

### 69. G. Wyss: Ueber die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Chloralhydrat.

(Eingegangen am 18. Februar.)

Schon Staedeler gab an, dass Schwefelwasserstoff bei Einwirkung auf eine wässrige Lösung des Chlorals eine in Wasser schwer lösliche krystallinische Verbindung liefert, deren Zusammensetzung er nicht ermittelte. Neuerdings untersuchten E. Paternò und A. Oglialoro <sup>1)</sup> das erhaltene Produkt der Einwirkung von trockenem Schwefelwasserstoff auf Chloral in ätherischer Lösung nach den Angaben von H. Byasson und E. Hagemann <sup>2)</sup> und betrachteten die erhaltene Substanz als aus  $\left. \begin{array}{l} \text{C Cl}^3 \text{ CH OH} \\ \text{C Cl}^3 \text{ CH OH} \end{array} \right\} \text{S}$  bestehend. Ueber die von mir im Verlaufe vorigen Jahres gemachten Untersuchungen kann ich Folgendes mittheilen.

Ich liess auf eine concentrirte wässrige Auflösung von Chloralhydrat Schwefelwasserstoff einwirken bei gewöhnlicher Temperatur; nach 4- bis 5-stündigem Durchleiten erstarrte die Flüssigkeit zu einem weissen Krystallbrei. Die gesammelten Krystalle wurden auf dem Bunsen'schen Saugfilter zuerst mit HCl-haltigem, dann mit reinem Wasser ausgewaschen, zur Entfernung der noch anhängenden Flüssigkeit stark gepresst und endlich über Schwefelsäure im Vacuum vollständig getrocknet. Ich erhielt seidenglänzende Krystallschuppen von mercaptanähnlichem Geruch, in salzsäurehaltigem Wasser weit weniger leicht zersetzbar, als in reinem, in dem sie sich unter Zersetzung lösen. Sie werden in allen Verhältnissen von Alkohol und Aether, sowie von Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff, obgleich weniger leicht, aufgenommen und krystallisiren in schön ausgebildeten rhomboëdrischen Formen heraus; unter Zersetzung schmelzen sie zwischen 127<sup>o</sup> und 128<sup>o</sup>. Ammoniak, sowie Ammoniumcarbonat bewirken in den Auflösungen ein Dunkelrothbraunwerden der Flüssigkeit, aus der sich ein amorpher Niederschlag nach längerem Stehen absetzt.

Diese von Staedeler und J. Walz <sup>3)</sup> schon gemachte Beobachtung führte Ersteren zu der Annahme, einen schwefelhaltigen Körper erhalten zu haben, der dem Thialdin zur Seite steht; Letzterer konnte beim Aufeinanderwirkenlassen von Chloralhydrat und Schwefelammonium eine Verbindung von constanter Zusammensetzung nicht isoliren. Möglich, dass das Produkt rein durch Behandlung der trockenen schwefelhaltigen Substanz mit Ammoniakgas zu erhalten wäre.

In eine wässrige verdünnte Chloralhydratlösung eingeleitet, liefert Schwefelwasserstoff, jedenfalls unter Zersetzung des sich im Anfange bildenden beschriebenen Körpers, eine öltartige Flüssigkeit von wider-

<sup>1)</sup> Gazzett. chim. ital. X, p. 533.

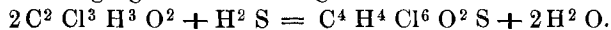
<sup>2)</sup> Diese Berichte V, S. 151.

<sup>3)</sup> Chemical News t. XXV, p. 37.

lichem, durchdringendem Geruch, die mir aus einem Gemenge mehrerer Körper zu bestehen scheint. Die Resultate der Analyse der krystallisirenden Verbindung sind folgende:

	Berechnet.	Gefunden.
C <sup>4</sup>	14.58	14.47
H <sup>4</sup>	1.21	1.33
Cl <sup>6</sup>	64.74	64.24
S	9.72	9.59
O <sup>2</sup>	—	—

sodass der Vorgang der Einwirkung zu formuliren wäre:



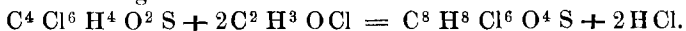
Zur näheren Erkennung der Constitution dieses Körpers behandelte ich ihn in einem Kolben mit aufgerichtetem Kühler mit Chloracetyl. Es entwichen Ströme von Salzsäure unter Verbreitung eines stechenden, unangenehmen Geruches; zur Unterstützung der Reaction wurde zuletzt gelinde erwärmt. Das Einwirkungsprodukt, mit Wasser behandelt, lieferte eine ölige Flüssigkeit, die bei längerem Auswaschen zu einer sich fettig anführenden, unerquicklichen Masse erstarrte. In Alkohol gelöst, krystallisirt der Körper beim Verdunsten in schön ausgebildeten prismatischen Krystallen heraus. Dieses Acetylderivat schmilzt bei 78<sup>o</sup>, wird von Benzol und Chloroform leicht gelöst, von Wasser kaum merklich; Säuren und Alkalien bei gewöhnlicher Temperatur greifen es nicht an.

Die Analyse ergab:

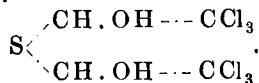
	Berechnet.	Gefunden.
C <sup>8</sup>	23.24	23.15
H <sup>8</sup>	1.93	2.03
Cl <sup>6</sup>	51.57	51.51
S	7.74	7.62
O <sup>4</sup>	—	—

Danach ist der Process leicht und in gewöhnlicher Art zu erklären.

2 Moleküle Chloracetyl wirken auf 1 Mol. der schwefelhaltigen Substanz ein, lagern sich an zwei vorhandene OH-Gruppen an, und unter Abspaltung von Salzsäure entsteht das Biacetylderivat nach folgender Gleichung:



Das ursprüngliche Produkt, ganz in Uebereinstimmung mit dem von Hagemann erhaltenen Körper, wäre mithin als folgendermassen constituirt anzusehen:



Zürich, chem.-techn. Laborat. des Polytechnikums.