

### 337. A. Michael: Ueber die Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf Chloralhydrat.

(Aus dem Berl. Univ.-Labor. CCXCV; eingegangen am 28. Juli.)

Eine wässrige Lösung von Chloralhydrat, mit etwas Kaliumsulfhydrat versetzt, trübt sich unter Schwefelabscheidung, und aus der filtrirten Flüssigkeit setzt sich beim Erkalten eine krystallinische Verbindung ab.

Um selbige darzustellen, verfährt man wie folgt:

Zu einer kalten Lösung von 1 Th. Chloralhydrat in 3—4 Th. Wasser bringt man eine zu vollständiger Umsetzung nicht genügende Menge frisch bereiteter Kaliumsulfhydratlösung, erwärmt nach dem Eintreten der Reaction gelinde, filtrirt und überlässt die Flüssigkeit einige Zeit sich selbst, worauf sich der gewünschte Körper abscheidet, den man durch Umkrystallisiren aus Alkohol reinigt. Die Filtrate liefern bei gleicher Behandlung weitere Krystallisationen, doch ist die gesammte Ausbeute sehr gering, nämlich höchstens 3 pCt.

Die Analyse führte zu folgender Formel:



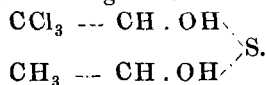
welche sich auf nachstehende Zahlen stützt:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	Theorie
C	21.70	22.05	—	—	—	—	21.29
H	2.65	2.86	—	—	—	—	3.10
Cl	—	—	47.54	46.97	—	—	47.23
S	—	—	—	—	14.32	15.63	14.19
O	—	—	—	—	—	—	14.19
							100.00

Die mehrfach umkrystallisirte Verbindung stellt schön ausgebildete, durchsichtige und farblose Rhomboëder dar; sie schmilzt ohne Zersetzung zwischen 96—97° (uncorr.), besitzt einen eigenthümlichen an Mercaptan erinnernden Geruch und ist leicht löslich in Alkohol. In Wasser löst sie sich unter Zersetzung, durch Ammoniak zerfällt sie unter Abscheidung eines amorphen, flockigen Niederschlags. Ebenso scheint sie durch weitere Einwirkung von Kaliumsulfhydrat eine Zersetzung zu erleiden.

Was die angeführten Analysen betrifft, so ist der Wasserstoffgehalt zwar durchgehends etwas zu niedrig gefunden, dennoch habe ich mich — ohne sie als endgütig festgestellt zu betrachten — für obige Formel entschieden, weil sie die Reaction ungezwungen erklärt.

Als Constitutionsformel ergibt sich darnach folgende:



Bedenkt man die reducirende Wirkung des Kaliumsulfhydrates, so kann man sich leicht eine Vorstellung von der Bildungsweise einer solchen Verbindung machen. Der durch das Kaliumsulfhydrat aus dem Chloralhydrat reducirte Aldehyd verbindet sich im Entstehungszustande mit einem Mol. Chloral und einem Mol. Schwefelwasserstoff. Von dieser Ansicht geleitet, habe ich Schwefelwasserstoff auf ein Gemenge gleicher Molecüle Aldehyd und Chloral wirken lassen, ohne indess feste Producte dabei zu bekommen. Ebenso wenig führte die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine sehr verdünnte wässrige Lösung von Chloralhydrat zum Ziele; es schied sich dabei eine öartige, sehr unangenehm riechende Masse ab, unter vorheriger Bildung von Trichloroxaethylsulfid, wie Wyss<sup>1)</sup> schon vermuthet hat; denn dieser Körper geht, einige Wochen mit Wasser in Berührung gelassen, in eine ähnlich riechende öartige Verbindung über. Chloracetyl löst die Verbindung unter Salzsäureentwicklung, doch verhinderte der Mangel an Material zu untersuchen, ob krystallinische Producte dabei entstehen.

Der Schluss des Semesters nöthigt mich die Untersuchung dieser Substanz zu unterbrechen; ich hoffe auf Grund späterer Versuche genauere Angaben über ihre Constitution machen zu können.

### 338. K. Reimer und Ferd. Tiemann: Ueber die Einwirkung von Chloroform auf Phenole und besonders aromatische Oxysäuren in alkalischer Lösung.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCXCVI; vorgetr. in der Sitzung von Hr. Tiemann.)

Wir haben vor einiger Zeit<sup>2)</sup> den Verlauf der bei der Einwirkung von Chloroform auf Phenol in alkalischer Lösung eintretenden Reaction dahin praecisirt, dass dadurch zwei isomere Aldehyde, Orthoxybenzaldehyd und Paroxybenzaldehyd, gebildet werden und dass unter dem wasserentziehenden Einflusse der starken Alkalilauge durch Wechselwirkung zwischen einem Theil der gebildeten salicyligen Säure und dem noch unzersetzten Phenol zugleich ein Farbstoff als Condensationsproduct entsteht. Wir haben den letzteren in Uebereinstimmung mit früher von Hr. Guareschi gemachten Beobachtungen alsbald als Rosolsäure angesprochen, welche Annahme sowohl durch die von den HH. Liebermann und Schwarzer<sup>3)</sup> mittlerweile ausgeführte Darstellung von Rosolsäure aus salicyliger Säure und Phenol mittelst

<sup>1)</sup> Diese Berichte VII. 211.

<sup>2)</sup> Diese Ber. IX, 824.

<sup>3)</sup> Diese Ber. IX, 800.