

verbinde sich hierauf wieder mit Wasser zu Isopropylalkohol. Leider fehlt aber zur Zeit noch ein derartiger näherer Einblick in den Verlauf chemischer Reactionen etc.“ Das von uns nachgewiesene Auftreten erheblicher Mengen Propylen zeigt, dass dieser Einblick wenigstens im vorliegenden Falle mit grosser Leichtigkeit auf experimentellem Wege gewonnen werden kann.

Weitere Untersuchungen in ähnlicher Richtung sind im hiesigen Laboratorium im Gange.

Zürich, März 1876.

152. O. Wallach und Th. Heymer: Synthese des Chloralids.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Wallach.)

Vor Kurzem hat der Eine von uns¹⁾ auf Grund schon damals mitgetheilte Beobachtungen die Hypothese aufgestellt, es möchte das Chloralid nichts anderes sein als Trichlormilchsäure-Trichloräthyliden-äther.

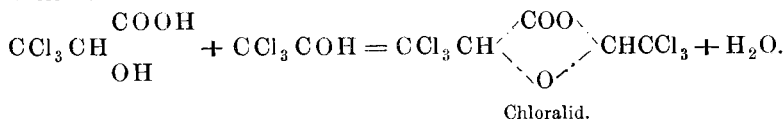
Inzwischen sind die Versuche, welche zur Prüfung dieser Ansicht in Aussicht genommen waren, durchgeführt worden und haben die Richtigkeit jener Voraussetzung nunmehr zur Gewissheit gemacht.

Wenn die Annahme, dass das Chloralid ein Trichlormilchsäureäther sei, zutreffend war, so musste sich nämlich eine Synthese desselben aus den beiden Componenten Trichlormilchsäure und Chloral bewerkstelligen lassen. Dabei schien es zur Realisirung jener Synthese anfangs erforderlich zu sein, das noch nicht bekannte Trichlormilchsäureanhydrid darzustellen. Wenige Versuche zeigten, dass man dieses Umwegs gar nicht bedarf, sondern dass auf gewöhnlichem Wege dargestellte, krystallisirte Trichlormilchsäure schon für den gedachten Zweck dienlich ist.

Trichlormilchsäure und Chloral. Schliesst man Trichlormilchsäure mit überschüssigem, wasserfreien Chloral in Röhren ein und erhitzt einige Stunden auf 150—160°, so zeigt sich der Röhreninhalt stark verändert. Wird derselbe mit Wasser versetzt, so löst sich überschüssiges Chloral und unverbrauchte Trichlormilchsäure heraus, im Rückstand bleibt aber als Hauptmenge eine im Wasser unlösliche Substanz, welche sich schon durch ihren eigenthümlichen Geruch als Chloralid zu erkennen giebt. Aus Aether umkrystallisirt schießt sie denn auch alsbald in den für das Chloralid charakteristischen Krystallen an, deren Schmelzpunkt und Siedepunkt auch mit

¹⁾ Diese Ber. VIII, 1579.

dem jenes Körpers übereinstimmt, so dass die Reaction in folgender Weise verlaufen ist:

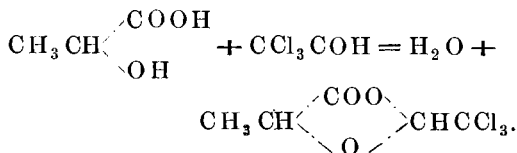


Ein Zweifel über die Constitution des Chloralids kann demnach nicht mehr obwalten und ebensowenig darüber, dass, wie der Eine von uns auch schon betont hat¹⁾, bei der Bildung des Chloralids aus Chloral und Schwefelsäure eine eigenthümliche, bisher einzig in ihrer Art dastehende Aldehydcondensation stattfindet, welche ganz besondere Aufmerksamkeit verdient.

Auf demselben Wege, auf welchem wir Chloralid gewonnen haben, müssen sich noch eine Reihe anderer Substanzen synthetisch darstellen lassen, welche zu derselben Körpergruppe, wie das Chloralid gehörig, auch eine äussere Aehnlichkeit mit jenem voraussichtlich haben werden. Um zu solchen Verbindungen zu gelangen haben wir zunächst Milchsäure und Chloral aufeinander einwirken lassen, in der Erwartung die Verbindung $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cl}_3\text{O}_3$ zu erhalten, also einen Körper, welcher an Stelle von 3 Chloratomen im Chloralid $\text{C}_5\text{H}_2\text{Cl}_6\text{O}_3$ 3 Wasserstoffatome enthält.

Auch hier ist es ganz überflüssig fertiges Lactid in Anwendung zu bringen, um beide Körper in Wechselwirkung treten zu sehen. Käufliche Milchsäure eignet sich schon für die gewünschte Reaction, die Ausbeute an dem neuen Körper ist aber eine sehr viel bessere, wenn man syrupförmige Milchsäure mit überschüssigem, wasserfreien Chloral auf $150-160^\circ$ erhitzt (bei höherer Temperatur tritt leicht weitgehende Zersetzung ein) und dann den meist braun gefärbten Röhreninhalt mit Wasserdämpfen der Destillation unterwirft.

Es geht ein eigenthümlich riechendes, in Wasser braun lösliches Oel über, welches mit Chlorcalcium getrocknet, zu schönen, dem Chloralid ähnlichen Krystallen erstarrt. Letztere schmelzen bei 45° , sieden ganz ohne Zersetzung zwischen $222-224^\circ$ und lösen sich leicht in Aether, Alkohol, Schwefelkohlenstoff. Auf Grund der Analyse kommt ihnen die Formel $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cl}_3\text{O}_3$ zu, d. h. die Verbindung ist Milchsäuretrichloräthylidenäther, so dass sich auch hier folgende, der obigen analoge Synthese vollzogen hat:



¹⁾ Diese Berichte VIII, 1582.

Dass von allen Oxysäuren der Essigsäurereihe in ähnlicher Weise sich Aethylidenäther werden ableiten lassen, kann nach diesen Versuchen kaum mehr bezweifelt werden. Wir haben deshalb alsbald untersucht, ob andere Oxysäuren und namentlich auch andere Aldehyde ein ähnliches Verhalten zeigen und werden später über die Resultate dieser Versuche berichten.

153. G. Schultz: Ueber Diphenyl und Diphenylin.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 1. April, verlesen in der Sitzung von Herrn Oppenheim.)

Darstellung von Diphenyl. Zur Darstellung von Diphenyl nach der Berthelot'schen Methode (Durchleiten von Benzol durch glühende Röhren) habe ich mich jetzt mit Vortheil folgenden modificirten¹⁾ Apparates bedient.

Das Erhitzen der eisernen Röhre, durch die der Benzoldampf strömte, wurde in einem schief gestellten Hofmann'schen Gasofen vorgenommen. An Stelle eines Siedegefäßes war an dem erhöhten Ende der Röhre ein Scheidetrichter angebracht, aus dem das Benzol langsam (alle 3 Secunden ein Tropfen) in das erhitzte Rohr tropfte. Das andere Ende des eisernen Rohres reichte in eine tubulirte Vorlage, welche auf einem Wasserbade lag. Aus dem Tubulus der Vorlage führte ein Glasrohr in einen abwärts gerichteten Kühler.

Durch dieses Verfahren wurde einestheils erreicht, dass das unverändert durch das glühende Rohr gegangene Benzol sofort wiedergewonnen wurde, andernteils, dass einem Verluste an Diphenyl, welches leicht von dem entweichenden Wasserstoff und Acetylen mitgerissen wird, dadurch vorgebeugt wird, dass das aus der Vorlage destillirende Benzol die Dämpfe auflöst. Der Tropftrichter dient zugleich als Sicherheitsvorrichtung.

Die Hitze, welche der Hofmann'sche Gasofen gab, erwies sich als vollkommen genügend. Es hatten sich nur geringe Mengen von Kohle gebildet. Die Ausbeute an Diphenyl variirt zwischen 50—60 pCt. vom verbrauchten Benzol.

In dem eisernen Rohr fanden sich Kügelchen von Schwefeleisen, wohl von einer Verunreinigung des käuflichen Benzols mit Schwefelkohlenstoff herrührend.

Diphenylin. Bei dem Behandeln des Diphenyls mit rauchender Salpetersäure entstehen nach Fittig 2 Dinitrodiphenyle: das Diparadinitrodiphenyl (Sch. = 233°) und das Isodinitrodiphenyl (Sch. = 93.5°).

¹⁾ Vergl. Annal. 174, 203.