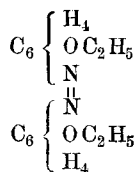


I. 0,324 Grm. gaben 0,8495 Grm. CO_2 und 0,2000 Grm. H_2O , entsprechend 71,50 % C und 6,85 % H.

II. 0,358 Grm. lieferten 0,9345 Grm. CO_2 und 0,2220 Grm. H_2O , entsprechend 71,19 % C und 6,87 % H.

III. 0,3205 Grm. lieferten bei der nach der Dumas'schea Methode ausgeführten Stickstoffbestimmung 28,5 Cc. N bei 15° und 753 Mm. Barometerstand, entsprechend 10,30 % N.

Nach der Formel



	berechnet.	gefunden.		
		I.	II.	III.
C_{16}	= 192 = 71,11	71,50	71,19	—
H_{18}	= 18 = 6,67	6,85	6,87	—
N_2	= 28 = 10,37	—	—	10,30
O_2	= 32 = 11,85	—	—	—
	270 100,00			

Diese Arbeit wurde im Laboratorium des hiesigen Polytechnicums begonnen und im Freiburger Universitätslaboratorium zu Ende geführt.

Den Herren Professoren R. Schmitt und A. Claus, welche ich die Ehre habe, meine Lehrer zu nennen, fühle ich mich für ihre gütige Unterstützung zu grösstem Danke verpflichtet.

Dresden, den 1. Mai 1879.

Ueber die Einwirkung von Chlorkalk auf Aethylalkohol;

von

R. Schmitt und Dr. Goldberg.

Gelegentlich eines eingehenderen Studiums des Chloroformprocesses machte der eine von uns die interessante Be-

obachtung, dass Chlorkalk auf absoluten Alkohol in der Weise einwirkt, dass je nach der Güte des Chlorkalks nach 7—10 Minuten energische Selbsterwärmung des Gemenges eintritt und neben viel Alkohol, der, ohne an der Reaction Theil genommen zu haben, durch die Reactionswärme mit übergetrieben wird, ein grünlich gelbes Oel destillirt, das sich in der Vorlage unter dem Einflusse des Lichtes oder der Wärme unter Abgabe von Salzsäure- und Unterchlorigsäuredämpfen explosionsartig zersetzt.

Das explosible Oel zu isoliren und zu bestimmen ist bis jetzt nicht gelungen. Nach Bildungsweise und Zersetzungsprodukten sind wir aber geneigt, dasselbe für den Unterchlorigsäureäthyläther zu halten.

Bei Anwendung 30—35proc. Chlorkalks wurde das Verhältniss 67 Grm. Aethylalkohol zu 300 Grm. Chlorkalk als das günstigste gefunden, und es würde ungefähr der Gleichung:

$\text{CaCl}_2 + \text{Ca}(\text{OCl})_2 + 2 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = \text{CaCl}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 + 2 \text{C}_2\text{H}_5\text{OCl}$
entsprechen, die auch der einfachste Ausdruck für die Bildung des Unterchlorigsäureäthylesters ist.

Das Rohdestillat nach der Explosion bestand ungefähr zu $\frac{4}{5}$ aus Alkohol und Aldehyd, die sich durch Wasser ausschütteln liessen, und zu $\frac{1}{5}$ aus einem mit Wasser nicht mischbaren und darin untersinkenden Oel, dessen ersten Antheile zwischen 65—70° und letzten bei 190—200° übergingen. Ein genaueres Bild des Verlaufes der Reaction und der Ausbeute mögen folgende Zahlen liefern:

Von 5 Portionen zu 67 Grm. = 83 Cc. Alkohol und 300 Grm. Chlorkalk von 33 % Chlorgehalt, also bei Anwendung von 415 Cc. Alkohol wurden nach der Explosion 220 Cc. Rohdestillat erhalten. Nach dem Ausschütteln mit Wasser blieben 40 Cc. mit Wasser nicht mischbares Oel übrig; von diesen 40 Cc. destillirte aus einem gewöhnlichen Fractionskolben

	bis 70°	1 Cc.
von	70—80°	4 „
„	80—100°	5 „
„	100—150°	8,5 „
„	150—160°	20,5 „
„	160—180°	1,5 „

Das Hauptprodukt der Reaction ist also der zwischen 150° — 160° übergehende Antheil und konnte daraus durch mehrmaliges Fractioniren ein zwischen 154° — 155° constant siedendes Produkt erhalten werden, das bei der Analyse auf die Formel für Monochloracetal stimmende Zahlen lieferte.

0,1463 Grm. Substanz gaben 0,1130 Grm. H_2O und 0,2548 Grm. CO_2 , entsprechend 8,57 % H und 47,56 % C.

0,2555 Grm. Substanz gaben 0,1953 Grm. H_2O und 0,4396 Grm. CO_2 , entsprechend 8,49 % H und 46,93 % C.

0,5110 Grm. Substanz gaben nach der Carius'schen Methode 0,4765 Grm. AgCl, entsprechend 23,06 % Cl.

	Gefunden.			Berechnet.
C	47,56	46,93	C	= 47,21
H	8,57	8,49	H	= 8,52
Cl	23,06	—	Cl	= 23,28

Bestätigt wurde diese Zusammensetzung durch die Dampfdichte, welche nach der Methode von V. Meyer zu 5,19 gefunden wurde (berechnet 5,27).

Um das Monochloracetal noch weiter zu charakterisiren, wurde daraus durch Behandlung mit metallischem Natrium nach der Vorschrift von Wislicenus der Vinyläthyläther dargestellt.

Von dem höher als 160° siedenden Antheil konnte ein geringer Theil bei 185° — 190° siedend erhalten werden, und gab dieser bei der Analyse für Dichloracetal nahezu stimmende Zahlen.

Die Fraction 80— 150° liess sich durchweg spalten in niedriger und höher siedende Antheile. Ein constant siedendes Produkt wurde wieder von 77° — 78° Sdpt. erhalten. Dasselbe ergab bei der Analyse 38,16 % C, 7,04 % H und 36,8 % Cl, welche Zahlen der Formel C_3H_7OCl am besten entsprechen würden. (Berechnet 38,10 % C, 7,41 % H und 37,57 % Cl.) Die genauere Untersuchung dieses Körpers ist im Gange; nach dem Siedepunkte und dem bis jetzt studirten Verhalten desselben haben wir es jedenfalls mit einem Chlormethyläthyläther zu thun.

Die niedriger als 77° siedenden Antheile hatten höheren Chlorgehalt und nahm mit fallendem Siedepunkt der Chlor-

gehalt rasch zu. (Für Fraction 73—74° gefunden 56 % Cl, für Fraction 71—72° 70 % Cl.) Die Fraction 60—65° gab auf die Formel für Chloroform stimmende Zahlen.

Um nun die höher chlorirten Produkte der Einwirkung des Chlorkalks auf Alkohol aus den gleichzeitig auftretenden niedriger chlorirten Produkten darzustellen, wurde reines Monochloracetal der Einwirkung des Chlorkalks unterworfen. Nach ca. 1½ stündigem Stehen trat wieder Selbsterwärmung und Selbstdestillation ein; das Destillat bestand etwa zur Hälfte aus unverändertem Monochloracetal, es fand sich darin aber auch ein niedriges, zwischen 70—80° siedendes Produkt, anscheinend derselbe Körper, der von 77—78° Sp. oben als gechlorter Methyläthyläther angesprochen ist, und ein höher zwischen 180—190° siedendes Produkt, anscheinend wieder Dichloracetal.

Wir hoffen¹⁾ nun durch genaueres Studium dieser Reactionen den für den Chloroformprocess so charakteristischen Uebergang von der Aethyl- zur Methylreihe schrittweise verfolgen zu können, vor Allem aber auch durch nach geeigneten Gesichtspunkten auszuführende Versuchsreihen uns darüber Aufklärung verschaffen zu können, welche Rolle der Wasserzusatz bei dem Chloroformprocesse spielt.

Dresden, analyt.-chem. Laborat. des Polytechnikums.

Vortheilhafte Darstellung der Phenolglycolsäure und über die Pyrogallotriglycolsäure;

von

Piero Giacosa.

Werden Phenol und Monochloressigsäure in äquivalenten Mengen auf dem Wasserbade bis zum Schmelzen erwärmt, und hierauf (auf je ein Gewichtstheil Phenol) mit 4 Gewichts-

¹⁾ Diese Versuchsreihe wurde von mir unternommen, später aber von Dr. Goldberg allein fortgesetzt, der auch die Arbeit für sich zu Ende führen wird.

R. Schmitt.