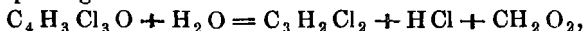
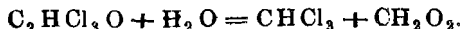


hydrat bestand, wurde abdestillirt, um das Chlorcalcium zu entfernen, und schon hier trat die für das Crotonchloralhydrat charakteristische Eigenschaft nicht ein, dass zuerst das feste Hydrat im Kühler in kleinen Blättchen sich absetzt. Das wässerige Destillat wurde mit etwa der vierfachen Menge concentrirter 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.

Ich habe in letzterer Zeit Gelegenheit gehabt, Sulfaldehyd in grösseren Mengen darzustellen und habe natürlich den von Weidenbusch angegebenen einfachen Weg eingeschlagen. Ich beobachtete dieselben Erscheinungen, allmählig setzte sich am Boden des Gefässes ein schweres Oel ab, das bei Behandlung mit Säuren den gewünschten Sulfaldehyd lieferte. Allein ich habe nie bei diesen Zersetzungen den Geruch nach Schwefelwasserstoff wahrnehmen können und unterzog es daher einer neuen Untersuchung. Schon die erste Schwefelbestimmung lehrte mich, dass ich es mit einem anderen Körper zu thun hatte als mit der Verbindung  $6(C_2H_4S) + H_2S$ , welche Weidenbusch in Händen hatte. Oft ausgeführte Schwefelbestimmungen mit Substanzen verschiedenster Darstellung lieferten dasselbe Resultat. Das von mir erhaltene Oel ist eine Verbindung von Aldehyd und Sulfaldehyd  $C_2H_4O + C_2H_4S$ , welches 46.15% C, 7.69% H, 30.77% S und 15.39% O enthält. Meine S-Bestimmungen schwanken zwischen 30.65% und 31.39%. Den Kohlenstoff habe ich zu niedrig gefunden (44.3%), weil höchst wahrscheinlich ein Theil des Körpers unverbrannt die glühende Röhre passirt.

Dieses Oel wird bei  $-8^\circ$  fest und schmilzt bei  $-2^\circ$ , es beginnt bei  $35^\circ$  unter Zersetzung zu sieden. Anfangs geht reiner Aldehyd über, später nimmt das Destillat den äusserst widerlichen Geruch des Oeles an.

Nun bemühte ich mich, das von Weidenbusch analysirte Oel darzustellen, aber ohne Erfolg. Ein durch eine Quantität von 50 Gr. der Verbindung  $C_2H_4O + C_2H_4S$  vierzehn Tage lang geleiteter, ziemlich rascher Strom  $H_2S$ , bewirkte keine Veränderung (die S-Bestimmung ergab 31.3%), ebenso war ein Strom  $H_2S$  durch den festen Sulfaldehyd geleitet, wirkungslos (Weidenbusch giebt an, dass sich alsdann das Oel  $6(C_2H_4S) + H_2S$  bilde).

Aber auch Versuche, die Verbindung  $C_2H_4O + C_2H_4S$  synthetisch aus den Bestandtheilen difekt zu erhalten, schlugen fehl. Aldehyd und fester Schwefelaldehyd sind bei gewöhnlicher Temperatur ohne Einwirkung und bei  $100^\circ$  digerirt, bleibt der Sulfaldehyd unverändert, während der Aldehyd zum Theil in Crotonaldehyd sich condensirt.

Bei der Zersetzung durch Säuren scheidet sich der feste Sulfaldehyd aus, und der Aldehyd bleibt in Lösung. Leitet man daher durch das stark saure Filtrat abermals  $H_2S$ , so erhält man direkt noch viel festen Schwefelaldehyd. Ebenso erhält man festen Schwefelaldehyd aus Aldehyd und nicht das oben beschriebene Oel, wenn man den Aldehyd stark ansäuert, und alsdann  $H_2S$  einleitet.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass ich von diesem Oele, trotzdem es nicht ohne Zersetzung siedet, Dampfdichtebestimmungen gemacht habe und die Zahlen 61.3 und 59.4 gefunden habe. Bei der Annahme

dass sich das Oel in gewöhnlichen monomolekularen Aldehyd und in festen trimolekularen Sulfaldehyd zerlegt, berechnet sich das Gasvolumengewicht zu 61.2, eine Zahl, die vollständig mit der oben gefundenen übereinstimmt.

#### 84. E. Ador und Victor Meyer: Ueberführung der Brombenzoesäure in Isophtalsäure.

(Vorgetragen von Hrn. V. Meyer.)

Nachdem der Eine von uns vor ungefähr einem Jahre durch Ueberführung der Sulfbenzoesäure in Isophtalsäure für die der Oxybenzoesäure entsprechenden Substitutionsproducte der Benzoesäure (s. g. „Ortho-Reihe“), die 1,3 Stellung nachgewiesen und sich somit für die Salicylreihe die benachbarte Stellung der Seitenketten ergeben hatte, schien es wichtig, diese Ansichten nicht nur auf einen Versuch basirt hinzustellen, da die in der aromatischen Reihe mehrfach beobachteten Umlagerungen der Seitenketten bei der Beurtheilung der Stellungen die äusserste Vorsicht nothwendig erscheinen lassen. Obwohl man es nun an Versuchen nicht fehlen liess, entweder durch Ueberführung eines Gliedes der Salicylreihe in Phtalsäure oder noch eines anderen Gliedes der Oxybenzoesäure in Isophtalsäure, jene Auffassungen zu bestätigen, so blieben doch alle in dieser Richtung angestellten Experimente ohne Resultat. Aus der grossen Anzahl der zu diesem Zwecke unternommenen Versuche wollen wir hier nur erwähnen, dass es nicht gelang, nach der interessanten, von Hofmann zur Umwandlung der aromatischen Monamine in kohlenstoffreichere Säuren angewandten Methode die  $\text{NH}_2$ -Gruppe in der Amidobenzoesäure und ihrem Aether durch  $\text{COOH}$  zu ersetzen; dass die Chlorsalicylsäure weder durch Behandlung ihres Methyläthers mit Kohlensäure und Natrium, noch durch Zusammenschmelzen ihres Kaliumsalzes mit Cyankalium (in letzterem Falle trat völlige Verkohlung ein) in eine Dicarbonsäure übergeführt werden konnte. Auch der Brombenzoesäure-Methyläther\*), welcher nach der Methode

\*) Aetherarten der Brombenzoesäure waren bisher nicht bekannt. Der erwähnte Methyläther, durch Einwirkung von Jodmethyl auf das Silbersalz erhalten, bildet, aus Alkohol krystallisirt, prächtige, harte, durchsichtige Tafeln, die bei  $31^\circ$ — $32^\circ$  schmelzen.

Bei der Verbrennung gaben: 0,1957 Grm. Substanz 0,8210 Grm.  $\text{CO}_2$  und 0,0618 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Berechnet:	Gefunden:
C . . .	44,65	44,71
H . . .	8,25	8,47.

Die Indifferenz des Aethers gegen Natrium rührt jedenfalls davon her, dass in Folge einer beginnenden Einwirkung des Natriums auf die  $\text{COOCH}_3$ -Gruppe, das Metall sich sofort mit einer dünnen Schicht bedeckt, welche dasselbe unwirksam macht. Ein directer Versuch mit Benzoesäureäther bestätigt diese Ansicht. Bringt man Benzoesäureäther in trockenem Benzol mit Natrium zusammen, so umkleidet sich das Metall alsbald mit einer Schicht, welche seine weitere Wirkung aufhebt.