text{ Cl}$.
4. 1,4220 Grm. $\text{AgCl} = 0,352 \text{ Cl} = 7,04 \text{ Cl}$.

Im Mittel also : 10,36 K und 7,1 Cl.

B. Bei einer Operation mit Na erhielt ich folgende Werthe :

0,3515 Grm. der Rohsubstanz gaben 0,3012 $\text{NaCl} = 0,1184 \text{ Na} = 83,69 \text{ Na}$.

0,6450 Grm. der Rohsubstanz gaben 0,9215 $\text{AgCl} = 0,228 \text{ Cl} = 33,8 \text{ Cl}$.

Verliefe die Reaction nach Gleichung (a), so sollten wenigstens bei Versuch A. (auf die gefundene Menge Chlor berechnet) 15,6 K gefunden worden sein, nach Gleichung (b) dagegen dürften nur 7,8 K in der Lösung enthalten sein. Ebenso werden bei Versuch B. für die gefundene Menge Chlor erfordert nach Gleichung (a) 43,8 Na, nach Gleichung (b) nur 21,9. Die gefundenen Werthe zeigen, dafs die Reaction der Hauptsache nach nach Gleichung (b) verläuft, dafs also ein Kohlenwasserstoff C_3H_2 gebildet werden müsse. Allein diese gefundenen Werthe sind doch zu grofs, um sie lediglich den oben angeführten Ursachen zuschreiben zu können, und es könnte in der That neben C_3H_2 auch ein Kohlenwasserstoff C_3H_4 entstehen, was nicht Wunder nehmen kann, da auch Pfeffer und Fittig in ihrer oben citirten Abhandlung angeben, bei der Zersetzung von Tetrachlorglycid $\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}_4$ durch Natrium neben Allylen auch Propylen erhalten zu haben. Mit der ausführlichen Untersuchung nach dieser Richtung bin ich noch beschäftigt. Hier sei nur erwähnt, dafs das durch Wasser entbundene Gas zum kleinen Theil von ammoniakalischer Silbernitratlösung unter Erzeugung

eines weissen Niederschlags, und ebenso zum sehr kleinen Theil von ammoniakalischer Kupferchlorürlösung unter Erzeugung eines gelben Niederschlags absorbirt wird, der grössere Theil unabsorbirt entweicht und erst von Brom vollständig aufgenommen wird; dafs ferner Säurechloride ohne Einwirkung auf das Rohproduct (die Kaliumverbindung wurde angewendet) zu sein scheinen, wenigstens konnte ich weder mit Chloracetyl, noch mit Chlorvaleryl, noch mit Chlorbenzoyl, selbst beim Kochen eine Einwirkung wahrnehmen.

Zum Schluss möchte ich nachträglich noch erwähnen, dafs ich einmal bei der Zersetzung von rohem Crotonchloral mit Natronlauge neben Dichlorallylen auch ein *Trichlorpropylen*, wenn auch nicht in reinem Zustande, als ein bei 138 bis 140° siedendes Oel erhalten habe.

Dieses Oel lieferte folgende Zahlen bei der Analyse :

0,3176 Grm. Substanz gaben 0,3071 CO_2 = 0,08375 C, und 0,0771 H_2O = 0,00857 H.

0,2548 Grm. Substanz gaben 0,7365 AgCl = 0,1808 Cl.

0,2895 Grm. Substanz gaben 0,8344 AgCl = 0,2048 Cl.

	Theorie	Versuch	
		I.	II.
C_2	24,74	26,35	—
H_2	2,01	2,67	—
Cl_2	73,25	71,35	70,74.

Zwei Dampfdichtebestimmungen im *Hofmann'schen* Apparat lieferten folgende Resultate :

1. 0,0384 Grm. Substanz.

Barometerstand 762,4 MM.

Zimmertemperatur 16,5° C.

Temperatur des Dampfbades . . . 100°.

Höhe der Quecksilbersäule 676 MM.

Kalter Theil der Quecksilbersäule . 110 MM.

Volumen des Gases 70,2 CC.

Daraus berechnet sich die Dampfdichte zu 134 ($H = 2$).

2. 0,0470 Grm. Substanz :

Barometerstand	768 MM.
Zimmertemperatur	20° C.
Temperatur des Dampfbades	100°.
Höhe der Quecksilbersäule	646,6 MM.
Kalter Theil der Quecksilbersäule	110 MM.
Volumen des Gases	66,3 CC.

Daraus berechnet sich die Dampfdichte zu 133 ($H = 2$).

Der Formel $C_3H_3Cl_3$ entspricht die Dampfdichte 145,5.

Aus allen diesen Daten geht mit Sicherheit hervor, daß das von mir untersuchte Oel ein mit etwas Dichlorallylen noch verunreinigtes Trichlorpropylen war. Wegen der geringen Menge, die ich in Händen hatte, habe ich dasselbe nicht häufig genug fractioniren können, um es völlig von seiner Beimengung zu befreien. Dieses Trichlorpropylen, welches wahrscheinlich die Constitution $CCl_3-CH=CH_2$ besitzt, ist fähig, noch ein Mol. Br aufzunehmen. Ich habe das Additionsproduct nicht näher untersucht.

Um die Constitution des Crotonchlorals aufzuklären, habe ich verschiedene Versuche, sämmtlich mit negativem Erfolge, ausgeführt. Seine Ableitung aus dem Crotonaldehyd, dessen Constitution durch Kekulé als $CH_3-CH=CH-CHO$ festgestellt worden ist und seine Analogie mit dem gewöhnlichen Chloral, welches seine 3 Chloratome an einem Kohlenstoff besitzt, lassen es wahrscheinlich erscheinen, daß es $CCl_3-CH=CH-CHO$ constituirt ist. Ich habe versucht, die drei Cl gegen OH auszutauschen, um eine Bicarbonsäure zu erhalten, aber weder durch Säuren noch durch Alkalien gelingt dieser Austausch. Das Crotonchloral selbst zersetzt sich ja zu leicht durch Alkalien in Dichlorallylen, ameisensaures und salzsaures Salz, als daß es hätte in Angriff genommen werden können. Ich versuchte daher feste Verbindungen desselben darzustellen, die der Ein-

wirkung der Alkalien (oder des feuchten Silberoxyds) nach der besprochenen Richtung widerstehen konnten. Die Verbindungen des Crotonchlorals mit Acetamid und Benzamid, welche ich zuerst wählte, zerlegten sich, wenn auch schwieriger wie das Chloral selbst. Ich erhielt stets Dichlorallylen. Endlich versuchte ich die von Baeyer in seiner schönen Reaction der concentrirten Schwefelsäure auf ein Gemisch aromatischer Kohlenwasserstoffe und Aldehyde dargestellte Verbindung zwischen Crotonchloral und Benzol $C_4H_5Cl_2(C_6H_5)_2$, mit feuchtem Silberoxyd zu zersetzen, aber wieder mit negativem Erfolg. Unter 160° wirkt das Ag_2O gar nicht ein, über 160° findet zwar Einwirkung statt, aber es entsteht dabei ein Gas (CO_2 ?) in so reichlicher Menge, daß die Röhren meist zerschmettert werden, daneben ein nicht zu untersuchender harziger Körper, so daß ich auch diese Versuche aufgeben mußte.

Ich versuchte darauf durch starke Oxydationsmittel die drei Cl zu eliminiren. Natürlich wählte ich hierzu die Trichlorcrotonsäure, welche durch Oxydation des Crotonchlorals mittelst rauchender Salpetersäure erhalten wird. Die Versuche boten bei der großen Beständigkeit der Trichlorcrotonsäure, welche durch rauchende Salpetersäure selbst in der Hitze nicht zersetzt wird, von vornherein wenig Wahrscheinlichkeit des Erfolgs. Nichts desto weniger wurde die Trichlorcrotonsäure sowohl mit starker Chromsäurelösung, die ohne Einwirkung blieb, als auch mit einer Mischung von $K_2Cr_2O_7$ und verdünnter Schwefelsäure, wodurch ein kleiner Theil zu Dichlorallylen und Kohlensäure zersetzt wurde, als auch mit etwas verdünnter Salpetersäure längere Zeit gekocht. Bei dem letzten Versuch erhielt ich einen vollständig nach Chlorpikrin riechenden Körper, doch in so geringer Menge, daß ich daraus einen Schluß auf die Constitution des Crotonchlorals, selbst wenn er sich in der Analyse als Chlorpikrin

erwiesen hätte, kaum hätte ziehen können. Ich gab daher die weitere Untersuchung nach dieser Richtung hin auf.

Einwirkung des Broms auf Aldehyd.

Die Einwirkung von Brom auf den Aldehyd ist bis jetzt nur wenig untersucht worden. In der Meinung, das Brom werde vollständig analog dem Chlor auf Aldehyd wirken, und in der Absicht, auf diese Weise das Crotonbromal zu erhalten, hat Haarmann bald nach der Darstellung des Crotonchlorals Brom und Aldehyd in verschiedener Weise zusammengebracht. Brom reagirt weit heftiger als Chlor auf Aldehyd, schon nach den ersten Versuchen zeigte sich, daß Brom in flüssiger Form mit Aldehyd zusammengebracht denselben vollständig zerstöre. Haarmann leitete daher das Brom gasförmig durch den Aldehyd und als die Einwirkung auch in dieser Form gar zu energisch war, verdünnte er den Bromdampf mit Kohlensäure und erhielt schliesslich in geringer Ausbeute einen schön krystallisirenden Körper, den er in einer kurzen Notiz *) beschreibt und der der Analyse zufolge die Zusammensetzung $C_2H_2Br_2O$ besaß und demnach als Dibromaldehyd angesprochen werden mußte.

Ich habe diese Untersuchung wieder aufgenommen und habe gefunden, daß wenn der Aldehyd, der am besten in Form von Paraldehyd zur Anwendung kommt, gehörig verdünnt wird, die Einwirkung selbst des flüssig hinzugefügten Broms genügend gemäßigt werden kann, um mit leichter Mühe die Phasen der Reaction studiren zu können.

Verdünnt man den Paraldehyd mit seinem zwei- bis dreifachen Gewichte *Schwefelkohlenstoff* und sorgt durch Einstellen in kaltes Wasser für stete Abkühlung desselben, so beobachtet man, wenn Brom sehr langsam hinzutropfeln ge-

*) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* 3, 768.

lassen wird, daß die Farbe des Broms schnell verschwindet; allmählig fängt das Gemisch zu rauchen an, wird trübe und es sammelt sich nach kurzer Zeit eine wässerige Schicht auf dem veränderten Aldehyd. Es finden demnach alle Erscheinungen statt, welche bei der Chlorirung des Aldehyds beobachtet werden. Ich konnte jedoch aus diesem Product keine analysirbare Substanz isoliren. Bei der Destillation geht zuerst Schwefelkohlenstoff und HBr über, aber schon bei dieser verhältnißmäßig geringen Temperaturerhöhung bräunt sich die Flüssigkeit und bei etwas höherer Temperatur verharzt erst die ganze Masse und verkohlt schließlich unter beständiger starker Bromwasserstoffentwicklung.

Ein Versuch, bei welchem Chlorkohlenstoff, CCl_4 , zur Anwendung kam, lieferte kein besseres Resultat.

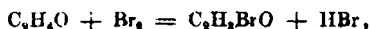
Anders gestaltet sich die Reaction, wenn als Verdünnungsmittel *Essigäther* zur Anwendung kommt. Alsdann ist von einer Wasserabspaltung nichts zu sehen, die Flüssigkeit bleibt klar und durchsichtig, auch die Entwicklung von Bromwasserstoffsäure beginnt erst spät, wenn etwa 3 Atome Br auf ein Mol. $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$ bereits eingetragen worden sind. Aber die Reaction ist scheinbar erst zu Ende geführt, d. h. die Farbe des Broms verschwindet nicht mehr, wenn nahezu 4 Br auf ein $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$ kommen.

Ich habe die Operation in folgender Weise geleitet. Zu Paraldehyd, der mit etwas mehr als seinem doppelten Gewichte Essigäther verdünnt worden war, wurde Brom durch ein zweimal gebogenes Haarröhrchen hinzutropfeln gelassen. Die Aldehydflasche war verkorkt, der Kork zweimal durchbohrt, durch die eine Bohrung ging das Haarröhrchen, durch die andere ein Knierohr, welches die später sich entwickelnde HBr in zwei Flaschen leiten sollte, von denen die erste leer, die zweite mit Wasser zur Hälfte gefüllt war. Der Kolben selbst stand in kaltem Wasser. Die ersten Bromtropfen färbten

die Aldehydmischung hellgelb, nach wenigen Minuten wurde jedoch die Mischung unter geringer Erwärmung wasserhell, jetzt hatte die Reaction begonnen. Das weitere Hinzutreten des Broms veränderte die helle Farbe der Aldehydmischung nicht, bis die oben angegebene Menge Br eingewirkt hatte. Aber die Reaction selbst war damit nicht zu Ende geführt, sie hörte erst auf, als 6 Atome Br auf ein C_2H_4O eingetreten waren.

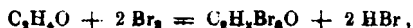
Es war somit von vornherein vorauszusehen, daß auf diesem Wege nur Bromsubstitute des Aldehyds selbst entstehen, und ich habe daher versucht, sowohl Mono- als Di- als Tribromaldehyd darzustellen. Nur bei den beiden letzteren gelang mir auch die Reindarstellung, den Monobromaldehyd dagegen konnte ich nicht isoliren.

Läßt man nur ein Mol. Br auf ein Mol. C_2H_4O einwirken, nach der Gleichung :



so erhält man eine wasserhelle Flüssigkeit, welche bei der Destillation zuerst den Essigäther übergehen läßt, neben Bromwasserstoffsäure und den Producten, welche durch die Einwirkung von HBr auf Essigäther in kleiner Menge gebildet werden (C_2H_5Br und $C_2H_4O_2$). Dann aber zersetzt sich der Inhalt der Retorte unter starker HBr-Entwicklung und Zurücklassung vieler Kohle. Es scheint, als ob durch die Bromwasserstoffsäure der Monobromaldehyd zuerst verharzt würde und das Harz sich dann vollständig in der Hitze zersetze.

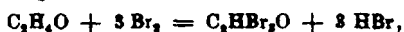
Läßt man zwei Mol. Br auf ein Mol. C_2H_4O einwirken, nach der Gleichung :



so ist das Reactionsproduct eine hellgelbe Flüssigkeit, bei deren Destillation ebenfalls zuerst Essigäther, HBr und die durch gegenseitige Einwirkung beider entstandenen Producte übergehen. Dann destillirt eine schwere farblose Flüssig-

keit (von 120 bis 150°) und schliesslich zersetzt sich der Retorteninhalt ebenso, wie oben angegeben. Ueber die Reindarstellung der Fraction 120 bis 150° soll gleich gesprochen werden.

Lässt man endlich drei Mol. Br auf ein Mol. C_2H_4O einwirken, so erfolgt die Reaction nach der Gleichung :



und man erhält nach reichlicher, schon in der Kälte stattfindender HBrEntwicklung eine von freiem Brom tief gefärbte Flüssigkeit, bei deren Destillation ausser den angegebenen Producten eine schwere, bei 120 bis 180° übergehende Fraction erhalten wurde, die der weiteren Reinigung unterworfen wurde.

Sowohl bei der Darstellung des *Dibromaldehyds* als auch des *Tribromaldehyds* wurde diejenige Fraction, welche den gesuchten Stoff in vorwiegender Menge enthielt, zuerst mit dem 3- bis 4fachen Volum Schwefelsäure geschüttelt und dann der fractionirten Destillation unterworfen. Aus beiden konnten auf diesem Wege mit leichter Mühe reine Stoffe gewonnen werden.

Dibromaldehyd, $C_2H_2Br_2O$. Aus der zwischen 120 und 150° siedenden Fraction des Rohproducts sammelten sich nach der Reinigung mit Schwefelsäure und weiterem Fractioniren bald grössere Mengen zwischen 140 und 145° an, von denen wieder bei 142° die Hauptmenge überging und analysirt wurde :

1. 0,6142 Grm. Substanz gaben 0,2722 CO_2 = 0,0742 C, und 0,0656 H_2O = 0,0073 H.
2. 0,5195 Grm. Substanz gaben 0,9680 AgBr = 0,4098 Br.

Ein anderes Product aus einer zweiten Operation, welche nicht so sorgfältig gereinigt worden war, zeigte folgenden Bromgehalt :

3. 0,8740 Grm. Substanz gaben 0,6842 AgBr = 0,2913 Br.

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Zusammensetzung $C_2H_2Br_2O$:

	Theorie	Versuch	
C	11,88	12,08	—
H	0,99	1,19	—
Br	79,21	78,98	77,86.

Der Dibromaldehyd ist eine schwere, ölige, bei 142° siedende Flüssigkeit, von eigenthümlichem, an Bromal erinnerndem Geruch. In Wasser und Alkohol ist er äußerst leicht löslich. Vermischt man Dibromaldehyd mit Wasser in molecularem Verhältniß, so erstarrt die Masse nach etwa 24 Stunden zu einer in schönen langen Nadelchen krystallisirenden weissen Masse. Es bildet demnach auch der Dibromaldehyd ein *Hydrat*.

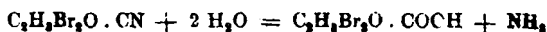
Auf die Haut gebracht erzeugt Dibromaldehyd eine tiefe, nicht sehr schmerzhaft, aber äußerst langsam heilende Wunde.

Durch Basen wird Dibromaldehyd leicht zersetzt. Man erhält jedoch nicht, wie nach der Analogie mit Bromal zu erwarten war, Methylenbromid :



sondern überhaupt keinen mit den Wasserdämpfen destillirenden Körper. Ich habe diese Reaction nicht weiter verfolgt.

Erwärmt man Dibromaldehyd mit starker Blausäure (vergl. folgende Abhandlung), so vereinigen sich beide und nach Entfernung der überschüssigen Blausäure und des Wassers erhält man eine dicke ölige Masse, die beim Erwärmen sich zersetzt, auch nach langer Zeit keine Neigung zum Krystallisiren zeigte und deshalb nicht weiter untersucht wurde. Selbst durch verdünnte Alkalien wird sie augenblicklich in Blausäure und Dibromaldehyd, der seinerseits sich weiter zersetzt, zerlegt. Durch längeres Erwärmen mit mäßig starker Salzsäure wird sie in *Dibrommilchsäure*, $C_2H_2Br_2O_3$:



übergeführt, welche auch nur als dickes, in der Hitze sich zersetzendes, in Wasser äußerst leicht lösliches Oel erhalten worden ist. Auch diese Verbindung habe ich gar nicht analysirt, weil ich sie nicht reinigen konnte. Ihre Zusammensetzung ist durch die Analogie mit den gechlorten Milchsäuren, die in der folgenden Abhandlung beschrieben werden, gegeben.

Der Dibromaldehyd erleidet mit der Zeit eine eigenthümliche Veränderung, er wird fest und in Wasser unlöslich, ohne seine Zusammensetzung zu ändern. Ich beobachtete diese Thatsache zuerst an dem oben erwähnten, nicht ganz reinen Product, das etwas feucht geworden war und nach einigen Wochen zu einer festen, scheinbar amorphen Masse erstarrt war. Ich habe daher das Product mit Wasser längere Zeit gewaschen und das Brom bestimmt.

0,1732 Grm. Substanz gaben $0,3160 \text{ AgBr} = 0,1845 \text{ Br}$.

Daraus berechnet sich ein Bromgehalt von 77,66 pC., während für das noch flüssige Product ein Bromgehalt von 77,86 pC. gefunden worden war und Dibromaldehyd einen solchen von 79,21 pC. verlangt. Aber dafs weder das Wasser, noch die Verunreinigung hierbei eine Rolle spielen können, erwies sich bald dadurch, dafs das ganz reine und wohlverschlossen aufbewahrte Product ebenfalls nach einiger Zeit erstarrt war und zwar in schönen, seideglänzenden Nadeln. Diese Umwandlung ist demnach nichts anderes als eine Polymerisation des Dibromaldehyds, der feste Körper ist *Paradibromaldehyd*, entsprechend dem Paraldehyd. Ob dieser feste Körper mit dem von Haarmann dargestellten Dibromaldehyd identisch ist, konnte ich nicht entscheiden, da die Eigenschaften jenes Körpers zu wenig beschrieben waren.

Tribromaldehyd, Bromal, $\text{C}_2\text{HBr}_3\text{O}$. Wendet man zur Bromirung des Aldehyds drei Mol. Br auf ein Mol. $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ an, so entsteht als Hauptproduct Bromal und zwar mit allen den

schon von Löwig angegebenen Eigenschaften desselben. Das Bromalhydrat unterscheidet sich leicht vom Hydrat des Dibromaldehyds dadurch, daß es in breiten rhombischen Blättern krystallisirt, während jenes in feinen Nadeln erhalten wird. Zum Ueberflufs habe ich den Bromgehalt im Bromalhydrat bestimmt.

0,4940 Grm. Substanz gaben 0,9300 AgBr = 0,3958 Br.

Daraus berechnen sich 80,12 pC. Br, während das Bromalhydrat $C_2HBr_3O + H_2O$ der Theorie nach 80,27 pC. Br enthält.

Erwärmt man Bromalhydrat mit starker Blausäure, so findet sehr leicht eine Addition von Blausäure an Bromal statt. Nach dem Abdampfen der überschüssigen Blausäure auf dem Wasserbade erhält man das *Bromalcyanhydrat* $C_2H_2Br_3O.CN$ als dickes Oel, welches in der Kälte, namentlich beim Uebergießen mit starker Salzsäure, in welcher es nicht sehr leicht löslich ist, erstarrt und dann leicht umkrystallisirt werden kann. Es krystallisirt in schönen, dicken, farb- und geruchlosen Prismen, ist in Wasser ziemlich leicht löslich und wird leicht durch Alkalien in Blausäure und Bromal zerlegt.

0,3394 Grm. Substanz gaben 0,1464 CO_2 = 0,0399 C, und 0,0384 H_2O = 0,0043 H.

Der Verbindung $C_2HBr_3O.HCN$ entsprechen folgende Zahlen :

	Theorie	Versuch
C_2	11,69	11,76
H_2	0,65	1,27
Br_3	77,92	—
N	4,54	—
O	5,19	—

Durch Kochen mit concentrirter Salzsäure wird auch das Bromalcyanhydrat zersetzt zu *Tribrommilchsäure*, $C_2H_3Br_3O_3$, einer in Wasser sehr leicht löslichen, nach dem Verdunsten

des Wassers als dicker Syrup hinterbleibenden Masse, welche in jeder Beziehung sich analog der Trichlormilchsäure verhält.

Schließlich sei noch erwähnt, daß ich auch versucht habe, den geschwefelten Aldehyd, C_2H_4S , durch Chlor und Brom in Halogensubstitute überzuführen, um durch Oxydation oder Zersetzung derselben die mit den Thiosäuren isomeren geschwefelten Säuren zu erhalten, aber jedesmal ohne Erfolg. Wie ich auch die Versuchsbedingungen abgeändert habe, entstand fast nur Chlorschwefel oder Bromschwefel neben Aethylidenchlorid oder Aethylidenbromid, neben höher gechlorten oder gebromten Substituten dieser letzteren beiden Stoffe. Sowohl beim Einleiten von Chlor als von Brom verflüssigt sich der Schwefelaldehyd in kürzester Zeit und nimmt den charakteristischen Geruch des Chlor- resp. Bromschwefels an.

Berlin, im September 1875.

Ueber die Producte der Einwirkung von Blausäure auf Chloral und Crotonchloral; von *A. Pinner* und *C. Bischoff*.

Die klassischen Untersuchungen von *Strecker* über die Synthese des Alanins aus Aldehydammoniak, Blausäure und Salzsäure und die Umwandlung des Alanins in Milchsäure haben den Aldehyd zum Gegenstand lebhaften Interesses werden lassen, als Ausgangspunkt synthetischer Versuche, deren Endproducte die Milchsäure und ihre Derivate waren. Die mannigfaltigen darauf bezüglichen Untersuchungen von