

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CII. Bandes erstes Heft.

Ueber Monochloressigsäure; von Dr. *Reinhold Hoffmann.*

Seit den ersten Untersuchungen von Dumas, Laurent, Regnault, Malaguti u. A. über die sogenannten Substitutionsproducte organischer Verbindungen hat sich die Zahl dieser Körper so außerordentlich vermehrt und ist über die Bedingungen ihrer Bildung schon so mancherlei Aufschluss erhalten worden, daß es überflüssig erscheinen könnte, in dieser Richtung weitere Untersuchungen anzustellen; allein bei näherer Betrachtung zeigt es sich, daß selbst bei den am besten untersuchten Verbindungen noch sehr wenig über die Bildungsweise und Eigenschaften der zugehörigen Substitutionsproducte bekannt ist. — Ganz besonders gilt dies für die Säuren von der allgemeinen Formel $C_nH_nO_4$. Selbst von der Essigsäure, deren Gruppe in ihren übrigen Gliedern so vollständig bekannt ist, war seither nur ein Substitutionsproduct, die Trichloressigsäure, mit Bestimmtheit als chemisches Individuum nachgewiesen. Hielt man mit der Bildung von Trichloressigsäure aus Chlor und Essigsäure die weiteren Thatsachen zusammen, daß sowohl in der Aethyl- als in der Acetylgruppe Verbindungen mit 3 Atomen Chlor, so das Chloral, $C_2HCl_3O_2$, das sog. Chloraldehyd $C_2Cl_3O_2$, Cl, besonders leicht als wohlcharacterisirte Verbindungen auftreten und zur Trichloressigsäure in nächster Beziehung stehen, daß

endlich aus der letzteren wieder eine Verbindung mit 3 Atomen Chlor aus der Methylreihe, das Chloroform, erhalten werden kann; so lag der Schluss nahe, daß die 3 Atome Wasserstoff im Radical der Essigsäure gleich leicht, vielleicht gleichzeitig und als ein Ganzes durch Chlor vertreten würden.

Im Folgenden werde ich zeigen, daß dieß nicht der Fall ist, daß vielmehr die einfach gechlorte Essigsäure leichter dargestellt werden kann, als die Trichloressigsäure, und daß auch bei der Essigsäure die Substitution wahrscheinlich Schritt für Schritt vor sich geht, wie es bei anderen Verbindungen der Fall ist.

Dumas in seiner Arbeit über die chemischen Typen*) behandelte zuerst die Einwirkung des Chlors auf Essigsäure, indem er weniger die Art der Einwirkung unter verschiedenen Umständen, als das Product der stärksten Einwirkung, die Trichloressigsäure, berücksichtigte. Nur gelegentlich findet sich eine Andeutung über eine niedrigere Chloressigsäure; er sagt bei Erwähnung der neben der Trichloressigsäure entstehenden Producte: „Eines derselben ist eine unkrystallisirbare Säure, die ich oft unrein erhielt, aber nicht reinigen konnte; sie bildet sich reichlich, wenn die Essigsäure vorherrscht.“

Eine bestimmte Angabe über Monochloressigsäure machte zuerst Fel. Leblanc in einer Anmerkung zu seiner Abhandlung: über die Zwischenproducte der Einwirkung des Chlors auf Essigäther**). Er behandelte Essigsäurehydrat (*acide acétique à un atome d'eau*) im Schatten mit Chlorgas, bis „die Reaction unter diesen Bedingungen vorüber war“, und erhielt eine Flüssigkeit, etwas weniger flüssig als Essig-

*) Ann. de Chim. et de Phys. [2] LXXIII, 75

***) Ann. de Chim. et de Phys. [3] X, 212.

säure, welche er für Monochloressigsäure hielt, da das Silbersalz derselben bei der Analyse Zahlen gab, die mit der Formel des monochloressigsäuren Silbers übereinstimmen; ein anderer Beweis dafür, daß das Salz rein und nicht etwa ein Gemisch von trichloressigsäurem und essigsäurem Salz war, ist aus seinen Angaben nicht zu entnehmen.

Gestützt auf vorstehende Angaben machte ich einige Versuche über die Einwirkung von Chlor auf Essigsäure bei verschiedenen Temperatur- und Lichtverhältnissen, und fand folgende Methode besonders geeignet, um grössere Mengen von reiner Monochloressigsäure in verhältnißmäsig kurzer Zeit darzustellen.

In eine Retorte von etwa 1 Liter Inhalt bringt man $\frac{1}{2}$ bis 1 Pfund Essigsäurehydrat (käuflichen Eisessig, der beim Abkühlen auf 0° zum großen Theil krystallisirt). Die Retorte sitzt in einem Bad von einer gesättigten Auflösung von Chilisalpeter, welche während der Operation im Sieden erhalten eine constante Temperatur von 120° sichert. Trockenes Chlorgas tritt durch den Tubulus der Retorte mittelst eines Rohres, welches am besten dicht über der Oberfläche der Flüssigkeit endigt, und mischt sich im oberen Theil der Retorte mit dem Dampf der Essigsäure; nur hier geht die Substitution vor sich, da die heiße Säure kein Chlor absorbirt. Ueberschüssiges Chlor, sowie Salzsäure und etwas Essigsäure entweichen durch den aufwärts gerichteten Retortenhals, der noch mit einem weiten Glasrohr verbunden ist, in welchem sich die Essigsäure verdichtet und wieder zurückfließt. Der Apparat wird an einem hellen Ort wo möglich so aufgestellt, daß er von den directen oder von den durch einen gewöhnlichen Glasspiegel reflectirten Sonnenstrahlen getroffen wird. Nachdem das Bad zum Sieden erhitzt ist, beginnt man mit der Chlorentwicklung und leitet dieselbe so, daß der obere Theil

der Retorte immer gefärbt erscheint und noch etwas Chlor unverbunden entweicht. Je nach der Stärke des Lichtes geht die Einwirkung rascher oder langsamer. Bei bedecktem Himmel bemerkt man kaum eine Absorption von Chlor, bei starkem Sonnenlicht dagegen ist dieselbe auch bei sehr rascher Entwicklung fast vollständig. Unter allen Umständen ist das Product der Einwirkung dasselbe, nämlich Monochloressigsäure mit sehr wenig einer höher gechlorten Essigsäure. In dem Masse, als Monochloressigsäure gebildet wird, verlangsamt sich die Reaction, so dafs ich es am zweckmäfsigsten fand, bei gewöhnlichem Tageslicht 30 Stunden etwa, bei directem Sonnenlicht halb so lang mit dem Chloreinleiten fortzufahren, dann durch einen Strom von trockener Luft das überschüssige Chlor auszutreiben und aus einer kleineren Retorte mit eingesenktem Thermometer zu destilliren. Den ersten Theil des Destillats bis zu 130° , der fast nur Essigsäure enthält, benutzt man zu einer folgenden Darstellung; aus den Theilen von 130 bis 190° kann man leicht durch mehrmals wiederholte Rectificationen nochmals Essigsäure und eine bei 185 bis 187° siedende dicke Flüssigkeit gewinnen, welche entweder sogleich zu einer Masse von weifsen nadelförmigen Krystallen erstarrt, oder erst nach längerem Stehen einzelne grofse wasserhelle rhombische Tafeln anschiefsen läfst, während der gröfsere Theil flüssig bleibt und dann beim Schütteln oder Berühren mit einem Glasstab unter bedeutender Temperaturerhöhung plötzlich erstarrt, indem zugleich die schon gebildeten Krystalle porcellanartig, undurchsichtig und weifs werden. Die Krystallmasse, mit einem Schmelzpunkt von 45 bis 47° , ist fast reine Monochloressigsäure, enthält aber immer noch etwas Flüssigkeit aufgesaugt, welche man durch Abgiefsen und rasches Auspressen von den Krystallen trennt, und entweder für sich allein, oder mit dem zwischen 130 bis 190° übergegangenen Theil vereinigt

weiter behandelt. Schon bei der ersten Destillation und bei den Rectificationen ebenfalls erhält man sehr wenig einer Flüssigkeit, die noch höher als 190° siedet, und eine höher gechlorte Essigsäure enthält, auf welche ich weiter unten zurückkommen werde. Da die Monochloressigsäure an feuchter Luft schnell zerfließt, ist es gerathen, bei allen Operationen den Zutritt derselben so viel als möglich zu vermeiden. Die ausgepressten Krystalle werden auf Fließpapier im leeren Raum über Schwefelsäure und einigen Stückchen Kalihydrat oder Kalk vollends getrocknet, dann nochmals destillirt und die ersten und letzten Theile des Destillats beseitigt; letztere enthalten noch etwas von der höher gechlorten Essigsäure.

Zur Analyse wurden Portionen von zwei verschiedenen Darstellungen, A und B, verwendet, und zwar sind A 1 und B 1 Portionen vor der letzten Destillation und A 2 und B 2 nach derselben. Zur Chlorbestimmung wurde die Säure durch Glühen mit Kalk in einer Verbrennungsröhre zersetzt, in Salpetersäure gelöst und das Chlor als Chlorsilber gefällt; Kohlenstoff und Wasserstoff wurden durch Verbrennen mit chromsaurem Blei ermittelt.

A 1. Verwendet 0,241 Grm., erhalten 0,373 Grm. AgCl, entsprechend 0,09178 Grm. Chlor.

B 1. Verwendet 0,1985 Grm., erhalten 0,3185 Grm. AgCl, entsprechend 0,07878 Grm. Cl.

A 2. Verwendet 0,2785 Grm., erhalten 0,4245 Grm. AgCl, entsprechend 0,105 Grm. Cl.

B 2. Verwendet 0,2911 Grm., erhalten 0,443 Grm. AgCl, entsprechend 0,1095 Grm. Cl.

B 2. Verwendet 0,5763 Grm., erhalten 0,5339 Grm. CO_2 , entsprechend 0,14564 Grm. C., und 0,1708 Grm. HO, entsprechend 0,01898 Grm. H.

Obige Zahlen entsprechen der Formel $\text{C}_4\text{H}_3\text{ClO}_4$.

	berechnet		gefunden			
			A 1	B 1	A 2	B 2
C ₄	24	25,40	—	—	—	25,27
H ₃	3	3,17	—	—	—	3,29
Cl	35,5	37,57	38,0	39,6	37,7	37,64
O ₄	32	33,86	—	—	—	—
	94,5	100,00.				

Dieselben Portionen Säure A 2 und B 2 dienten auch zur Bestimmung des Siede- und Schmelzpunkts der Monochloressigsäure. Erstere wurde mit den von Kopp*) empfohlenen Vorsichtsmafsregeln ausgeführt.

Bei A 2 wurde beobachtet 185 bis 186°.

Bei B 2 wurde beobachtet 187°,8.

Der Barometerstand wurde nur bei B 2 beobachtet; er betrug 755,7^{mm}. Für den Unterschied beider Bestimmungen weifs ich keinen Grund anzugeben.

Bei der Destillation der trockenen Säure findet keine Zersetzung statt.

Zur Bestimmung des Schmelz- oder Erstarrungspunktes tauchte ich ein Thermometer in die geschmolzene Säureportion B 2. Die Krystallisation begann bei wiederholten Versuchen nicht bei einer festen Temperatur; in der Regel zeigte das Thermometer 60° ungefähr, stieg dann bei rasch zunehmender Krystallisation bei auf 63 oder 64, fiel dann wieder und blieb constant bis 62°, bis fast Alles fest geworden war; diese Temperatur nehme ich daher als den wahren Erstarrungspunkt an. Säureportionen von anderen Darstellungen zeigten dasselbe Verhalten. Beim Festwerden zieht sich die Säure stark zusammen und schließt gewöhnlich zahlreiche Luftblasen ein.

Das spezifische Gewicht habe ich nur für die flüssige Säure bestimmt. Ein am Halse stark verengtes Gläschen

*) Ann. Ch. Pharm. XCIV, 262 bis 263.

faste bis zur Marke 2,9704 Grm. Wasser von 19° und 2,909 Grm. von 73°; von der Säure 4,0572 Grm. von 73°. Daraus das spec. Gew. der Monochloressigsäure bei 73° bezogen auf Wasser von 19° = 1,366, bezogen auf Wasser von 73° = 1,3947.

Obgleich die Monochloressigsäure sowohl beim Erstarren, als auch beim langsamen Ausscheiden aus den bei der ersten Destillation erhaltenen Flüssigkeiten von dem Siedepunkt 180 bis 186° und 186 bis 190° mit Leichtigkeit in schönen, frei ausgebildeten Krystallen erhalten werden kann, so vermochte ich deren Form doch nicht zu bestimmen, da sie an der Luft zu schnell zerfielen, als daß eine richtige Messung vorgenommen werden könnte. Beim Erstarren der Säure erhält man, wie schon oben erwähnt wurde, rhombische Tafeln, deren spitze Winkel nach einer ungefähren Messung 77 bis 78° betragen; die aus der Auflösung in Essigsäure erhaltenen Krystalle haben einen prismatischen Habitus; erstere sind in Fig. 1, letztere in Fig. 2 und 3 dargestellt; die Winkel z

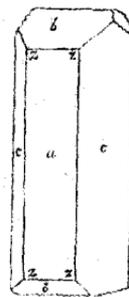
Fig. 1.



Fig. 2.



Fig. 3.



scheinen rechte, die mit gleichen Buchstaben bezeichneten Flächen identische zu sein; die Figuren sollen nichts weiter als den Habitus der Krystalle darstellen und können vielleicht zur Unterscheidung der Monochloressigsäure von der Trichloressigsäure dienen.

In allen physikalischen Eigenschaften zeigt die Mono-

chloressigsäure, besonders in dem Zustand, in welchem sie durch Destillation allein erhalten wird, eine so auffallende Aehnlichkeit mit der Trichloressigsäure, daß ich diese in Händen zu haben glaubte, bis die Analyse der reinen Säure diese als Monochloressigsäure erwies. Wenn Dumas' Angaben über den Siede- und Schmelzpunkt der Trichloressigsäure richtig sind, so läge bei den Substitutionsproducten der Essigsäure der merkwürdige Fall vor, daß durch Eintritt von einem Atom Chlor der Siedepunkt um etwa 70° und der Schmelzpunkt um 50° erhöht, durch weiteren Eintritt von 2 Atomen Chlor der letztere wieder um 16° erniedrigt und der erstere noch um etwa 10° erhöht würde. Da mir für ein solches Verhalten keinerlei Analogieen bekannt sind, glaube ich annehmen zu dürfen, daß Dumas' Säure nicht vollkommen rein war, sondern noch eine flüchtigere und leichter schmelzende Verbindung beigemischt enthielt.

Die Monochloressigsäure riecht in der Kälte kaum, aber bis zum Verdampfen erhitzt reizend und erstickend; sie schmeckt ätzend sauer, zerstört die Oberhaut, so daß sich dieselbe nach einiger Zeit ablöst, und bewirkt bei längerem Verweilen Blasen. Sie zerfließt an der Luft und löst sich demnach sehr leicht in Wasser, wobei sie bedeutende Temperaturerniedrigung bewirkt. Wie schon erwähnt läßt sie sich, ohne Zersetzung zu erleiden, destilliren; im reinen Zustand erstarrt sie meistens schon im Retortenhals; nur wenn ihr noch Essigsäure beigemischt ist, zeigt sie die Eigenthümlichkeit des Flüssigbleibens unter ihrer Erstarrungstemperatur in auffallender Weise. Erhält man sie längere Zeit bei einer dem Siedepunkt nahen Temperatur, so sublimirt sie in langen, spielsigen Krystallen.

Durch Zusammenbringen einer wässerigen Lösung der Säure mit Metalloxyden oder kohlen-sauren Salzen lassen sich

die monochloressigsäuren Salze leicht darstellen. Sie sind im Allgemeinen leicht auflöslich und krystallisirbar.

Das *neutrale Kaliumsalz* : $C_4H_2ClKO_4 + 3HO$ wird durch Sättigen der Säure mit reinem kohlenurem Kali und Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure im Vacuum erhalten. Das Salz ist sehr leicht löslich, so dafs erst, wenn die Lösung Syrupdicke erlangt hat, dünne farblose Blättchen anschiefsen, welche keine freien Krystallflächen erkennen lassen. Durch Hinlegen auf Fließpapier werden die Krystalle vollkommen rein erhalten. Dampft man die Lösung in gelinder Wärme ab, so enthalten die Krystalle in Folge einer Zersetzung, von welcher weiter unten die Rede sein soll, Chlorkalium, von welchem sie durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol zum gröfsten Theil befreit werden können. Das Salz zerfließt nicht an der Luft und giebt sein Krystallwasser selbst bei 100° nicht ab; bei stärkerem Erhitzen zersetzt es sich. Nach dem Trocknen im Vacuum gaben 0,3973 Grm. des Salzes mit Schwefelsäure zersetzt und geglüht 0,2177 Grm. SO_4K , entsprechend 24,63 pC. K.

Die Formel $C_4H_2ClKO_4 + 3HO$ verlangt 24,55 pC. K.

Das *saure Kaliumsalz* : $\left. \begin{array}{l} C_4H_2ClKO_4 \\ C_4H_3ClO_4 \end{array} \right\}$ ist schwer löslich in Wasser und kann daher sehr leicht rein erhalten werden. Setzt man zu einer Auflösung des neutralen Salzes so viel Säure, als es schon enthält, so geseht die ganze Masse zu einem dicken Brei von kleinen perglänzenden weifsen Krystallschüppchen. Durch Hinlegen auf Fließpapier, oder Hinstellen über Schwefelsäure wird das Salz vollkommen rein erhalten. Aus 0,2547 Grm. Salz wurden 0,0976 Grm. SO_4K erhalten, entsprechend 17,23 pC. K.

Die Formel verlangt : 17,25 pC. K.

Die freie Säure des Salzes wurde durch Titiren mi

einer Natronlösung von bekanntem Gehalt bestimmt, und zwar erforderten 1,1319 Grm. saures Salz 4,99 CC. Natronlösung, entsprechend 40,91 pC. freier Säure.

Die Formel verlangt 41,59 pC. freier Säure.

Beim Erhitzen des Salzes verflüchtigt sich ein großer Theil der freien Säure unzersetzt.

Das *Ammoniaksalz* zersetzt sich wie das Kaliumsalz beim Abdampfen; es ist noch leichter löslich als dieses und erstarrt erst beim Erkalten einer ganz dickflüssigen Lösung zu einem krystallinischen Kuchen, der an der Luft bald zerfließt. Ich habe das Salz nicht frei von Salmiak erhalten.

Das *Baryumsalz* $C_4H_2ClBaO_4 + 2 HO$ kann selbst bei sehr kleinen Mengen in deutlichen prismatischen Krystallen, welche dem rhombischen System anzugehören scheinen, vollkommen rein erhalten werden. Da sich dasselbe beim Abdampfen nur wenig zersetzt und beim Erkalten einer heiss gesättigten Lösung zum großen Theil auskrystallisirt, so ist es besonders geeignet, um die Monochloressigsäure als Salz aus einer Lösung zu gewinnen.

Von 0,1985 Grm. wurden 0,135 pC. SO_4Ba erhalten, entsprechend 39,99 pC. Ba.

Die Formel verlangt 40,06 pC. Ba.

Das *Silbersalz* ist wasserfrei. In kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich, wird es durch Abkühlung leicht krystallisirt erhalten; es bildet kleine perlmutterglänzende Schüppchen, die sich am Licht unter Bildung von Chlorsilber leicht schwärzen. Bei 110 bis 120° zersetzt sich das Salz mit einer Art von Verpuffung, indem sich der Geruch der verdampfenden Säure verbreitet und Chlorsilber mit sehr wenig metallischem Silber zurückbleibt:

1) 0,0385 Grm. Salz hinterliessen 0,0256 Glührückstand = 0,0265 pC. $AgCl$.

2) 0,0453 Grm. Salz hinterließen 0,0312 pC. Glührückstand
= 0,0313 pC. Ag.

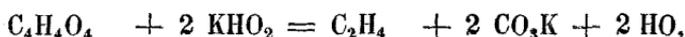
Diese Zahlen entsprechen

1) 52,07 pC. Ag,

2) 52,00 pC. Ag.

Die Formel $C_4H_2ClAgO_4$ verlangt 53,60 pC.

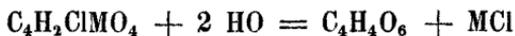
Wie ich oben anführte, gleicht die Monochloressigsäure in ihren physikalischen Eigenschaften der Trichloressigsäure in hohem Grade; in ihrem chemischen Verhalten steht sie isolirt in ihrer Gruppe. Die Betrachtung, dafs sich die Trichloressigsäure bei ihrer Zersetzung durch Alkalien der Essigsäure ganz analog verhält, veranlafste mich, zu untersuchen, ob auch die Monochloressigsäure bei derselben die Eigenthümlichkeit ihres Typus bewahre. Wie man aus der Essigsäure Sumpfgas und aus der Trichloressigsäure Chloroform erhält :



so erwartete ich aus der Monochloressigsäure die Verbindung C_2H_3Cl oder deren Zersetzungsproducte, wahrscheinlich Verbindungen aus der Methyl- oder Formyl-Gruppe zu erhalten; allein der Versuch zeigte bald, dafs die Zersetzung der Monochloressigsäure durch Alkalien eine andere ist, als ich erwartet hatte.

Erhitzt man Monochloressigsäure mit einem größeren oder kleineren Ueberschufs von Kalilauge, Ammoniak, Baryt- oder Kalkwasser, so bildet sich sogleich Chlormetall und kein kohlen-saures Salz; in der Flüssigkeit ist weder Ameisensäure, noch Oxalsäure, noch Essigsäure nachzuweisen; auch treten keine gasförmigen Producte auf. Wird mit dem Kochen lange genug fortgefahren, so läfst sich auch kein monochloressig-saures Salz mehr auskrystallisiren; die Zersetzung scheint also vollständig zu sein. Um den Einflufs des überschüssigen

Alkali's zu beseitigen, welches etwa erst in einem zweiten Stadium der Zersetzung zur Bildung von Chlormetall hätte Veranlassung geben können, erhielt ich eine wässrige Lösung der neutralen Salze oder auch der Säure selbst während längerer Zeit im Sieden. Die Zersetzung war in allen Fällen dieselbe wie vorher; es bildete sich sogleich Chlormetall und die Lösung wurde sauer, wenn sie vorher neutral gewesen war. Da aber in keinem Fall die Zersetzung vollständig war, erhitzte ich eine Portion des krystallisirten Kaliumsalzes im Luftbad bei allmählig gesteigerter Temperatur. Das Salz blieb unverändert bis etwas über 110° ; bei dieser Temperatur verlor es sehr wenig an Gewicht, wurde matt von Ansehen und gelblich und nahm eine saure Reaction an. Durch kaltes Wasser liefs sich Chlorkalium ausziehen und es blieb ein weifses Pulver, welches sauer reagirte und sich in vielem heifsem Wasser auflöste und beim Erkalten wieder herausfiel. — Da ich in keinem der vorher erwähnten Fälle eines von den Producten nachweisen konnte, welche möglicherweise durch Spaltung der Monochloressigsäuren, oder durch eine theilweise Oxydation unter Rückbildung von Essigsäure entstehen könnten, so scheint es mir wahrscheinlich, dafs überhaupt nur Chlormetall austritt und der Rest der organischen Gruppe als ein Ganzes, wahrscheinlich unter Wasseraufnahme, vereinigt bleibt und von neuem eine Säure bildet, welche die Zusammensetzung der Glycocollsäure haben und etwa nach der Formel :



entstehen könnte. Ich hätte gewünscht, anstatt dieser Hypothese Thatsachen anführen zu können; allein da es mir weder jetzt noch in der nächsten Zeit vergönnt ist, meine Versuche weiter fortzusetzen, so muß ich es einer späteren Untersuchung überlassen, dieselbe zu bestätigen, oder zu widerlegen.

Bringt man wässerige Monochloressigsäure mit Kaliumamalgam oder Zink zusammen, so tritt eine einfache Reduction ein, wie es Melsens*) und Kolbe**) für die Trichloressigsäure nachgewiesen haben; allein immer entwickelt sich etwas Wasserstoffgas und die Zersetzung ist unvollständig.

Ueber das Verhalten der Monochloressigsäure zu den Chloriden des Phosphors habe ich einige Versuche gemacht, die indessen auch nicht zu einem befriedigenden Abschluss gediehen sind. Da ich kein wasserfreies Alkalisalz der Monochloressigsäure erhalten konnte, liefs ich Fünffach-Chlorphosphor auf das Säurehydrat einwirken, obgleich zu erwarten war, dafs sich das Chlorid der Monochloressigsäure von dem Phosphoroxychlorid nur schwierig würde trennen lassen. Die Zersetzung ging ganz so, wie bei anderen organischen Säuren, allein ich war nicht im Stande, die beiden Chloride durch Destillation zu trennen, da sie immer constant bei 110° übergingen. Durch öftere Destillationen über kleine Portionen des sauren Kaliumsalzes erhielt ich zwar ein reineres Product, allein, da beide Chloride fast gleichzeitig einzuwirken scheinen, mit solchem Verlust an Material, dafs ich auf eine vollständige Reinigung Verzicht leisten mußte. Die Retortenrückstände dieser letzten Destillationen gaben bei stärkerem Erhitzen viel Monochloressigsäure, deren letzte Portionen einen Siedepunkt von 200° erreichten und einen schärferen Geruch besaßen, wahrscheinlich durch einen geringen Gehalt an wasserfreier Säure.

Um über den Einflufs des Lichtes auf die Bildung der Chloressigsäure näheren Aufschlufs zu erhalten, machte ich mehrere Versuche, von welchen ich im Folgenden diejenigen

*) Ann. de Chim. et de Phys. [3] X, 233.

**) Ann. Ch. Pharm. LIV, 182.

hervorheben will, welche von einigem Interesse sein dürften, wenn sie auch zur Lösung der großen Frage über die Beziehungen des Lichts zur Chemie überhaupt, nichts Neues bringen.

Eine kleine Portion Essigsäure wurde während 3 Wochen täglich mehrere Stunden lang im Dunkeln mit Chlor behandelt. Bei der Destillation stieg der Siedepunkt zuletzt über den der Essigsäure und nach der Zersetzung mit kohlen-saurem Kali liefs sich Chlor nachweisen; es hatte also Substitution stattgefunden.

Ein ähnliches Resultat wurde bei sechstägiger Einwirkung im zerstreuten Tageslicht erhalten. Das Destillat konnte indessen nicht auf den Siedepunkt der Monochloressigsäure, oder zum Krystallisiren gebracht werden.

Weit rascher ist die Einwirkung bei einer Temperatur von 100 bis 120°. Als ich bei der Siedehitze des Wassers während 27 Stunden Chlor einleitete, erhielt ich aus 12 Loth Essigsäure 1½ Loth krystallisirendes Product. Das Thermometer erreichte zuletzt 190°. Wurde bei übrigens gleichen Verhältnissen die Säure in gelindem Sieden erhalten, so war das Resultat dasselbe; nur wurden die Korke stärker angegriffen, weshalb das erste Product, welches übrigens durch eine einzige Destillation farblos erhalten wurde, etwas unreiner ausfiel.

Setzt man den Apparat dem directen oder reflectirten Sonnenlicht aus, so ist das Product wieder dasselbe, wenn auch die Reaction in ihrer äußeren Erscheinung eine andere ist; ganz bald nach der begonnenen Bestrahlung füllt sich die Retorte mit dichten weissen Nebeln und an den kälteren Theilen setzen sich Krystalle von Monochloressigsäure an. Die Ausbeute steigt mit der Stärke und längeren Dauer der Lichteinwirkung. Zur Zeit dieser Versuche erlaubten die Witterungsverhältnisse nicht, ausschliesslich bei Sonnenlicht

zu arbeiten; im günstigsten Fall, bei 23 stündiger Einwirkung mit Benutzung von Sonnenlicht und 7 stündiger ohne dasselbe erhielt ich 4 Loth krystallisirende Säure aus 12 Loth Essigsäure.

Bei allen Operationen war das krystallisirende Product von gleicher Beschaffenheit; es enthielt in keinem Fall Oxalsäure, welche bei Dumas' Verfahren in reichlichem Mafse aufzutreten scheint; beim Kochen mit überschüssigem Barytwasser gaben alle Portionen neben Chlorbaryum etwas kohlen sauren Baryt, und bei der Destillation stieg der Siedepunkt zuletzt bis über 190° ; bei der Zersetzung mit Ammoniak konnte kein Chloroform wahrgenommen werden. Dieses Verhalten liefs auf einen Gehalt an einer höher gechlorten Essigsäure schliefsen, welche vorzugsweise in der von der Krystallmasse aufgesaugten Flüssigkeit enthalten sein mußte, da diese mehr kohlen sauren Baryt gab, als jene; ich destillirte daher die vereinigten Flüssigkeiten und erhielt aus den Portionen 180 bis 186° und 187 bis 190° nochmals Krystallisationen von Monochloressigsäure; etwa $\frac{1}{4}$ des Ganzen ging ziemlich constant bei 190° über und krystallisirte weder bei längerem Stehen noch beim Abkühlen auf 0° . Da sich durch wiederholte Destillation keine weitere Trennung bewerkstelligen liefs und da der Chlorgehalt, welchen ich zu 48,25 pC. fand, weder mit der Formel der Dichloressigsäure, welche 55,04, noch mit derjenigen der Trichloressigsäure, welche 65,13 pC. verlangt, übereinstimmte, so sättigte ich die Säure mit Baryhydrat und suchte durch Krystallisation ein reines Salz zu gewinnen. Aus der concentrirten Auflösung schofs zuerst monochloressigsaurer Baryt in durchsichtigen glänzenden Krystallen, gemischt mit einer kleinen Menge eines undurchsichtigen weifsen Salzes an. Die folgenden Krystallisationen enthielten nur monochloressigsaurer Baryt und wurden daher nicht weiter beachtet. Wurde die erste Krystalli-

sation mit wenig kaltem Wasser ausgezogen, so blieb monochloressigsaurer Baryt zurück und aus der Lösung krystallisirte jetzt neben den durchsichtigen Krystallen das weisse Salz in undurchsichtigen kleinen Warzen, welche, ausgelesen und für sich umkrystallisirt, immer wieder in gleicher Form erhalten wurden. Bei der sehr kleinen Menge konnte ich indessen das Salz nicht in hinlänglicher Reinheit darstellen, so dafs ich aus der Analyse desselben keinen anderen Schluss ziehen konnte, als den, zu welchem auch schon die Chlorbestimmung der Säure geführt hatte : dafs nämlich das Salz einer höher gechlorten Essigsäure angehört, welche die Monochloressigsäure in sehr geringer Menge begleitet.

Da die im Vorhergehenden beschriebenen Versuche immer noch einige Zweifel übrig lassen könnten, ob nicht die Bildung der Monochloressigsäure bei directer Bestrahlung mehr zurück, dagegen die der höher gechlorten Säuren mehr in den Vordergrund trete, machte ich bei günstigeren Witterungsverhältnissen einen weiteren Versuch, bei welchem alle Umstände zu einer möglichst starken Einwirkung zusammenwirken mußten.

In die Retorte brachte ich 4 Loth Essigsäure von dem aus dem Eisessig krystallisirten Theil, und setzte dieselbe bei möglichst starkem Chlorstrom an einem vollkommen hellen Sommertag den directen Sonnenstrahlen aus. Auch bei der stärksten Entwickelung wurde das Chlor fast vollständig absorbirt und das entweichende Gas war nur schwach gefärbt. Nach 10stündiger ununterbrochener Einwirkung war die Säure dickflüssig geworden und hatte den starken Geruch der Essigsäure fast ganz verloren; sie mischte sich leicht mit Wasser und gab nach dem Neutralisiren mit Ammoniak keine Fällung mit Kalksalzen, war also frei von Oxalsäure; mit überschüssigem Barytwasser wurde nur wenig kohlenaurer Baryt und viel Chlorbaryum erhalten. Bei der Destilla-

tion*) stieg der Siedepunkt so rasch, daß ich das Destillat nur in zwei Portionen, bis 186° und 187 bis 190° auffing. Beide Portionen konnten nicht zum Krystallisiren gebracht werden, selbst nicht durch Abkühlen auf 0°, was ich einem Wasseranziehen während des langen Stehens zuschreibe. Ein Versuch, die Portion 187 bis 190° durch Destillation über wasserfreier Phosphorsäure zum Krystallisiren zu bringen, führte nicht zum Ziel. Beim ersten Zusatz löste sich die Phosphorsäure unter Zischen und starkem Erhitzen; nachher ballte sie nur noch zusammen. Da sich bei der Destillation etwas Salzsäure entwickelte und der Rückstand sich bedeutend bräunte, wiederholte ich die Behandlung mit Phosphorsäure nicht weiter. Nach nochmaliger Destillation für sich, bei welcher der Siedepunkt zuletzt bis auf 200° stieg, krystallisirte die Säure weder bei längerem Stehen, noch bei starkem Abkühlen. Da der Siedepunkt bei 193° einige Zeit constant blieb, so wurde von dieser Portion eine Chlorbestimmung gemacht. Aus 0,3215 Grm. wurden erhalten 0,5842 Grm. AgCl, entsprechend 50,85 Grm. Chlor. Da diese Zahlen nichts beweisen, sättigte ich beide Portionen mit Baryt, und verdampfte zur Krystallisation. Aus der Portion bis 186° (die nicht mit Phosphorsäure behandelt worden war) schofs zuerst monochloressigsaurer Baryt mit sehr wenig von dem früher erwähnten undurchsichtigen Salz an, die aus der Mutterlauge erhaltene zweite Krystallisation enthielt noch weniger von dem undurchsichtigen Salz, und die dritte war ganz frei von demselben. Ganz ähnlich verhielt sich die über Phosphorsäure destillirte Säure, nur konnte vollkommen reiner monochloressigsaurer Baryt erst durch einmaliges Um-

*) Durch plötzliches Erkranken wurde ich genöthigt, die Säure während mehrerer Wochen stehen zu lassen und die Destillation erst nach dieser Zeit vorzunehmen.

krystallisiren der Salzportionen 1 und 2 erhalten werden. Folgende Ergebnisse der Analyse zeigen, dafs auch bei diesem Versuch fast nur Monochloressigsäure gebildet worden war.

Analysirte Salze	verwendet wurde	erhalten wurde		berechneter Gehalt in 100 Theilen	
		SO ₄ Ba	AgCl	Ba	Cl
Aus der Portion bis 186° :					
Erste Krystallisation	0,7465	0,472	—	37,17	—
Zweite "	0,4811	0,319	—	38,86	—
" "	0,466	—	0,408	—	21,65
Dritte "	0,282	0,1948	—	40,61	—
" "	0,282	—	0,2325	—	20,40
Aus d. Port. üb. 186° :					
Erste Krystallisation	0,373	0,2402	—	37,60	—
" "	0,376	—	0,383	—	25,20
Zweite "	0,523	0,3305	—	37,15	—
" "	0,4425	—	0,504	—	28,15
Aus 1 und 2 durch Umkrystallisiren	0,240	0,164	—	40,18	—
	0,224	—	0,189	—	20,87

Die Formel $C_4H_2ClBaO_4 + 2 HO$ verlangt 40,06 Ba und 20,50 Cl.

Von dem in Warzen krystallisirenden Salz wurde auch bei diesem Versuch so wenig erhalten, dafs eine Reindarstellung nicht gelang. Weder Chlor noch Baryum wurden bei der Analyse in solcher Menge erhalten, dafs ich irgend einen zuverlässigen Schluss auf die Zusammensetzung der höher gechlorten Essigsäure wagen könnte, zumal da die Reactionen derselben die Ergebnisse der Analyse nicht ergänzten; beim Kochen mit überschüssigem Baryt wurde zwar kohlenaurer Baryt, aber bei gleicher Behandlung mit Ammoniak kein Chloroform erhalten, welche beide Reactionen nach Dumas die Trichloressigsäure characterisiren.

Bei der so energischen Einwirkung des Chlors im Sonnenlicht schien es mir interessant, einen vergleichenden Ver-

sich mit Brom zu machen, da es nach den Angaben von Balard*), und noch mehr nach denen von Matteucci*) scheinen könnte, als ob bei etwas veränderten Bedingungen die Substitutionsproducte des Broms noch leichter als die des Chlors erhalten werden könnten; allein als ich Essigsäure mit Brom in ein Glasrohr einschmolz und während mehrerer Tage bei 100° dem stärksten Sonnenlicht des Sommers aussetzte, bemerkte ich keinerlei Einwirkung.

Sehe ich auf die Resultate meiner Untersuchung nochmals zurück, so finde ich, daß sich dieselben in wenigen Worten zusammenfassen lassen:

Die Monochloressigsäure ist eine wohl characterisirte Säure, welche in ihren physikalischen Eigenschaften der Trichloressigsäure weit näher steht, als der Essigsäure. In ihrem Verhalten zu den Alkalien verläugnet sie gleichsam ihren Typus, indem sie die dem Sumpfgas entsprechende Verbindung C_2H_3Cl nicht giebt.

Bildung von Monochloressigsäure findet statt beim Zusammentreffen von Chlor mit Essigsäure, wahrscheinlich schon bei gewöhnlicher Temperatur im Dunkeln oder im zerstreuten Tageslicht; unzweifelhaft tritt sie auf bei 100° im zerstreuten und im stärksten Sonnenlicht, wenn das Chlor nicht in größerem Ueberschuß vorhanden ist, als daß nur ein kleiner Theil desselben unverbunden bleibt.

Die Monochloressigsäure wird in allen Fällen von einer kleinen Menge einer höher gechlorten Essigsäure begleitet. Wahrscheinlich ist es, daß immer, auch bei Dumas' Verfahren, die Bildung von Monochloressigsäure vorausgeht, und daß erst aus dieser die höher gechlorten Säuren entstehen.

*) Gmelin, Handbuch, IV, 625.

Vorstehende Arbeit wurde zum grössten Theil im Laboratorium des Herrn Dr. Kekulé zu Heidelberg ausgeführt, welchem ich für die zuvorkommende Bereitwilligkeit, mit welcher er mir die Hilfsmittel seines Laboratoriums zur Verfügung stellte, zu lebhaftem Danke verpflichtet bin †).

Ueber einige Oxydationsproducte des Alkohols;

von *Heinrich Debus*.

II.

In meiner vorigen Abhandlung über diesen Gegenstand*) habe ich einer syrupartigen, zur Klasse der Aldehyde gehörigen Flüssigkeit erwähnt, die sich bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Alkohol bildet. Dieselbe besteht fast ganz aus dem Aldehyd der Glyoxylsäure und Oxalsäure. Der reinen und trockenen Substanz, welche ich mit Glyoxal bezeichnen will, kommt die Formel $C_2H_2O_2$ **) zu.

Mischt man syrupartiges Glyoxal, erhalten wie in der oben citirten Abhandlung beschrieben, mit seinem mehrfachen Volum einer concentrirten Lösung von zweifach-schwefligsaurem Natron und überläßt die Mischung mehrere Stunden sich selbst, dann bedecken sich die Wände des Gefäßes mit weissen Krystallkrusten. Man löst dieselben in der gering-

†) Erst nachdem diese Arbeit als Dissertation gedruckt war, erfuhr ich, daß Wurtz (Ann. de Chimie et de Phys. XLIX, p. 61) durch Einwirkung von Chlor auf Chloracetyl das Chlorid der Monochloressigsäure, und aus diesem die Säure selbst dargestellt hat. Der Siedepunkt des ersteren 100 bis 105° erklärt leicht, weshalb sich dasselbe vom Phosphorychlorid durch Destillation nicht trennen läßt. R. H.

*) Diese Annalen C, 5.

**) C = 12, H = 1, O = 16, S = 32.