

82. A. Pinner: Darstellung von Acetochloral aus Aldehyd.

(Mittheilung LXXIII aus d. Univers.-Laborator. Berlin; vorgetr. v. Verfasser.)

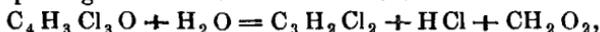
Vor einem Jahre habe ich gemeinschaftlich mit Hrn. Krämer die Produkte der Einwirkung von Chlor auf Aldehyd studirt (d. Ber. III. 383). Wir fanden damals ein neues Chloral, welches zum Crotonaldehyd in derselben Beziehung steht, wie das längst bekannte Acetochloral zum gewöhnlichen Aldehyd. Die Ursache dieser seit Kekulé's schöner Arbeit über Crotonaldehyd nicht mehr auffälligen Erscheinung leiteten wir daher, dass durch die erste Einwirkung des Chlors auf den Aldehyd wasserfreie Salzsäure entstehe, die natürlich auf den unangegriffenen Aldehyd Wasser entziehend, d. h. condensirend wirke und denselben in Crotonaldehyd umwandle, welcher nun seinerseits das Angriffsobject für das Chlor geworden ist. Schon damals sprachen wir die Vermuthung aus, dass, wenn der Monochloraldehyd nicht mehr dieselbe grosse Neigung zur Condensation besitze, sich nothwendig gewöhnliches Chloral, wenn auch in geringer Menge, in dem Rohprodukt vorfinden müsse, da der Monochloraldehyd sich zweifelsohne bis zur Sättigung, d. h. bis zum Chloral chloriren würde. In der demnächst erscheinenden ausführlichen Beschreibung unserer Untersuchung in den Annalen führen wir auch ein Hydrat an, dessen Zusammensetzung auf eine Verbindung von Acetochloral und Crotonchloral schliessen lässt, doch ist uns der Nachweis des Vorhandenseins reinen Acetochlorals unter den Produkten der Reaction damals nicht gelungen.

Allein wenn unsere Schlussfolgerungen richtig waren, so lag der Gedanke nahe, dass bei Eliminirung der entstehenden wasserfreien Salzsäure durch die Einwirkung von Chlor auf Aldehyd sich Acetochloral bilden müsste. Um alle Chlorwasserstoffsäure bei ihrem Entstehen fortzuschaffen, leitete ich einen langsamen Chlorstrom durch wässrigen Aldehyd, zu welchem gestossener Marmor gesetzt worden war, nachdem ich mich durch einen Versuch überzeugt, dass ohne die Gegenwart von Wasser die entstehende Salzsäure den Marmor unangegriffen lasse. Zuerst wurde der Aldehyd durch Eis gekühlt, allein die Reaction war der Verdünnung wegen so schwach, dass die Temperatur bald gesteigert werden konnte, um schliesslich die Einwirkung bei 100° zu Ende zu führen. Es wurde also die Operation genau so ausgeführt, wie zur Darstellung von Crotonchloral.

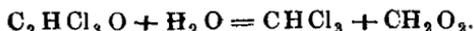
Durch die Gegenwart des Wassers würdè ein grosser Theil des Aldehyds durch das einströmende Chlor oxydirt, die Ausbeute an Chloral war daher nicht bedeutend.

Nachdem der Chlorstrom zwei Tage lang in eine Quantität von 50 Gr. Aldehyd getreten war, war die Operation beendet. Der Kolbeninhalt, welcher aus einer Lösung von Chlorcalcium und Chloral-

hydrat bestand, wurde abdestillirt, um das Chlorcalcium zu entfernen, und schon hier trat die für das Crotonchloralhydrat charakteristische Eigenschaft nicht ein, dass zuerst das feste Hydrat im Kühler in kleinen Blättchen sich absetzt. Das wässerige Destillat wurde mit etwa der vierfachen Menge concentrirter Schwefelsäure versetzt und über der Schwefelsäure abdestillirt. Ich erhielt so etwa 15—20 Gr. eines Destillates, welches alle Eigenschaften des Acetochlorals zeigte. Es siedete von 93—110°, war also noch nicht ganz rein, und um seine Identität mit dem bekannten Acetochloral über jeden Zweifel zu erheben, wurde es durch Natronlauge zersetzt. Das Crotonchloral zersetzt sich durch Alkalien, wie wir nachgewiesen haben (d. Ber. l. c.) nach Abspaltung von Ameisensäure und Salzsäure in Dichlorallylen



während Acetochloral durch Alkalien in Ameisensäure und Chloroform zerfällt:



Das Dichlorallylen siedet bei 78°, hat das Gasvolumgewicht 54.5 (H=1) und enthält 65.14% Cl. Das Chloroform siedet bei 63°, hat das Gasvolumgewicht 59.75 und enthält 82.12% Cl. Die Unterschiede sind also so bedeutend, dass an eine Verwechslung, abgesehen von der Verschiedenheit des jedem einzelnen Körper ganz charakteristischen Geruchs nicht gedacht werden kann. Ich habe den Siedepunkt, die Dampfdichte und den Chlorgehalt bestimmt, und alle drei mit denen des Chloroforms übereinstimmend gefunden. Es ist somit der Beweis geliefert, dass unter geeigneten Bedingungen durch direkte Chlorirung des Aldehyds sich Acetochloral erhalten lässt.

83. A. Pinner: Ueber eine Verbindung von Aldehyd und Sulfaldehyd.

(Mittheilung LXXIV aus dem Univers.-Laborator., vorgef. vom Verfasser.)

Um den Sulfaldehyd $C_2 H_4 S$ darzustellen, leitet man Schwefelwasserstoff in wässerigen Aldehyd. Allmählig beginnt die klare Flüssigkeit sich zu trüben und am Boden des Gefäßes scheidet sich ein wasserhelles Oel ab, das durch Säuren zersetzt wird und den festen Sulfaldehyd liefert, dessen Molekularformel bekanntlich, wie Hofmann vor Kurzem gezeigt hat, $C_6 H_{12} S_3$ ist. Diese Methode der Darstellung des Sulfaldehyds ist von Weidenbusch (Ann. Ch. Pharm. LXVI. 158) angegeben, auch das oben erwähnte Oel näher untersucht worden. Er fand darin 36.4% C, 6.7% H und 56.4% S, woraus er die Zusammensetzung desselben zu $6(C_2 H_4 S) + H_2 S$ berechnete. Es fange bei 180° zu sieden an, zersetze sich bei der Destillation und hinterlasse eine schwarz gefärbte Krystallmasse von Sulfaldehyd. Bei seiner Zersetzung durch Säuren entweiche Schwefelwasserstoff.