

325. A. Pinner: Ueber Verbindungen von Chloral mit Formaldehyd.

(Vorgetragen vom Verfasser in der Sitzung vom 11. Juli.)

Seit längerer Zeit bemühe ich mich vergebens, den Aldehyd der Trichlormilchsäure, $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CHO}$, zu gewinnen, um ihn als Ausgangsmaterial für die Darstellung anderer Stoffe verwerthen zu können. Ich habe deshalb versucht, Chloral und Formaldehyd mit einander zu vereinigen, habe auch mehrere Verbindungen beider darstellen können, aber dieselben sind von völlig anderer Beschaffenheit, als von einem Aldehyd zu erwarten wäre.

Chloralhydrat löst sich in 40-procentiger Formaldehydlösung in grossen Mengen auf, es findet jedoch selbst nach langer Zeit kaum eine Reaction zwischen beiden Stoffen statt. Setzt man als condensirendes Mittel ein wenig Kaliumcarbonat hinzu, so wirkt dieses, wie vorauszusehen war, weit früher auf eine entsprechende Menge Chloral spaltend in Chloroform und Ameisensäure ein, als es zur verdichtenden Wirkung gelangen kann. Zusatz von etwas Salzsäuregas zur Lösung von Chloral in Formaldehyd übt auch nach langer Zeit anscheinend gar keine Wirkung aus. Leitet man Formaldehydgas in wasserfreies Chloral, so löst es sich sehr reichlich auf, allmählich scheidet sich fester Metaformaldehyd aus und beim Erwärmen destilliren Chloral und Formaldehyd über.

Anders als Salzsäure verhält sich concentrirte Schwefelsäure. Löst man Chloralhydrat in etwas mehr, als der äquimolekularen Menge 40-procentiger Formaldehydlösung auf (2 Th. in 1 Th. CH_2O), und fügt concentrirte Schwefelsäure zur klaren Lösung hinzu, so findet unter starker Erwärmung, die zweckmässig durch Einstellen des Gefäßes in kaltes Wasser zu mildern ist, Trübung statt, welche so lange beim Umschütteln verschwindet, bis auf 100 g Chloralhydrat etwa 60 g Schwefelsäure zugesetzt worden sind. Nun scheidet sich ein sehr dickes, zähes, völlig farbloses Oel am Boden des Gefäßes aus, welches aus einer Verbindung von Chloral und Formaldehyd besteht, aber nicht näher untersucht werden konnte, weil alle Bemühungen, es zu reinigen, vergebens waren. Das Oel ist unlöslich in Wasser, wird aber durch Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich zersetzt, indem es sich in seine beiden Bestandtheile zerlegt und löst. Es ist dies Verhalten leicht daran zu erkennen, dass das Oel einen sehr schwachen Geruch nach Chloral und Formaldehyd besitzt. Schüttelt man es aber mit Wasser, so nimmt das Wasser einen starken Geruch nach Formaldehyd an. In Alkohol und Aether ist das Oel sehr leicht löslich. Beim Erwärmen beginnt es bei ge-

wöhnlichem Luftdruck bei 96° zu sieden, d. h. bei dem Kochpunkt des wasserfreien Chlorals, und ist bis 100° völlig übergegangen. Das Destillat riecht stark nach Chloral und Formaldehyd zugleich und in ihm entsteht schnell ein reichlicher Niederschlag von Metaformaldehyd. Im luftverdünnten Raum siedet das Oel bei niedrigerer Temperatur (55—65°), aber auch hier besteht das Destillat aus Chloral und Formaldehyd. Es versteht sich von selbst, dass dieses Oel bei seinem leichten Zerfall in die beiden Bestandtheile mit Alkalien sofort Chloroform abspalten lässt.

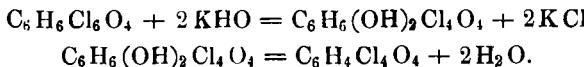
Fügt man aber zu der Lösung von Chloralhydrat in Formaldehyd mehr, als die oben angegebene Menge Schwefelsäure hinzu, so findet bei jedem neuen Zusatz Erwärmung statt, bis auf 100 g Chloralhydrat etwa 300 g Schwefelsäure angewendet worden sind. Die Oelabscheidung hat sich anscheinend nicht verändert, nur schwimmt jetzt das Oel auf der schwerer gewordenen Säurelösung. Lässt man, am besten unter Hinzufügung von etwa 350 g Schwefelsäure auf 100 g Chloralhydrat, die Flüssigkeit stehen, so beobachtet man schon nach wenigen Stunden das Auskrystallisiren feiner Nadeln, und nach 24 Stunden ist die ganze Oelschicht zu einem harten weissen Krystallkuchen erstarrt. Man lässt zweckmässig noch einen Tag stehen, saugt an der Luftpumpe zunächst die starke schwefelsaure Mutterlauge ab und wäscht die Krystallmasse mit Wasser. Diese Masse besteht aus drei Verbindungen, einer in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslichen, bei 189° schmelzenden, in stark glänzenden, rhombischen Prismen krystallisirenden Substanz aus gleichen Molekülen Chloral und Formaldehyd zusammengesetzt: $C_2HCl_3O + CH_2O = C_3H_3Cl_3O_2$, aber doppelt so grosser Molekulargrösse, wie die Molekulargewichtsbestimmung ergeben hat, also $C_6H_6Cl_6O_4$; einer zweiten, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (mit Ausnahme von Wasser) weit leichter löslichen, bei 129° schmelzenden, in glänzenden rhombischen Blättern krystallisirenden Substanz, aus zwei Molekülen Chloral und einem Molekül Formaldehyd zusammengesetzt: $2C_2HCl_3O + CH_2O = C_5H_4Cl_6O_3$ und auch von dieser Molekulargrösse; während in den Mutterlaugen eine harzige Substanz zurückbleibt, die auch nach langem Stehen nicht krystallisiert und aus deren Analyse nicht mit Sicherheit auf ihre Individualität geschlossen werden kann. Die entstandenen Verbindungen sind keine Aldehyde (bei der Oxydation werden sie vollständig verbrannt), besitzen kein Hydroxyl (sie sind unlöslich in Alkalien, reagieren auch bei anhaltendem Kochen mit Essigsäure-anhydrid, mit oder ohne Zusatz von Natriumacetat oder Zinkchlorid, durchaus nicht) und zeichnen sich durch sehr grosse Beständigkeit aus. Sie sind vollkommen unlöslich in Wasser, in Säuren, Alkalien, die hochschmelzende Verbindung kann mit alkoholischer Kalilauge

gekocht werden, ohne Zersetzung zu erleiden, ebenso mit Anilin, mit Phenylhydrazin. Aber bei allen Zersetzung, welche bewerkstelligt werden konnten, wird entweder nur ein Chlor der CCl_3 -Gruppe ausgetauscht, während die beiden anderen Chlor unberührt bleiben, oder es findet völlige Spaltung statt, sodass nur die Umwandlungsproducte der beiden Bestandtheile erhalten werden. In keinem Falle konnte die Abspaltung von Chloroform oder Ameisensäure beobachtet werden. Es verhalten sich also diese Verbindungen ähnlich wie die durch Condensation von Chloral mit aromatischen Kohlenwasserstoffen von v. Baeyer dargestellten Substanzen (vergl. diese Berichte 6, 223).

Die chemischen Veränderungen erfolgen wie gesagt nur sehr schwer. Kocht man die hochschmelzende Verbindung $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6\text{O}_4$ in Eisessigsaurer Lösung mit Zinkstaub (mit Natrium und Alkohol findet wegen der Schwerlöslichkeit der Substanz nur sehr unvollkommen Reaction statt), so erhält man daraus eine bei 87° schmelzende Verbindung $\text{C}_6\text{H}_8\text{Cl}_4\text{O}_4$, welche durch Zinkstaub nicht mehr verändert wird. In gleicher Weise entsteht aus der bei 129° schmelzenden Substanz $\text{C}_5\text{H}_4\text{Cl}_6\text{O}_3$ nur eine bei 68° schmelzende Verbindung $\text{C}_5\text{H}_6\text{Cl}_4\text{O}_3$. Es wird also bei dieser kräftigen Reduction für jedes CCl_3 nur ein Chlor durch Wasserstoff ersetzt.

Mit Natriumalkoholat auf 100° erhitzt, entsteht aus der hochschmelzenden Substanz als Hauptproduct eine bei 114° schmelzende Verbindung $\text{C}_6\text{H}_6(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_4\text{O}_4$ neben einer zweiten bei 106° schmelzenden $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_4\text{O}_4$, welche im Exsiccator unter Entwicklung stechenden Geruchs sich zersetzt.

Interessant ist die durch Kali bewirkte Zersetzung. Wird die Substanz mit 3 Mol. Kaliumhydroxyd und der 4—5-fachen Menge Anilin 5—10 Minuten lang gekocht, so findet, sobald die Masse genügend heiß geworden ist, eine ziemlich energische Reaction statt und es entsteht, indem zuerst aus jedem CCl_3 ein Chlor durch Hydroxyl ausgetauscht wird und die so entstandene Verbindung Wasser abspaltet, bei 106° schmelzendes $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_4\text{O}_4 = (\text{CCl}_3 : \text{CO} + \text{CH}_2\text{O})_2$, welches in ungeordneter Menge auch bei der Einwirkung von Natriumalkoholat sich bildet:



Genau die gleiche Reaction kann man bei der bei 129° schmelzenden Verbindung $\text{C}_5\text{H}_4\text{Cl}_6\text{O}_3$ bewerkstelligen, wenn man sie mit alkoholischer Kalilauge kocht. Sie liefert alsdann die Verbindung $\text{C}_5\text{H}_2\text{Cl}_4\text{O}_3$.

Wenn man aber die hochschmelzende Verbindung, welche $(\text{CCl}_3\text{CHO} + \text{CH}_2\text{O})_2$ zusammengesetzt ist, oder das durch HCl-Ab-

spaltung daraus entstandene $C_6H_4Cl_4O_4$ mit einem grossen Ueberschuss von Kali und Anilin erhitzt, so entsteht unter sehr energischer Reaction oxalsaurer Anilin. Diese im ersten Augenblick überraschende Reaction ist leicht zu erklären. Zunächst bildet sich selbstverständlich die Verbindung $(CCl_2:CO + CH_3O)_2$, welche, in ihre beiden Componenten zerfallend, aus CH_2O Ameisensäure und Methylalkohol entstehen lässt:



während aus $CCl_2:CO$ durch Anlagerung von Wasser zunächst $CCl_2H \cdot CO_2H$, Dichloressigsäure, sich bildet, die in $COH \cdot CO_2H$, Glyoxylsäure, übergeht, welche ihrerseits unter dem Einfluss des Kaliumhydrats in Glykolsäure und Oxalsäure zerfällt.

Durch alkoholisches Ammoniak wird die hochschmelzende Substanz erst bei 200° , die niedrig schmelzende bei $150 - 160^\circ$ angegriffen. Beide liefern hierbei im Wesentlichen stickstofffreie Producte. Gleichzeitig entstehen aber in äusserst geringer Menge nach Pyridin riechende Körper, deren Isolirung nicht möglich war.

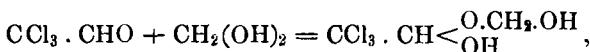
Aus der hochschmelzenden Verbindung $C_6H_6Cl_6O_4$ entsteht eine bei 130° schmelzende, mit Wasserdämpfen sehr wenig flüchtige Verbindung $C_6H_{10}Cl_6O_6$, es haben sich also $2 H_2O$ angelagert. Dagegen bildet sich aus der niedriger schmelzenden Verbindung $C_5H_4Cl_6O_3$, in Folge von Abspaltung von Salzsäure, eine nicht ganz rein erhaltene, bei 69° schmelzende Substanz $C_5H_3Cl_3O_3$.

Verschiedene Versuche, in einer der beiden Verbindungen Chlor durch stickstoffhaltige Radicale zu ersetzen, hatten keinen Erfolg.

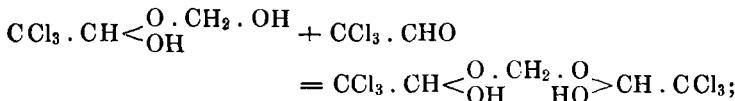
Es wurde auch eine Reihe von Versuchen unternommen, um zu ermitteln, unter welchen Bedingungen etwa die bei 129° schmelzende Verbindung $C_5H_4Cl_6O_3$ als Hauptproduct erhalten werden könnte. Allein weder durch Änderung der Mengenverhältnisse zwischen Chloralhydrat und Formaldehyd, noch durch Änderung der Menge Schwefelsäure, noch durch Änderung der Zeitdauer der Einwirkung (zwischen 24 Stunden und 14 Tagen), noch durch verlangsamten Zusatz der Schwefelsäure konnte diese Verbindung anders als in untergeordneter Menge ($10 - 20$ pCt. von der hochschmelzenden) erhalten werden. Die Ausbeute an dem Gemisch beider lässt nichts zu wünschen übrig, man erhält nahezu die berechnete Menge.

Aus den erwähnten Reactionen lässt sich die Constitution der beiden Additionsproducte von Formaldehyd und Chloral mit Sicherheit ableiten. Das gewöhnliche Formaldehyd ist, wie meist nicht genügend berücksichtigt wird, Methylenglykol, $CH_2(OH)_2$, und lediglich dieses wirkt auf das Chloral, damit ein Acetal liefernd.

Es entsteht anscheinend zunächst Chloralmethylenglykolat:



welches mit einem zweiten Molekül Chloral sich vereinigt:



dieses zweite Zwischenprodukt verbindet sich mit einem zweiten Molekül $\text{CH}_2(\text{OH})_2$ zum Acetal, $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH} < \begin{matrix} \text{O} \\ \text{O} \end{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{O} > \text{CH} \cdot \text{CCl}_3$, während ein kleinerer Theil durch die concentrirte Schwefelsäure Wasser abspaltet und in $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH} < \begin{matrix} \text{O} \\ \text{O} \end{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{O} > \text{CH} \cdot \text{CCl}_3$ übergeht.

Es könnte auffallend erscheinen, dass diese Verbindungen, welche dieselbe Constitution besitzen, welche man dem Paraldehyd und dem Metachloral zuschreibt, so ausserordentlich beständig sind und in keiner Weise in die Bestandtheile zerlegt werden können. Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass die gewöhnlichen Acetale des Chlorals, welche sehr wenig bekannt sind und welche ich jetzt darzustellen mich bemühe, ähnliche Festigkeit zu besitzen scheinen¹⁾.

Was die etwas schwierige Benennung der hier zu beschreibenden einzelnen Verbindungen betrifft, möchte ich vorschlagen, da andere ähnliche Verbindungen sich wahrscheinlich werden gewinnen lassen, den achtgliedrigen Ring $\text{CH}_2 < \begin{matrix} \text{O} \\ \text{O} \end{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{O} > \text{CH}_2$ als Tetroxan, und den sechsgliedrigen Ring $\text{CH}_2 < \begin{matrix} \text{O} \\ \text{O} \end{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{O} > \text{O}$ als Trioxin zu bezeichnen.

Die Verbindung $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6\text{O}_4$ oder $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH} < \begin{matrix} \text{O} \\ \text{O} \end{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{O} > \text{CH} \cdot \text{CCl}_3$ würde Hexachlordimethyltetroxan, die durch Reduction daraus gewonnene Verbindung $\text{C}_6\text{H}_8\text{Cl}_4\text{O}_4$ »Tetrachlordimethyltetroxan«, die durch Salzsäureabspaltung entstandene Verbindung $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_4\text{O}_4$

¹⁾ Ich möchte hier beiläufig bemerken, dass die Darstellung der Acetale des Chlorals erhebliche Schwierigkeiten darbietet. In der Literatur sind mehrere Trichloracetale beschrieben, welche nicht mit Sicherheit Acetale des Chlorals sind. Nur wenn man von Chloral selbst ausgeht, kann man die Constitution des Acetals als zweifelfrei erachten.

Nach den bisher bekannten Methoden lassen sich aus Chloral die Acetale nicht darstellen. Weder die von E. Fischer und G. Giebe jüngst veröffentlichte Methode mittels Salzsäure, noch die von L. Claisen angegebene mittels Orthoameisensäureester lassen Acetal in irgend untersuchbarer Menge entstehen. Durch Anwendung von Schwefelsäure als Condensationsmittel können Acetale in sehr schlechter Ausbeute erhalten werden. Es soll darüber später Mitteilung gemacht werden.

»Tetrachlordimethentetraoxan« zu benennen sein. Ferner würde die Verbindung $C_5H_4Cl_6O_3$ oder $CCl_3 \cdot CH < \begin{matrix} O \\ | \\ O \end{matrix} \cdot CH_2 > O$ Hexachlordimethyltrioxin, die Verbindung $C_5H_6Cl_4O_3$ Tetrachlordimethyltrioxin, die Verbindung $C_5H_2Cl_4O_3$ Tetrachlordimethentrioxin genannt werden können. Die Bezeichnung Trioxin ist dem Worte Triazin nachgebildet.

Experimenteller Theil.

Hexachlordimethyltetraoxan.

2 Theile Chloralhydrat werden in einem Theile 40-prozentigem Formaldehyd gelöst, dazu in einzelnen Portionen von etwa 20—50 g unter jedesmaligem guten Durchschütteln 7 Theile concentrirte Schwefelsäure gesetzt, indem man das Gefäß zur Vermeidung zu starker Erwärmung in kaltes Wasser stellt. Die in zwei Schichten sich trennende Flüssigkeit schüttelt man von Zeit zu Zeit durch, namentlich wenn die obere Schicht sehr zähe zu werden beginnt, damit nicht eine sehr harte, schwer aus dem Gefäß ohne Zertrümmerung des letzteren entfernbare Kruste, sondern ein gleichmässiger Krystallbrei sich bildet. Nach 2 bis 3 Tagen saugt man den Brei ab, wäscht die Krystallmasse mit Wasser, trocknet sie oberflächlich und entfernt die leichter löslichen Anteile, namentlich die zweite Verbindung $C_5H_4Cl_6O_3$ durch zwei- bis drei-maliges Auszieben mit dem halben Gewicht Aether. Der in Aether unlöslich gebliebene Anteil wird am besten aus kochendem Eisessig umkristallisiert.

Er bildet stark lichtbrechende, durchsichtige, glänzende Prismen, ist garnicht in Wasser, wenig in kaltem, sehr schwer in kochendem Alkohol und Aceton, etwas leichter in heißem Benzol und Ligroin, sehr schwer in kaltem, ziemlich leicht in kochendem Eisessig löslich und schmilzt bei 189° . Etwas über den Schmelzpunkt erhitzt, verflüchtigt sich die Substanz fast unzersetzt, indem zugleich der stechende Geruch nach Formaldehyd auftritt. Gegen Alkalien und gegen Säuren ist sie sehr beständig, erst in hoher Temperatur wird sie von den ersten unter Ersatz eines Chloratoms aus jedem CCl_3 angegriffen. Auch bei Einwirkung von nascirendem Wasserstoff wird nur ein Cl durch H ausgetauscht. In heißer essigsaurer Lösung wird sie durch Chromsäure zu Kohlensäure verbrannt.

0.2216 g Shst.: 0.1675 g CO_2 , 0.0398 g H_2O .

0.1984 g Sbst.: 0.4844 g AgCl.

$C_5H_6Cl_6O_4$. Ber. C 20.33, H 1.69, Cl 59.91.

Gef. » 20.61, » 1.99, » 60.4.

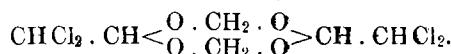
Die Molekulargewichtsbestimmung wurde durch die Siedepunkts erhöhung in Benzollösung mit dem vor Kurzem von W. Lands-

berger beschriebenen¹⁾), sehr bequemen Apparat ausgeführt. Es wurden kleine, in $\frac{1}{2}^{\circ}$ getheilte Thermometer benutzt, obwohl bei den untersuchten Substanzen eine Differenz von etwa 0.01° einen Fehler von etwa 15 Einheiten bewirkt.

0.5221 g in 15.52 g Benzol gelöst bewirkten eine Siedepunktserhöhung von 0.26° .

0.4104 g in 19.4 g Benzol gelöst bewirkten eine Erhöhung von 0.187°
Molekulargew. Ber. 355. Gef. 341, 328.

Tetrachlordinmethyldetroxan,



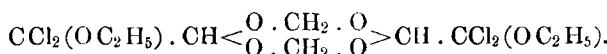
Wird die vorhergehend beschriebene Verbindung in warmem Alkohol vertheilt und Natrium hinzugesetzt, so findet von Anfang an eine heftige Wasserstoffentwickelung statt, aber erst nach längerer Einwirkungsdauer zeigt eine Probe nach Zusatz von Wasser etwas stärkere Chlorreaction, während der grösste Theil der Substanz unverändert geblieben ist. Es wurde deshalb die Verbindung in kochendem Eisessig gelöst und Zinkstaub hinzugefügt. Auch hier findet von Anfang an starke Wasserstoffentwickelung statt. Es wurden auf ein Theil der Substanz etwa 2 Theile Zink angewendet. Dann wurde heiß filtrirt und zum Filtrat das gleiche Volumen heißen Wassers hinzugefügt. Beim Erkalten scheiden sich weisse feine Nadeln aus, die unlöslich in Wasser, leicht löslich, namentlich in der Wärme, in den anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln sind und bei 87° schmelzen.

0.2596 g Sbst.: 0.2422 g CO₂, 0.0702 g H₂O.

0.1797 g Sbst.: 0.3628 g AgCl.

C₆H₈Cl₄O₄. Ber. C 25.17, H 2.80, Cl 49.65.
Gef. » 25.79, » 3.03, » 49.91.

Dioxäthyltetrachlordinmethyldetroxan,



Wird das Hexachlordinmethyldetroxan mit starkem Natriumalkoholat (auf 1 Molekül der Chlorverbindung ca. 3—4 Atome Natrium in der 15-fachen Menge Alkohol gelöst) in geschlossenem Rohr unter häufigem Schütteln 10 Stunden lang auf 100° erhitzt, so findet man nach dem Erkalten eine fast nur aus Kochsalz bestehende Ausscheidung. Die stark alkalisch-alkoholische Lösung wurde mit etwas Wasser versetzt, durch die Lösung Kohlensäure geleitet, die Masse durch Abdampfen von Alkohol befreit und der Rückstand mit Wasser gewaschen. Der ungelöst gebliebene Theil wurde aus Alkohol umkristallisiert. Er

¹⁾ Diese Berichte 31, 458.

bildet in kaltem Alkohol schwer lösliche, kurze, dicke, stark glänzende, zu Krusten vereinigte Prismen, die bei 114° schmelzen.

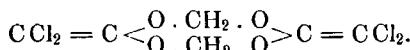
0.2229 g Sbst.: 0.2627 g CO₂, 0.0903 g H₂O.

0.2237 g Sbst.: 0.3481 g Ag Cl.

C₁₀H₁₆Cl₄O₆. Ber. C 32.09, H 4.28, Cl 37.97.
Gef. » 32.14, » 4.55, » 38.49.

In der Mutterlauge befindet sich in kleiner Menge das Tetrachlor-dimethentetroxan.

Tetrachlordimethentetroxan,



Wendet man statt des Natriumalkoholats alkoholische Kalilauge an und erhitzt unter Schütteln 10 Stunden lang auf 100°, so erhält man, neben der vorhergehenden Verbindung, das Tetrachlordimethentetroxan. Besser jedoch ist es, dieses Letztere in folgender Weise herzustellen. Man erhitzt 3 Theile Hexachlordimethyltetroxan, 2 Theile in kleine Stücke zerschlagenes festes Kaliumhydroxyd und 10—15 Theile Anilin am aufsteigenden Kühler vorsichtig, bis eben Reaction eintritt. Es findet, wenn die Temperatur auf etwa 150—160° gestiegen ist, lebhaftes Kochen statt, nach dessen Beendigung man noch 5—10 Minuten erhitzt. Nach dem Erkalten versetzt man die Masse mit Wasser, säuert mit Salzsäure stark an und krystallisiert den ungelöst bleibenden Theil wiederholt aus Alkohol und Petroleumäther um.

Die Substanz bildet lange, farblose Nadeln oder dicke Prismen, ist schwer in der Kälte, leicht in der Hitze in Alkohol, Holzgeist, Petroleumäther etc. löslich und schmilzt bei 106°.

0.3687 g Sbst.: 0.3460 g CO₂, 0.0428 g H₂O.

C₆H₄Cl₄O₄. Ber. C 25.53, H 1.42.

Gef. » 25.59, » 1.29.

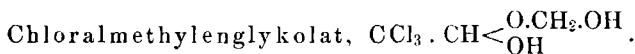
Wird jedoch statt der angegebenen Gewichtsmengen Hexachlor-dimethyltetroxan und Kali, d. h. 1 Mol. C₆H₄Cl₄O₄ zu 2 Mol. KHO, auf 1 Theil der Chlorverbindung 2 Theile Kaliumhydroxyd genommen, im Uebrigen wie oben beschrieben verfahren, so ist, sobald die Temperatur hoch genug gestiegen ist, die Reaction noch lebhafter, der Geruch nach Isonitrit stärker, aber beim starken Ansäuern löst sich, abgesehen von etwas dunklem Harz, Alles auf. Setzt man zu der filtrirten Lösung, am besten in der Wärme, vorsichtig Ammoniak, bis die Reaction nur noch schwach sauer ist, so krystallisiert langsam in kleinen Warzen oder auch in dicken Nadeln eine Substanz heraus, die schwer löslich in kaltem Wasser und Weingeist, leichter in den kochenden Flüssigkeiten ist und bei 174—175° unter Aufschäumen schmilzt. Die Verbindung erwies sich durch die Analyse und durch ihr Verhalten als oxalsaures Anilin.

0.1905 g Subst.: 0.4208 g CO₂, 0.1058 g H₂O.
0.1753 g Subst.: 15.0 ccm N (15°, 763 mm Bar.).

C₁₄H₁₆N₂O₄. Ber. C 60.87, H 5.80, N 10.15.
Gef. » 60.24, » 6.17, » 10.06.

Wird die Substanz im Kölbchen zum Schmelzen erhitzt, so spaltet sich Wasser ab, das geschmolzene Zersetzungspunkt erstarrt sehr bald und zeigt sich nun als fast unlöslich in Alkohol, unlöslich in Äther, sehr wenig löslich in heissem Benzol, schwer löslich in heissem Xylol, aus welchem es umkristallisiert wurde und bei 245—246° schmolz. Das ist aber der Schmelzpunkt des Oxanilids.

Dasselbe oxalsäure Anilin erhält man, wenn man das Tetrachlordinmethentetroxan, C₆H₄Cl₄O₄, mit dem gleichen Gewicht festem Kali und 4 Theilen Anilin zum Kochen erhitzt.

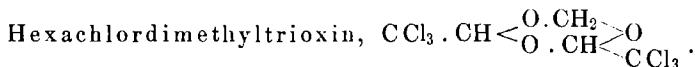


Erhitzt man Hexachlordinmethyltetroxan mit alkoholischem Ammoniak auf 200° (bei 160—180° bleibt der grösste Theil der Chlorverbindung unverändert), so scheidet sich beim Erkalten der braun gewordenen Flüssigkeit in dicken Prismen ein Körper aus, der bei 130° schmilzt und von dem auf Zusatz von Wasser noch mehr aussfällt. Die Flüssigkeit riecht nach Pyridinbasen. Da der feste Körper durch Umkristallisiren nicht farblos zu erhalten war, wurde er im Wasserdampfstrom überdestillirt, wobei er nur langsam überging, während ein Theil als dunkles Harz zurückblieb. Der überdestillirte Theil bildet feine, weisse Nadeln, die nicht in Wasser, leicht in heissem Weingeist sich lösen, bei etwa 95° erweichen, langsam bis 120° schmelzen und obige Zusammensetzung besitzen.

0.2292 g Subst.: 0.1542 g CO₂, 0.0546 g H₂O.

0.1650 g Subst.: 0.3699 g AgCl.

C₃H₅Cl₃O₃. Ber. C 18.46, H 2.56, Cl 54.48.
Gef. » 18.35, » 2.64, » 55.46.



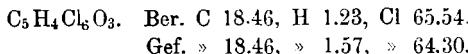
Wie oben erwähnt, entsteht diese Verbindung in kleinerer Menge bei der Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf eine Lösung von Chloralhydrat in Formaldehyd und befindet sich in dem ätherischen Auszug des Rohproducts. Man verdampft die ätherische Lösung und kristallisiert den Rückstand aus Alkohol um.

Er bildet durchsichtige, dicke, farblose, rhombische Platten, ist ziemlich schwer in kaltem Alkohol, leichter in kaltem Aceton, leicht

in heissem Alkohol, ziemlich leicht in Ligroïn, sehr leicht in Aether und Benzol löslich und schmilzt bei 129°.

0.1948 g Sbst.: 0.1318 g CO₂, 0.0276 g H₂O.

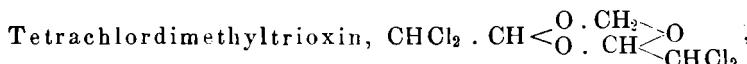
0.1085 g Sbst.: 0.282 g AgCl.



0.4191 g brachten in 14.15 g Benzol eine Siedepunktserhöhung von 0.28° hervor.

Mol.-Gew. Ber. 325. Gef. 282.

Wird die Substanz in 6 Th. heissem Eisessig gelöst, zu der Lösung 1½ Th. Zinkstaub in kleinen Antheilen hinzugefügt und nach Beendigung der Reaction und nach Zusatz von etwas Wasser die Flüssigkeit heiss filtrirt, so scheidet sich beim Erkalten allmählich in langen, dünnen und breiten, glänzenden Nadeln das



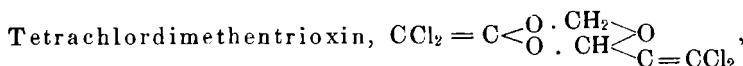
aus, welches, ausser in Wasser, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich ist, bei 67—68° schmilzt und im Exsiccator unter Verbreitung eines höchst stechenden Geruches (CH₂O) langsam verdunstet. Es zersetzt sich also anscheinend in seine beiden Bestandtheile CHCl₂ · CHO und CH₂O.

0.2556 g Sbst.: 0.2204 g CO₂, 0.0668 g H₂O.

C₅H₆Cl₄O₃. Ber. C 23.44, H 2.34.

Gef. » 23.52, » 2.90.

Löst man das Hexachlordinmethyloxin in heissem Alkohol, fügt höchst concentrirte Kalilauge (ca. 3—4 Mol.) hinzu und kocht die klare Lösung, so scheidet sich bald Chlorkalium aus. Nach 10—15 Minuten langem Kochen lässt man erkalten. Dabei scheidet sich in laugen gezackten Blättern das



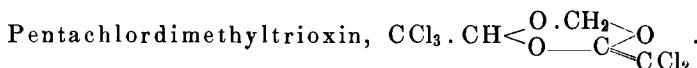
aus, welches in Weingeist, Aceton, Benzol etc. namentlich in der Wärme leicht löslich ist und bei 75—79° schmilzt. Mit Wasserdämpfen ist es ziemlich leicht flüchtig. Beim Aufbewahren zersetzt es sich innerhalb einiger Monate, indem es zerfliesst, beim Oeffnen des Gefäßes raucht und intensiv nach Phosgen riecht. Macht man die stark sauer gewordene Flüssigkeit alkalisch, so erstarrt ein Theil wieder zu sternförmigen Prismen.

0.2628 g Sbst.: 0.2257 g CO₂, 0.0285 g H₂O.

C₅H₂Cl₄O₃. Ber. C 23.81, H 0.79.

Gef. » 23.42, » 1.2.

Erhitzt man Hexachlordinmethyloxin mit alkoholischem Ammoniak 10—12 Stunden auf 150—160° (bei weniger hoher Temperatur findet kaum Einwirkung statt), so erhält man, indem nur ein Molekül Salzsäure abgespalten wird, das



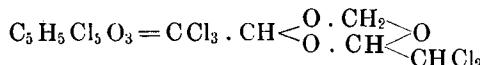
Das stark nach Pyridinbasen riechende Reactionsproduct wurde, da es dunkelbraun gefärbt war, im Wasserdampfstrom überdestillirt, wobei die erwähnte Verbindung in farblosen Blättchen und breiten Nadeln leicht überging. Sie ist unlöslich in Wasser, in den anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich und schmilzt bei 67—69°. Sie ist nicht in völlig reinem Zustande erhalten worden, sondern enthielt noch geringe Mengen unveränderten Ausgangsmaterials.

0.1500 g Sbst.: 0.1099 g CO₂, 0.0281 g H₂O.

0.1298 g Sbst.: 0.3271 g AgCl.

C₅H₃Cl₅O₃. Ber. C 20.79, H 1.04, Cl 61.53.
Gef. » 19.98, » 2.08, » 62.34.

Es ist jedoch auch möglich, wenn auch nicht recht wahrscheinlich, dass gleichzeitig eine Reduction stattgefunden hat und die Verbindung



zusammengesetzt ist. Sie würde dann enthalten:

C 20.65, H 1.72, Cl 61.10 pCt.

Der oben erwähnte harzige Körper ist seinem Chlorgehalt nach C₅H₆Cl₆O₄ zusammengesetzt, würde also Dichloralmethylen-glykolat, CCl₃CH < $\begin{matrix} \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{OH} \quad \text{HO} \end{matrix}$ CH · CCl₃, sein:

0.5919 g Sbst.: 1.4829 g AgCl.

C₅H₆Cl₆O₄. Ber. Cl 62.10. Gef. 61.98.

Doch muss es bei den physikalischen Eigenschaften des Körpers dargetestet bleiben, ob er tatsächlich die angesprochene Verbindung ist. Durch concentrirte Schwefelsäure wird er auch beim Erwärmen nicht verändert, also nicht in das bei 130° schmelzende Trioxin übergeführt, durch Kochen mit Kalilauge und etwas Alkohol wird er in Oxalsäure und Glykolsäure zerlegt.

Es ist auffallend, dass das oben erwähnte Chloralmethylenglykolat, ebenso der hier erwähnte Körper, falls er Dichloralmethylenglykolat sein sollte, ganz andere Eigenschaften besitzen wie Chloralalkoholat, namentlich den Zerfall in Chloroform nicht zeigen. Jedoch scheint bei den Chloralalkoholaten der Zersetzung durch Alkali die Zersetzung

durch Wasser in Alkohol und Chloralhydrat voranzugehen und das letztere erst in Chloroform und Ameisensäure zu zerfallen, während bei den bier beschriebenen Körpern zunächst HCl abgespalten wird.

Schlussbemerkungen.

Aus den vorstehend mitgetheilten Thatsachen ist zu entnehmen, dass aus Chloral und Formaldehyd nicht die einfache Verbindung $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH} < \text{O} > \text{CH}_2 = \text{C}_3\text{H}_3\text{Cl}_3\text{O}_2$, sondern die bimolekulare, $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6\text{O}_4$, entsteht. Es scheint überhaupt, als ob durch Sauerstoff zusammengehaltene Ringe mit weniger als fünf Gliedern wenig existenzfähig sind. Weder Oxalsäure noch Malonsäure vermögen Anhydride zu bilden, die Möglichkeit der Anhydridbildung beginnt bei der Bernsteinäure, welche einen fünfgliedrigen Ring schliessen lässt. Die Lactonbildung beginnt bei den γ - und d -Oxysäuren, wobei fünf- und sechsgliedrige Ringe entstehen. Bei der Glykolsäure ist das sogenannte Glykolid nicht $\overset{\text{CH}_2}{\text{CO}} > \text{O}$, sondern $\overset{\text{CH}_2}{\text{CO}} \cdot \text{O} \cdot \text{CO}$ mit sechsgliedrigem $\overset{\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{CO}}{\text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3}$ Ring, ebenso wie das Lactid ist. Ob das Aethylenoxyd und das Propylenoxyd die ihnen zugeschriebenen Constitutionen $\overset{\text{CH}_2}{\text{CH}_2} > \text{O}$ und $\overset{\text{CH}_3 \cdot \text{CH}}{\text{CH}_2} > \text{O}$ besitzen, ist mit Sicherheit nicht erwiesen. Es ist nicht unmöglich, dass sie ungesättigte Alkohole sind, $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{OH}$ (Vinylalkohol) und $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{OH}$. Aber auch wenn in ihnen ringförmige Bindung angenommen werden muss, ist die molekulare Spannung, die Leichtigkeit, mit welcher der Ring sich öffnet, grösser als bei Trimethylen, da das Aethylenoxyd sogar Metallsalze zersetzt, um Glykolacylhydine zu bilden. (Das Trimethylenoxyd ist zu wenig bekannt, um als Beispiel verwendet werden zu können.)

Dreigliedrige Ringe, in welchen zwei Glieder aus Sauerstoff bestehen, sind nicht bekannt, ebenso wenig viergliedrige Ringe dieser Art. Ob dreigliedrige Ringe, in welchen ausser Kohlenstoff Sauerstoff und Stickstoff sich befinden, existenzfähig sind, ist mit Sicherheit nicht bekannt, obwohl man den β -Aldoximäthern die Constitution $\text{R}_2\text{C} \begin{array}{c} \text{NR} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array}$ zuschreibt. Dagegen scheinen viergliedrige Ringe mit Sauerstoff und Stickstoff als Bindeglieder leichter zu entstehen und beständiger zu sein, wie die Betaïne zeigen, deren Constitution $\overset{\text{R}_2\text{C} \cdot \text{CR}_2}{\text{O} \cdot \text{NR}_3}$ sein muss, falls sie monomolekular sind. Daraus ist zu schliessen, dass die Valenzrichtungen beim Sauerstoff einen Winkel mit einander bilden, welcher

nahezu gleich demjenigen ist, welcher für die Valenzrichtungen beim Kohlenstoff und Stickstoff anzunehmen ist. Denn fünf-, sechs- (und mehr-) gliedrige Ringe mit einem oder mit mehreren Sauerstoffatomen als Bindegliedern bilden sich bekanntlich äusserst leicht (Anhydride, Lactone u. s. w.) Es ist deshalb in hohem Maasse wahrscheinlich, dass bei allen mehrwerthigen Elementen, soweit deren Fähigkeit zur Ringschliessung bekannt ist, die Valenzen unter nahezu gleichen Richtungen sich äussern, obwohl es schwierig ist einzusehen, weshalb die zwei Valenzen des Sauerstoffs ähnlich sich richten müssen, wie die drei Valenzen des Stickstoffs oder die vier des Kohlenstoffs.

326. Erich Harnack: Ueber das Verhalten des Schwefels im aschefreien Albumin verglichen mit dem in den Halogeneiweisskörpern.

[Aus dem pharmakolog. Institut zu Halle a. d. S.]

(Eingegangen am 21. Juli.)

Das von mir durch Versetzen reinen Kupferalbumins mit kalter starker Natronlauge, Fällen des Gemisches durch Uebersäuern mit Salzsäure, Auswaschen und Dialysiren hergestellte aschefreie Albumin¹⁾, das später auch von Werigo²⁾, Stohmann³⁾ und Bülow⁴⁾ eingehender untersucht worden ist, hat den vollen Schwefelgehalt des ursprünglichen Eieralbumins bewahrt. Nach genauen Schwefelbestimmungen, die ich selbst⁵⁾ ausgeführt, ergab sich im Mittel ein Gehalt von 1.91 pCt. Schwefel, während Stohmann in ebenfalls sehr sorgfältigen Bestimmungen zu der Mittelzahl von 1.89 pCt. Schwefel gelangte. Sein Präparat war genau nach meinem Verfahren von Grübner hergestellt und erwies sich als völlig aschefrei, während das ursprüngliche Eieralbumin über 6 pCt. Asche enthielt. Es kann somit nicht die Rede davon sein, dass bei der Herstellung des aschefreien Albumins aus dem Eiereiweiss sich ein Theil des in letzterem enthaltenen Schwefels abgespalten hat, wie es bei Ueberführung des Albumins in Acidalbumin resp. Alkalialbuminat wohl ausnahmslos geschieht. Obgleich nun das aschefreie Albumin einen so hohen Schwefelgehalt besitzt und keinen Schwefel verloren haben

¹⁾ Vgl. Harnack, diese Berichte **22** (1889), 3046; **23** (1890), 3745; **25** (1892), 204.

²⁾ Werigo, Pflüger's Archiv Bd. **48**, 127.

³⁾ Stohmann und Langbein, Journ. f. prakt. Chemie, N. F. Bd. **44** (1891), 336.

⁴⁾ Bülow, Pflüger's Archiv Bd. **58**, 207.

⁵⁾ Vgl. Harnack, diese Berichte **23** (1890), 40.