

entspricht.

0,2070 g gaben 0,6520 CO₂ und 0,1305 H₂O.

	Berechnet	Gefunden
C	86,12	85,90
H	7,18	7,00

Das Hydrodimethylacridin oxydirt sich äusserst leicht und schon beim Trocknen erfolgt theilweise Rückbildung von Dimethylacridin. Chromsäuregemisch, sowie Silbersalze oder Silberoxyd bewirken diese Oxydation sofort.

Gleichzeitig neben diesem Reductionsproducte entsteht ein weisser, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslicher Körper, dessen Schmelzpunkt bei 155—156° liegt.

Diese beiden Hydrodimethylacridine bilden sich neben Bimethylacridin auch direct aus dem Dimethylacridon beim Behandeln mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung.

Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.

I. Ueber die Chlorirung des Alkohols;

von *Paul Fritsch*.

(Eingelaufen am 30. März 1894.)

Die Untersuchung über die Chlorirung des Alkohols, welche den wichtigsten Theil von Liebig's¹⁾ Arbeit

„Ueber die Verbindungen, welche durch die Einwirkung des Chlors auf Alkohol, Aether, ölbildendes Gas und Essiggeist entstehen“

bildet, führte denselben zur Entdeckung des Chlorals; als Zwischenproduct beschreibt er den schweren Salzäther.

¹⁾ Ann. d. Pharm. **1**, 182.

Als ich die Chlorirung des Alkohols in Angriff nahm, hatte ich nur die Gewinnung von Dichloracetal im Auge; die Beobachtung, dass die nach einiger Zeit eintretende Oelabscheidung mit fortgesetztem Chloreinleiten stetig zunimmt, veranlasste mich, die Vorgänge bei der Alkoholchlorirung eingehender zu untersuchen, und es gelang dadurch, dass die Chlorirung in verschiedenen Stadien unterbrochen, das Chlorirungsproduct auf chlorirte Acetale verarbeitet und der Chlorgehalt derselben ermittelt wurde, eine Anschauung über die Vorstufen der Chloralbildung und über die Zusammensetzung des schweren Salzäthers zu gewinnen; gleichzeitig wurden die Bedingungen erkannt, unter welchen es möglich ist, Mono- und Dichloracetal durch Chlorirung des Alkohols in guter Ausbeute darzustellen.

Chlorirung des Alkohols.

Als Chlorirungsgefäß diente eine mehrfach tubulirte Woulff'sche Flasche von etwa drei Liter Inhalt, durch deren Tuben mittelst Stopfen eingesetzt waren:

Chlorzuleitungsrohr,
Thermometer,
Luftkühlrohr;

an letzteres war ein Glasrohr angefügt, durch welches das entweichende Salzsäuregas entweder ins Freie oder über Wasser geleitet wurde. Der Apparat wurde in ein Kühlgefäß eingestellt, welches für continuirlichen Wasserzu- und -abfluss eingerichtet war; in denselben brachte ich jeweilig ein etwa 10 cm langes Aräometer, welches das specifische Gewicht von 0,75 bis 1 bezw. 1 bis 1,25 anzeigte. Für die einzelnen Versuche wurde meist ein Liter Alkohol angewandt oder die erhaltenen Resultate wurden, wenn eine geringere Menge chlorirt worden war, so umgerechnet, als ob ein Liter angewandt worden wäre. Bei einigen Chlorirungen wurde die Menge des verbrauchten Chlors²⁾ in der Weise bestimmt, dass entweder so

²⁾ Als Chlorentwickler benutzte ich meist einen Rundkolben von reichlich acht Liter Inhalt, welcher pro Tag mit 1500 g ge-
Annalen der Chemie 279. Bd.

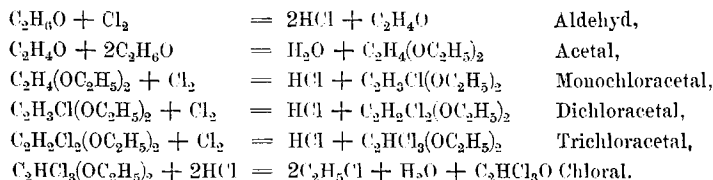
lange Chlor eingeleitet wurde, bis die Woulff'sche Flasche, welche den zu chlorirenden Alkohol enthielt, um ein bestimmtes Gewicht zugenommen hatte, oder dass der Chlorentwickler und die beiden Waschflaschen vor und nach der Operation gewogen wurden.

Verarbeitung des Chlorirungsproductes auf chlorirte Acetale.

Dieselbe fand in der Weise statt, dass das Chlorirungsproduct, eventuell nach dem Vermischen mit Alkohol, zur Entfernung der Salzsäure so lange bei gelinder Wärme (30—40°) mit gepulvertem Marmor unter öfterem Schütteln in Berührung gelassen wurde, bis die Kohlensäureentwicklung aufgehört hatte. Aus dem Reactionsgemisch wurden die chlorirten Acetale durch Wasser abgeschieden und durch Destillation gereinigt: durch Bestimmung des Chlorgehaltes liess sich die Menge des Mono- bezw. Di- und Trichloracetals berechnen.

Ueber die Theorie der Chloralbildung.

Als Endproduct der Chlorirung des Alkohols glaubte Liebig³⁾ das Chloralhydrat erkannt zu haben. Lieben⁴⁾, welcher unter den Producten der Einwirkung von Chlor auf Alkohol Mono- und Dichloracetal gefunden hatte, vermuthete, dass das Chloral aus der Zersetzung des Trichloracetals durch Salzsäure entstehe und stellte für die Umwandlung des Alkohols in Chloral folgende Gleichungen auf:



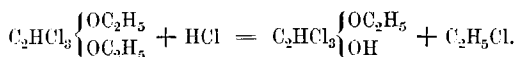
pulverten Braunisteins und sechs bis sieben Liter roher Salzsäure beschickt wurde; diese Mischung lieferte annähernd 900 g Chlor.

³⁾ Ann. d. Pharm. **1**, 182.

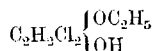
⁴⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. **104**, 114.

Etwa 12 Jahre später erörterte Lieben⁵⁾, nachdem er gleich Personne⁶⁾ als Endproduct der Alkoholchlorirung nicht Chloral, sondern Chloralalkoholat erkannt hatte, die Theorie der Chloralbildung wie folgt:

„Das Chloralalkoholat könnte aus Trichloracetal nach folgender Gleichung entstehen:



Auch ist es sehr wohl möglich, dass schon das Dichloracetal durch nascenten Chlorwasserstoff in ähnlicher Weise zerlegt wird, indem



entsteht, und dieser Körper weiter durch Chlor in Chloralalkoholat verwandelt wird.

Ich möchte jedoch die Aufmerksamkeit der Chemiker noch besonders auf einen chemischen Process lenken, der neben denjenigen, die ich in meiner alten Abhandlung besprochen habe, bei der Einwirkung von Chlor auf Alkohol stattzufinden scheint. Die Menge des erhaltenen Chloräthyls sammt seinen Substitutionsproducten war in meinen Versuchen stets geringer als man erwartete. Ich glaube, dass ein erheblicher Theil des im Laufe der Reaction entstehenden Chloräthyls sich mit Alkohol zu Aether umsetzt und dass dieser durch das einströmende Chlor in Dichloräther verwandelt wird.

Der Dichloräther dürfte dann auf den Alkohol reagiren und Aethoxylchloräther bilden, der mit Monochloracetal gleich zusammengesetzt und wahrscheinlich identisch ist.“

Wie man sieht, hat Lieben, befangen von der Vorstellung, dass der Alkoholatbildung die Abspaltung von Chloräthyl vorhergehen müsse, zu der Annahme, dass Chloräthyl sich mit Alkohol zu Aether umsetze, dass letzterer durch Chlor in Dichloräther und dieser wieder durch Alkohol in Monochlor-

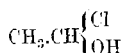
⁵⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **3**, 907.

⁶⁾ Compt. rend. **69**, 1363.

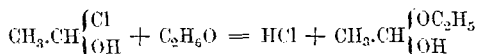
acetal umgewandelt werde, seine Zuflucht genommen, eine Annahme, deren Verwirklichung, wie wir heute wissen, unmöglich ist, weil Chloräthyl sich wohl mit Natriumalkoholat unter Druck, aber niemals mit Alkohol im nicht verschlossenen Gefäss zu Aether umsetzen kann.

Wäre die frühere Annahme, dass bei der Alkoholchlorirung ein Drittel des angewandten Alkohols als Chloräthyl verloren geht, bezw. in chlorirte Aethane verwandelt wird, richtig, dann müssten beim Arbeiten mit grösseren Mengen bedeutende Verluste entstehen oder beträchtliche Quantitäten von Chlorsubstitutionsproducten des Aethans sich bilden; beides ist nicht der Fall. Ich habe bei meinen Versuchen derartige Substitutionsproducte des Aethans überhaupt nicht zu isoliren vermocht.

Als intermediäre erste Phase der Alkoholchlorirung können wir zweifellos die Entstehung von Monochloralkohol⁷⁾



annehmen, welcher sich mit Alkohol sofort im Sinne der Gleichung



umsetzen wird.

Ob nun das Aldehydalkoholat sich mit überschüssigem Alkohol unter dem Einfluss des Salzsäuregases zu Acetal verbindet oder ob es zunächst durch Chlor in Monochloraldehydalkoholat und letzteres in Monochloracetal umgewandelt wird, muss dahingestellt bleiben. Jedenfalls ist es mir nicht gelungen, das Acetal unter den Producten der Einwirkung von Chlor auf Alkohol aufzufinden, wodurch die Vermuthung gerechtfertigt erscheint, dass der Acetaldehyd und seine Derivate, Monochloräther und Acetal, leichter chlorirbar sind als der Aethylalkohol selbst.

Das erste fassbare Product der Alkoholchlorirung ist Monochloracetal vermischt mit einer geringen Menge Dichloracetal, wie aus dem Resultat folgender Versuche hervorgeht:

⁷⁾ Hanriot, Ann. de chim. et de phys. [5] **25**, 220.

Alkohol	Chlor	Chlorirte Acetale	Cl-Gehalt	<u>Mono- Chloracetal</u>	<u>Di-</u>
1 Liter (99 pC.)	220 g	90 g	24,14	94 pC.	6 pC.
1 Liter (99 pC.)	350 g	116 g	24,69	90 pC.	10 pC.

Dieses *erste Stadium der Alkoholchlorirung* findet seinen Ausdruck in der Gleichung



Während bei den beiden soeben erwähnten Versuchen die Ausbeute an chlorirtem Acetal nicht erhöht werden konnte, wenn dem chlorirten Product noch Alkohol zugesetzt wurde, bevor die Salzsäure durch Behandlung mit Marmor entfernt wurde, tritt, wenn ein Liter Alkohol mit einer grösseren Menge Chlor, z. B. mit 500 g, chlorirt wird, ein bedeutender Unterschied ein, je nachdem das Chlorirungsproduct direct auf chlorirte Acetale verarbeitet oder erst mit etwa dem halben Volumen Alkohol vermischt und dann auf chlorirte Acetale verarbeitet wird; im ersteren Fall beträgt die Ausbeute nur etwa die Hälfte (100 g) im Vergleich zu der im letzteren (210 g). Daraus folgt, dass die chlorirten Acetale während der Chlorirung bereits eine Veränderung erfahren haben. Erinnt man sich nun der Beobachtung von K. Natterer⁸⁾, dass Monochloracetal bei der Behandlung mit Salzsäuregas zum Theil in Dichloräther übergeführt wird, so kann kein Zweifel darüber walten, dass bei obigem Versuche bereits ein erheblicher Theil der chlorirten Acetale in die zugehörigen chlorirten Aether verwandelt ist, welche letzteren, wie Natterer beobachtet hat und ich bestätigen kann, von concentrirter Salzsäure bei mittlerer Temperatur (unterhalb etwa 30°) kaum angegriffen werden. Es tritt bei der Alkoholchlorirung schliesslich ein Punkt ein, wo das Gemisch von chlorirten Aethern und chlorirten Acetalen sich von dem mit Salzsäuregas gesättigten wasserhaltigen Alkohol trennt und als Oel an den Boden des Gefässes sinkt; diese Oelabscheidung nimmt mit fortgesetztem Chloreinleiten stetig

⁸⁾ Monatshefte f. Chem. **5**, 491.

zu; je stärker der Alkohol, um so grösser ist die Menge der unteren öligen Schicht im Vergleich mit der oberen. Man gelangt zu einer Grenze, wo bei Temperaturen unter 25—30° die weitere Absorption des Chlors nahezu aufhört; so ergab ein Liter Alkohol (94 pC.), in welchen das aus 4 $\frac{1}{2}$ kg Braunstein entwickelte Chlor eingeleitet worden war,

312 ccm obere Schicht von 1,2 spec. Gew. bei 20°,

956 ccm untere Schicht von 1,31 spec. Gew. bei 20°;

in dieses Gemisch wurde nun noch das aus 1 $\frac{1}{2}$ kg Braunstein entwickelte Chlor eingeleitet; das Chlor wurde nicht mehr glatt absorbirt. Erhalten wurden:

265 ccm obere Schicht von 1,256 spec. Gew. bei 20°,

1000 ccm untere Schicht von 1,36 spec. Gew. bei 20°.

Ein Liter 99procentigen Alkohols ergab bei der Chlorirung

197 ccm obere Schicht von 1,228 spec. Gew. bei 20°,

1060 ccm untere Schicht von 1,316 spec. Gew. bei 20°.

Bei der Verarbeitung dieser abgeschiedenen Oele auf chlorirte Acetale wurde nahezu reines Dichloracetal, aber kein Trichloracetal erhalten, so dass man annehmen kann, dass die Chlorirung des Alkohols bei 25° nicht wesentlich übersteigender Temperatur nur bis zur Stufe des Dichloraldehyds, bzw. seiner Derivate, Dichloracetal und Trichloräther, geht; diese Grenze wird man als *das zweite Stadium der Alkoholchlorirung* bezeichnen können.

Was nun die Zusammensetzung des abgeschiedenen Oeles betrifft, so ist zu beachten, einerseits dass 1000 ccm desselben bei der Verarbeitung auf chlorirte Acetale 1020 g nahezu reines Dichloracetal ergaben, andererseits das hohe specifische Gewicht; es wird dadurch ausserordentlich wahrscheinlich, dass es zum grössten Theil aus chlorirten Aethern, insbesondere Trichloräther, bestehen muss.

Um diese Vermuthung zu bestätigen, wurde das aus einem Liter 99procentigen Alkohols erhaltene Oel — 1060 ccm von 1,316 spec. Gew. — der fractionirten Destillation unterworfen und ergab:

			Spec. Gew.	Cl-Gehalt
1)	bis 100°	74 g	1,321	46,93
2)	100 „ 140°	328 g	1,295	52,48
3)	140 „ 150°	237 g	1,274	53,07
4)	150 „ 162°	214 g	1,267	54,35
5)	162 „ 167°	232 g	1,318	55,47
6)	167 „ 175°	200 g	1,325	55,55
		<u>1285 g</u>		
	Rückstand	<u>42 g</u>		
		1327 g, angewandt	1395 g.	

Die Destillate wurden nach dem Vermischen mit etwa dem gleichen Volumen Alkokol (99 pC.) auf chlorirte Acetale verarbeitet, wobei die Fractionen bis 100° und 100 — 140° sowie 162 — 167° und 167 — 175° vereinigt wurden. Dabei wurden gewonnen

aus Fraction	Acetal	Spec. Gew.	Cl-Gehalt	Mono- Chloracetal	Di- Chloracetal
1) bis 140°	253 g	1,122	35,82 pC.	14,2 pC.	85,8 pC.
2) 140 „ 150°	190 g	1,12	34,72 „	21,7 „	78,3 „
3) 150 „ 162°	197 g	1,143	36,61 „	8,9 „	91,1 „
4) 162 „ 175°	<u>380 g</u>	1,15	37,67 „	1,6 „	98,4 „
	1020 g				

Die Fraction 162 — 175° hat also bei der Verarbeitung auf chlorirte Acetale fast absolut reines Dichloracetal (berechnet: 37,91 pC., gefunden: 37,67 pC. Cl) ergeben; da nun ihr Chlorgehalt zu 55,5 pC. gefunden wurde, so kann sie nur ein Gemisch von Dichloracetal mit Trichloräther sein, welcher bei etwa 167° sieden soll und 59,94 pC. Cl verlangt. Nach der Gleichung

$$0,3791 x + 0,5994 (100 - x) = 55,5$$

berechnen sich für dieses Gemisch etwa

20 pC. Dichloracetal,
80 pC. Trichloräther.

In der That gaben auch 100 g der Fraction 162 bis 175° beim Schütteln mit viel Wasser und Alkali etwa 24 g eines Oeles, dessen Volumen sich beim weiteren Schütteln mit Alkali nicht mehr verringerte.

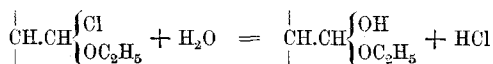
Die niedriger siedenden Fractionen ($140 - 150^{\circ}$ und $150 - 162^{\circ}$), welche chlorirtes Acetal mit geringerem Chlorgehalt (34,72 und 36,61 pC.) lieferten, sind zweifelsohne Gemische von Monochloracetal und Dichloräther einerseits mit Dichloracetal und Trichloräther andererseits.

Die Fractionen bis 100° und $100 - 140^{\circ}$ dürften neben chlorirten Aethern hauptsächlich chlorirte Aldehyde bzw. deren Hydrate enthalten; darauf deuten sowohl der Siedepunkt wie das hohe specifische Gewicht. Die Bildung von Dichloraldehyd wird erklärlich, wenn man bedenkt, das in dem Maasse, wie die Oelabscheidung zunimmt und die obere Schicht immer alkoholärmer und wasserreicher wird, schliesslich eine Grenze erreicht werden muss, wo nicht mehr genügende Mengen Alkohol vorhanden sind oder wo der Alkohol bereits zu sehr mit wässriger Salzsäure verdünnt ist, als dass noch chlorirte Acetale und Aether entstehen könnten; der Alkohol wird dann direct zu Mono- und Dichloraldehyd chlorirt werden, welche wegen ihrer grossen Neigung sich mit Wasser zu verbinden als Hydrate vorhanden sein werden.

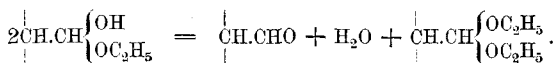
Es entstand nun die Frage: Sind die erhaltenen Destillationsproducte bereits in dem Rohproduct der Alkoholchlorirung vorhanden oder entstehen sie zum Theil erst in Folge der Destillation desselben?

Um über diese Frage Aufschluss zu erhalten, wurde das ölige Chlorirungsproduct zunächst mit warmer verdünnter Soda-lösung geschüttelt und schliesslich mit verdünntem Alkali auf dem Wasserbade erwärmt; chlorirte Acetale konnten dabei in irgendwie erheblicher Menge nicht erhalten werden.

Daraus folgt, dass die chlorirten Acetale erst unter dem Einfluss der Destillation entstehen. Diese Erscheinung wird verständlich, wenn man bedenkt, dass in dem rohen Chlorirungsproducte zweifelsohne Hydrate der chlorirten Aldehyde enthalten sind; der Wassergehalt derselben wird beim Erhitzen zersetzend auf einen Theil der chlorirten Aether einwirken:



und die entstehenden Alkoholate zerfallen bei der Destillation, wie in der folgenden Abhandlung des Näheren erörtert werden wird, gemäss der Gleichung



Damit steht im Einklang, dass beim Anwärmen des Chlorirungsproductes stürmische Salzsäureentwicklung stattfindet, ehe die Destillation beginnt.

Die über der Oelschicht abgeschiedene Flüssigkeit ist der Hauptsache nach eine concentrirte Salzsäurelösung, welche geringe Mengen Dichloraldehyd gelöst enthält.

Diese Grenze, wo der Alkohol zum grösseren Theil in chlorirte Aether, hauptsächlich Trichloräther, und zum geringeren Theil in chlorirte Aldehydhydrate, hauptsächlich Dichloraldehydhydrat, verwandelt ist, möchte ich als *das zweite Stadium der Alkoholchlorirung* bezeichnen.

Wird nun, wenn bei 25° das Chlor kaum noch substituierend wirkt, die Reaction durch gelindes, allmählich ansteigendes Erwärmen weitergeführt, so beobachtet man, dass bei etwa 42—45° eine klare Lösung stattfindet: die obere Schicht ist verschwunden. Das Reactionsproduct wurde auf chlorirte Acetale verarbeitet, und die Analyse ergab, dass ungefähr neben 90 pC. Dichloracetal bereits 10 pC. Trichloracetal vorhanden waren.

In der Erwägung, dass alkoholisches Kali die chlorirten Aldehydalkoholate zerstört, die chlorirten Aether dagegen in die zugehörigen Acetale umwandelt, diese selbst aber nicht angreift, wurde das Verhalten des obigen, chlorirten Productes gegen dieses Reagens geprüft:

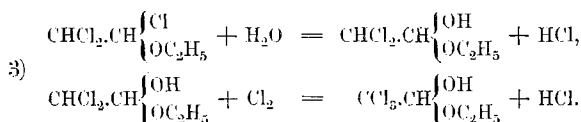
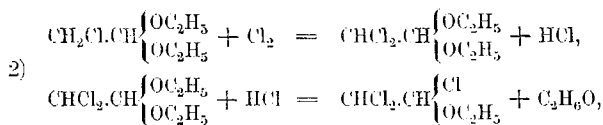
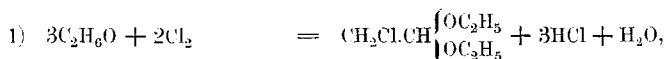
100 ccm gaben damit 14 ccm Oel; nach weiterem Erhitzen, schliesslich bis auf 80°, gaben 100 ccm nur noch 3 ccm öliges Product.

Demnach darf man annehmen, dass in Folge der Erwärmung, um *die Alkoholchlorirung in das dritte Stadium, die*

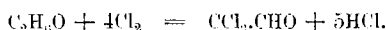
Stufe des Trichloraldehyds, hinüberzuführen, der Trichloräther durch das vorher ausgeschiedene Wasser in Dichloraldehydalkoholat umgewandelt und gleichzeitig weiter chlorirt wird.

Das Endproduct der Alkoholchlorirung enthält bekanntlich neben Chloralalkoholat, als Hauptproduct, auch Chloralhydrat. Auf die Gelegenheit zur Bildung des letzteren ist bereits vorher hingewiesen worden.

Die erörterten drei Stadien der Alkoholchlorirung können zusammengefasst werden in die Gleichungen:



Daneben findet in untergeordnetem Maasse noch eine Reaction im Sinne folgender Gleichung statt:



Ueber die Zusammensetzung des schweren Salzäthers.

Der schwere Salzäther wird von Liebig⁹⁾ folgendermassen charakterisirt:

„Mit diesem Namen bezeichnet man gewöhnlich den öligen Körper, den man durch Destillation von Schwefelsäure, Braunstein, Kochsalz und Alkohol erhält und der zurückbleibt, oder den man erhält, wenn Alkohol kalt mit Chlor gesättigt, mit Wasser vermischt und der sich abscheidende ölige Körper so lange damit gewaschen wird, bis sich nichts mehr davon auflöst.“

⁹⁾ Ann. d. Pharm. **1**, 221.

Lieben¹⁰⁾ giebt an, dass die mit dem Namen „schwerer Salzäther“ belegte Flüssigkeit zum grossen Theil aus Chlorsubstitutionsproducten des Acetals, besonders Dichloracetal, besteht.

Es wurde in dem vorhergehenden Abschnitt schon erwähnt, dass eine theilweise Umwandlung der chlorirten Acetale in die entsprechenden chlorirten Aether bereits eintritt, wenn in ein Liter Alkohol erst eine verhältnissmässig geringe Menge Chlor (etwa 500 g) eingeleitet ist; man kann weiter feststellen, dass die Oelabscheidung bei der Chlorirung von z. B. 94 procentigem Alkohol dann beginnt, wenn in ein Liter desselben etwa 900 g Chlor eingeleitet sind; das pec. Gew. dieses Oeles wurde zu 1,225 bei 20° gefunden, also in Uebereinstimmung mit dem von Liebig für den schweren Salzäther angegebenen spec. Gew. von 1,227 bei 18°, und gemäss der Analyse der aus ihm dargestellten chlorirten Acetale (gefunden: 20 pC. Mono- und 80 pC. Dichloracetal) enthält es hauptsächlich Verbindungen von der Stufe des Dichloraldehyds.

Dass in dem durch Wasser aus chlorirtem Alkohol abgeschiedenen Oele Dichloracetal einen wesentlichen Bestandtheil ausmacht, wurde schon von Lieben beobachtet und Paterno¹¹⁾ erhielt aus 5 kg 80grädigen Alkohols nahezu 1 kg Dichloracetal. Ueber die anderen Bestandtheile des öligen Productes kann nach den Ausführungen bei der Erörterung der Theorie der Chloralbildung kein Zweifel mehr bestehen: es müssen die chlorirten Aether sein. Je nach der Menge des eingeleiteten Chlors wird also das Oel bestehen aus variablen Gemischen von

Monochloracetal und Dichloräther
und Dichloracetal und Trichloräther.

Wir können uns jetzt auch erklären, warum Liebig sagt, dass die ölartige Substanz sich an Quantität ausserordentlich

¹⁰⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **3**, 207.

¹¹⁾ Ann. d. Chem. und Pharm. **150**, 255.

vermindert, wenn sie wiederholt mit Wasser geschüttelt wird. Der Dichloräther wird, wie W. Schumacher und ich beim Studium der Reactionen der chlorirten Aether beobachtet haben, durch Schütteln mit Wasser ausserordentlich rasch, der Trichloräther hingegen viel langsamer zersetzt.

Dasjenige, was von dem öligen Körper nach dem Waschen mit Wasser zurückbleibt, belegt Liebig mit dem Namen „schwerer Salzäther“; derselbe wird also der Hauptsache nach bestehen aus Monochloracetal, Dichloracetal und Trichloräther.

Darstellung von Monochloracetal.

In ein Liter Alkohol von 94—99 pC. wird unter Kühlung mit fliessendem Wasser so lange Chlor eingeleitet, bis das spec. Gew. des chlorirten Productes etwa 1,02 — 1,03 bei 25° beträgt, wozu 400—450 g Chlor erforderlich sind; darauf wird dasselbe mit $\frac{1}{2}$ Liter Alkohol vermischt, einige Stunden auf 50—60° erhitzt, wobei Salzsäuregas entweicht, und schliesslich bei gewöhnlicher Temperatur so lange mit Marmor stehen gelassen, als noch Kohlensäureentwicklung stattfindet. Durch Wasser werden die chlorirten Acetale gefällt und durch fractionirte Destillation das Monochloracetal von etwa 10 pC. gleichzeitig entstandenem Dichloracetal getrennt.

Ausbeute ungefähr 200 g Monochloracetal.

Darstellung von Dichloracetal.

In ein Liter Alkohol von 94—99 pC. wird unter anfänglicher Kühlung so lange Chlor eingeleitet, als bei etwa 25—30° noch glatte Absorption desselben stattfindet. Die untere Schicht wird von der oberen im Scheidetrichter getrennt, mit etwa einem Liter Alkohol vermischt und mit Marmor behandelt. Das durch Wasser gefällte Oel wird fractionirt, wobei Dichloracetal bei 178—185° destillirt.

Ausbeute etwa 850—900 g Dichloracetal.
