Zur Kenntniss der gechlorten Acetale und über einige ihrer Abkömmlinge.

Von

Dr. O. Krey.

I. Ueber die Chlorsubstitutionsproducte des Acetals.

Das Acetal $CH_3\ CH \begin{matrix} OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{matrix}$, zuerst von Döbereiner beobachtet, später von Liebig untersucht und von Stas zuerst rein dargestellt, bildet sich aus dem Aethylalkohol durch Oxydationsmittel unter allen Verhältnissen, wo Aldehyd auftritt, wie die Versuche von Geuther und Alsberg[1]) beweisen. So bildet es sich auch bei der Einwirkung des Chlors mit Alkohol. Da es in Wasser und verdünntem Alkohol löslich ist, so verändert sich die Flüssigkeit äusserlich nicht und die bei weiterer Einwirkung von Chlor auf dieselbe auftretende Trübung verdankt ihr Entstehen der Bildung von Chlorsubstitutionsproducten des Acetals. Auch hier geht jedenfalls der Bildung von Acetal die von Aldehyd voraus.

$$C_2H_5OH + 2Cl = CH_3 . CHO + 2HCl.$$

$$C_2H_3CHO + 2C_2H_5OH = CH_3 . CH \begin{matrix} OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{matrix} + OH_2$$

Die Chlorsubstitutionsproducte des Acetals:

Monochloracetal $CH_2ClCH(OC_2H_5)^2$
Dichloracetal $CHCl_2CH(OC_2H_5)^2$
Trichloracetal $CCl_3\ CH(OC_2H_5)^2$

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 126, p. 64.

wurden meist zuerst von Lieben dargestellt, der durch ihre Bildung besonders die des Tristubstitutionsproductes die Entstehung des Chlorals als Endproduct der Einwirkung von Chlor auf Alkohol zu erklären versuchte.

Lieben (compt. rend. 44, 1345) bediente sich bei seinen Versuchen des 80% Alkohols, nur zur Darstellung des Monochloracetals empfiehlt er „verdünnten Alkohol, dessen Temperatur man steigen lässt.“ Ich habe Chlor einwirken lassen auf 50% und 75% Alkohol, sowohl bei Ausschluss des Sonnenlichtes und gekühlter Flüssigkeit, als auch beim Steigenlassen ihrer Temperatur und unter Einwirkung der Sonnenstrahlen. Nie habe ich selbst bei Anwendung verschiedener Mengen Chlor eine Mehrbildung des einen oder anderen Productes beobachten können. Sie bilden sich stets alle drei nebeneinander. Die anfängliche Wirkung des Chlors ist eine oxydirende. Die Temperatur steigt bedeutend (ein zu Beginn der Operation eingesenktes Thermometer zeigte eine Temperaturerhöhung von 46° an), der Geruch nach Aldehyd und Acetal tritt auf. Später wird die Flüssigkeit unter beträchtlicher Volum- und Gewichtszunahme dick, stark rauchend und beginnt sich endlich zu trüben. Man beendet das Einleiten von Chlor, vermischt die Flüssigkeit mit der drei bis vierfachen Menge Wasser, wäscht das sich abscheidende dicke Oel mit viel Wasser, um die Salzsäure zu entfernen, und trennt endlich, nach dem Entwässern mit Chlorcalcium die drei gechlorten Acetale sowohl von einander, als von den entstandenen Nebenproducten durch fractionirte Destillation. Die Rectification ist schwierig und muss sehr oft wiederholt werden. Die Ausbeute ist eine sehr geringe. Da die anfängliche Wirkung des Chlors eine oxydirende ist, so glaubte ich zu einer besseren Methode zu gelangen, wenn ich Chlor auf Alkohol einwirken liess, der jene Oxydationsproducte schon fertig gebildet enthielt. Mindestens musste dabei an Chlor gespart werden. Zwei Theile abs. Alkohol und zwei Theile Wasser gmischt mit drei Theilen Schwefelsäure wurden mit drei Theilen Braunstein behandelt, $^2/_3$ der Flüssigkeit abdestillirt und der Einwirkung des Chlors, unter denselben Bedingungen wie früher der 50% und 75% Alkohol unterworfen. Aus den vergleichsweise zusammengestellten Ergebnissen der Versuche resultirt:

Die grösste Ausbeute (ca. $^1/_3$ des Volumens der angewandten Flüssigkeit von Alkohol und Wasser) erhält man, wenn man in die durch Behandeln mit Schwefelsäure u. Braunstein erhaltene,

gut gekühlte Flüssigkeit Chlor einleitet bis zur beginnenden Trübung, unter Ausschluss des Sonnenlichtes mit Ausnahme der letzen 2 oder 3 Chlormischungen (jede 200 Gr. Kochsalz enthaltend). Man kann auf je 100 Gr. Flüssigkeit das Chlor von 200 Gramm Kochsalz rechnen. Die Steigerung der Temperatur bei der Einwirkung von Chlor auf oxydirten Alkohol ist bei Weitem nicht so beträchtlich, als die bei dem Operiren mit 50% u. 75% Alkohol beobachtete, ein Zeichen, dass dieselbe lediglich durch die anfängliche Oxydation bewirkt wird.

Eine bei diesen Versuchen auftretende Erscheinung scheint mir ferner noch erwähnenswerth. Wirkt Chlor im Ueberschuss, sowohl auf wässrigen, als auch auf oxydirten Alkohol, so tritt bei beiden Flüssigkeiten eine chromgrüne Färbung ein. In der Wasser-Alkoholmischung löst sich das überschüssige Chlor mit seiner charakteristischen gelbgrünen Farbe. Eine aus der Flüssigkeit herausgenommene Probe mit Wasser versetzt, scheidet (ich setze voraus, die Bildung der gechlorten Acetale habe schon begonnen) die entstandenen Producte als gelb-grünes Oel ab. Im oxydirten Alkohol erzeugt überschüssiges Chlor eine dunkelgrasgrüne oder chromgrüne Färbung. Eine herausgenommene Probe scheidet mit Wasser versetzt ein farbloses Oel ab, unter Auftreten heftigen Chlorgeruches. Beide Arten der Färbung verschwinden übrigens (die dunkele des oxydirten Alkohols allerdings beträchtlich langsamer, sie hält sich in der Kälte, bei Ausschluss des Lichtes, 15—18 Stunden,) unter Einfluss des Lichtes und bei mangelnder Zuströmung weiterer Mengen Chlor. Ueber die Ursache jener dunkelgrünen Färbung habe ich nur Vermuthungen. Durch Kälte war sie nicht fest abzuscheiden. Vielleicht wird sie durch eine den Chlorhydrat analoge lockere Verbindung des Chlors mit Alkohol oder Aldehyd erzeugt. Nachdem die Producte mit Wasser abgeschieden, die überschüssige Salzsäure mit viel Wasser entfernt und das Oel mit Chlorcalcium entwässert worden ist, zerfällt die Masse bei der Rectification in folgende Parthien:

Vor	100°	Siedendes	viel
„	100—145	Uebergehendes	wenig
„	145—165	„	wenig (Monochloracetal)
„	165—178	„	wenig
„	178—181	„	Hauptmenge: Dichloracetal.

Die früh (bis 165°) siedenden Producte sind zum grössten Theil in viel Wasser löslich. Sie bestehen hauptsächlich aus

Essigäther (nachgewiesen durch Siedepunkt und Verhalten gegen Ferrichlorid), möglicherweise auch wenig gechlorten Essigäthern, sehr wenig Aethylenchlorid, sehr wenig gechlorten Aethylchloriden (die von 100—145° übergehende Parthien). Die Lieben'schen Angaben über Mono- und Dichloracetal (er beschreibt sie als farblose, angenehm riechende Flüssigkeiten mit Siedepunkten von 154—159° u. 180°) fand ich bestätigt. Die Paternó'schen Angaben (compt. rend. 67, 765) über das Trichloracetal dagegen bedürfen einer Correctur. Ich behandelte die bei der Rectification über 185° unter theilweiser Bräunung und Zersetzung übergehenden Producte mit Aether und reinigte das ausgezogene Trichloracetal durch einfaches aber wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether u. Alkohol. Ich erhielt es in grossen weissen, unter dem Mikroskop monokline Structur zeigenden Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 83° (uncorr.). Die Krystalle wurden, um sie vom anhängenden Lösungsmittel zu befreien, so lange über Schwefelsäure getrocknet, bis der Schmelzpunkt constant blieb. Paternó giebt den Schmelzpunkt seines (jedenfalls nicht absolut trocknen) Trichloracetals zu 72°, den Siedepunkt zu 230° und in einer neuern Arbeit zu 204° an, welch letzterer mir allerdings viel wahrscheinlicher dünkt, da die Zersetzung dieser Producte schon bei ca. 190° beginnt.

II. Ueber die Chlorsubstitutionsproducte des Aldehyds.

Paternó erhielt durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf Trichloracetal Trichloraldehyd (Chloral) und auf Dichloracetal Dichloraldehyd. Nach seiner Vorschrift wird Dichloracetal mit der ca. 5fachen Menge Schwefelsäure im Oelbade auf 150° erhitzt und das übergegangene Dichloraldehyd retificirt. Die Ausbeute ist gering ca. $^1/_3$ der berechneten, $^1/_5$ der angewandten Dichloracetalmenge. Der Process verläuft nach der Formel:

$$CHCl_2\,CH\,\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix} + 2SO_2\,\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} = CHCl_2\,CHO + 2SO_2\,\begin{matrix}OC_2H_5\\OH\end{matrix} + OH^2$$

Ich rectificirte das Product zur Reinigung über Phosphorsäureanhydrid. Schliesst man Dichloracetal mit Salzsäure in ein Rohr ein, so erfolgt Zersetzung nach der Formel:

$$CHCl_2\,CH\,\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix} + 2HCl = CHCl_2\,COH + 2C_2H_5Cl + OH_2$$

Ich nahm auf 1 Theil Dichloracetal ca. 4 Volumen Salzsäure vom spec. Gew. 1,19, erhitzte das Gemenge im geschlossenen Rohr im Oelbade mehrere Stunden auf 150°, liess erkalten und verband die Spitze des Rohres durch einen Kautschukschlauch mit einer Glasröhre, die bis auf den Boden eines in Wasser von 0° stehenden Cylinders tauchte. Hierauf wurde das Rohr mit den Zersetzungsproducten in ein Wasserbad von 20° gestellt, die im Schlauch befindliche Spitze mit einer Zange abgedrückt, das überdestillirende Aethylchlorid im Cylinder condensirt. Sobald alles Chloräthyl übergegangen ist, wird die Flüssigkeit in einem Kölbchen am umgekehrten Kühler erhitzt, um die überschüssige Salzsäure zu verjagen. Dieselbe wurde in eine gewogene Menge destillirtes Wasser geleitet und aus deren Gewichtszunahme die Menge der unzersetzten Salzsäure, desgl. die zur Zersetzung überhaupt nöthige Menge Salzsäure berechnet. Dieser Versuch ergab, dass zur Zersetzung des Dichloracetals nach obiger Formel nur das anderthalbfache Volumen Salzsäure vom spec. Gew. 1,19 nothwendig ist. Das von mir dargestellte Dichloraldehyd besass alle Eigenschaften des von Paternó dargestellten mit Ausnahme der von diesem behaupteten Leichtbeweglichkeit. Mein Dichloraldehyd war zähflüssig und dick. Es verwandelt sich auch in zugeschmolzenen Röhren (Paternó meint, es geschähe nur in mit Stopsen verschlossenen Gefässen und merkwürdigerweise nicht auch auf die Weise, wie ich es beobachtet) zu einer weissen, krystallinischen Masse, aus der es durch Erhitzen regenerirt wird. Durch Einwirken von Schwefelsäure auf Monochloracetal erhielt ich die analoge Monochlorverbindung des Aldehydes, leider aus dem wenigen Material und wenig, um damit weiter arbeiten zu können, die Ausbeute an Monochloracetal ist immer nur eine sehr geringe.

Dichloraldehyd und Phosphorchlorid.

Paternó hat zwei Arbeiten über diesen Gegenstand veröffentlicht. (Ztschrift. f. Chem. N. F. V. 374. u. VI. 385.) Er hoffte durch Substitution von zwei Chloratomen an die Stelle des Sauerstoffs im Dichloraldehyd zu dem Chlorid $CHCl_2—CHCl_2$ zu gelangen. In seiner ersten Arbeit hatte er nicht die gewünschten Resultate, er erhielt vielmehr ein Product, das bei 160° zu sieden begann, dessen Hauptmasse jedoch bei 250° destillirte und das

die Zusammensetzung $C_4H_4Cl_6O$ ($= C_2H_2Cl_2O + C_2H_2Cl_4$) hatte.[1]) Ich habe auf durch Rectificiren über Phosphorsäureanhydrid gereinigtes Dichloraldehyd Phosphorchlorid einwirken lassen. Dasselbe wurde in berechneter Menge in ein am umgekehrten Kühler befindliches Kölbchen gefüllt und Dichloraldehyd zutröpfeln gelassen, darauf erwärmt. Nachdem die Einwirkung beendigt, wurde das Product mit Wasser behandelt, hierauf mit Calciumchlorid entwässert und rectificirt. Ich erhielt sehr geringe Mengen Niedrigsiedendes, die Hauptmenge ging bei 145—146° (Paternó giebt 147° an) über, eine sehr geringe Menge unter Bräunung und Zersetzung bei hoher Temperatur, wahrscheinlich das von Paternó in seiner ersten Arbeit erhaltene hochsiedende Product. Die Hauptmenge ist jedenfalls dasselbe Product, was Paternó erhielt und welches Städel (Ztschrft. f. Chemie N. F. VII. 514) trotz der entschiedenen Abkunft vom Acetal für Dichloräthylenchlorid gehalten hat. Auch auf die geringe Menge Monochloraldehyd habe ich Phosphorchlorid einwirken lassen, ohne jedoch das entstehende Product näher untersuchen zu können, da die Menge desselben sehr gering war. Sein Siedepunkt scheint um 115° zu liegen.

Dichloracetal und Phosphorchlorid.

Um direct, ohne vorherige Darstellung des Dichloraldehyds, vom Dichloracetal aus zu dem Chlorid $CHCl_2—CHCl_2$ zu gelangen, habe ich auf Dichloracetal Phosphorchlorid einwirken lassen. Durch Substitution der Aethoxylgruppen, durch Chlor hätte nach der Gleichung:

$$CHCl^2.CH\begin{matrix}O.C^2H^5\\OC^2H^5\end{matrix} + 2PCl^5 = CHCl^2.CHCl^2 + POCl^3 + 2C^2H^5Cl$$

der Process verlaufen können. Doch gelang es mir nur ein

---

[1]) Diese Verbindung ist offenbar eine dem intermediären Aldehyd-Aethylchlorid von Wurtz und Frapolli analoge intermediäre Verbindung, nämlich: Dichloraldehyd-Trichloräthylchlorid:

$$C\begin{matrix}CH^3\\O.C^2H^5\\Cl\\H\end{matrix}\ ;\quad C\begin{matrix}CHCl^2\\O:C^2H^2Cl^3\\Cl\\H\end{matrix}\ .$$

und zwar hat der Rest $C^2H^2Cl^3$ die Constitution: $C\begin{matrix}CH^2C\\HCl\end{matrix}$, da er aus Dichloraldehyd entstanden ist. A. Geuther.

Chlor an Stelle der Aethoxylgruppe zu substituiren. Die Gleichung:

$$CHCl_2.CH\begin{matrix}OC^2H^5\\OC^2H^5\end{matrix} + PCl_5 = CHCl_2.CH\begin{matrix}OC^2H^5\\Cl\end{matrix} + POCl_3 + C_2H_5Cl$$

entspricht dem Hergang.

In einer kleinen Retorte am umgekehrten Kühler befand sich die zur Zersetzung von 50 Gr. Dichloracetal berechnete Menge Phosphorchlorid etwas in Ueberschuss. Das Dichloracetal (50 Gr.) wurde zutröpfeln gelassen. In der Kälte trat keine Einwirkung ein, wohl jedoch, sogar heftig, in der Wärme unter Entweichen von Chloräthylgas, das durch Abkühlen leicht condensirt werden konnte. Nachdem sämmtliches Phosphorchlorid gelöst und noch eine Zeit lang die flüssige Masse gekocht worden war, wurde erkalten gelassen. Ungefähr 5 Gr. Phosphorchlorid krystallisirten beim Erkalten aus der Lösung. Diese wurde abgegossen, zur Zersetzung gebildeten Phosphoroxychlorides schnell mit Wasser zersetzt, sofort Aether zugegeben, um das abgeschiedene Oel zu lösen, und die erhaltene ätherische Lösung unter fortwährender Erneuerung des Lösungsmittels mit Wasser gewaschen und schliesslich mit Calciumchlorid entwässert, der Aether abdestillirt und das gewonnene Oel (ca. 66% der sich berechnenden Menge) in einem gewogenen Kölbchen über Schwefelsäure getrocknet. Durch wochenlanges Stehen über Schwefelsäure färbt sich das anfangs farblose, im Geruch an Chlorkohlenoxyd erinnernde Oel gelblich und im Halse des Kölbchens zeigten sich feine nadelförmige Krystallbildungen. Als nach verschiedenen Wägungen sein Gewicht ein constantes blieb, wurde es der Analyse unterworfen.

0,206 Gr. Substanz gaben 0,496 Argentichlorid, entsprechend 0,1228 Gr. = 59,61% Chlor.

0,321 Gr. Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,1085 Gr. Wasser, entsprechend 0,012 Gr. = 3,75% Wasserstoff, und 0,3035 Gr. Kohlensäure, entsprechend 0,0828 Gr. = 25,79% Kohlenstoff. Daraus berechnet sich für die Verbindung die wahrscheinliche Formel: $C^4H^7Cl^3O^2$.

	Berechnet	Gefunden
C_4	= 27,04	25,8
H_7	= 3,94	3,7
Cl_3	= 60,00	59,6
O	= 9,02	
	100	

Es hat jedenfalls die Constitution:

$$C\begin{matrix} CHCl_2 \\ Cl \\ OC_2H_5 \\ H \end{matrix}$$

d. h. es ist ein Analogon der Verbindung von Aldehyd u. Chloräthyl, welche Wurtz und Frapolli[1]) aus Aldehyd, Alkohol und Chlorwasserstoffgas dargestellt haben und welche wahrscheinlich auch bei der Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Acetal[2]) entsteht.

Es ist also ein Zwischenglied vom Dichloracetal und dem Chlorid:

$$C\begin{matrix} CHCl_2 \\ Cl \\ Cl \\ H \end{matrix}$$

welches Paternó und ich (s. o.) durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Dichloraldehyd erhalten haben.

Der etwas zu niedrig gefundene Kohlenstoffgehalt rührt jedenfalls daher, dass der der Analyse unterworfene Theil nicht vollkommen rein war, wie es sich auch bei der darauf folgenden Rectification ergab, wobei eine geringe Menge Niedrigsiedendes noch erhalten wurde. Die Hauptmenge destillirte constant zwischen 167° u. 168°.

Jena, Universitätslaboratorium, Juni 1875.

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 108, p. 223.
[2]) Vergl. Beilstein ebend. Bd. 112, p. 240.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Jenaische Zeitschrift für Naturwissenschaft

Jahr/Year: 1875

Band/Volume: NF_3_Supp_II

Autor(en)/Author(s): Krey O.

Artikel/Article: Zur Kenntniss der gechlorten Acetale und über einige ihrer Abkömmlinge. 84-91