

Über Monochloraldehyd.

Von **Konrad Natterer.**

(Aus dem k. k. Universitätslaboratorium des Prof. A. Lieben.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juni 1882.)

Auf Anrathen des Herrn Professor A. Lieben unternahm ich es, die Darstellung von Monochloraldehyd durch Einwirkung von ätherbildenden Säuren auf Monochloracetal auf ähnliche Weise zu versuchen, wie Paterno¹ durch Destillation von Dichloracetal mit Schwefelsäure Dichloraldehyd erhalten hat und wie man im Grossen Trichloraldehyd (Chloral) producirt, wo das durch Behandeln von Äthylalkohol mit Chlor erhaltene Alkoholat mittelst Schwefelsäure zersetzt wird (Lieben).²

Die ersten Versuche zur Gewinnung von Monochloraldehyd stellte Glinsky in Kasan an. Dieser Forscher leitete Chlorvinylgas in unterchlorige Säure bei Gegenwart von Quecksilberoxyd und zerlegte die so entstandene Calomelverbindung des Monochloraldehyds durch Schwefelwasserstoff oder durch Destillation mit Chlorwasserstoff. Seine zahlreichen Arbeiten über diesen Gegenstand³ enthalten leider einige Widersprüche, die vielleicht durch die grosse Zersetzlichkeit der nach seiner Methode dargestellten Producte und durch den Umstand zu erklären sind, dass er mit sehr kleinen Mengen arbeitete. Ich begnüge mich daher, jene Resultate anzuführen, die auf meine Arbeit unmittelbaren Bezug haben, während ich seine Untersuchungen über die Art der Einwirkung des Chlorvinyls auf die unterchlorige Säure, sowie über einige Derivate des Monochloraldehyds übergehe.

¹ Zeitschrift für Chemie 1868, 667.

² Ber. deutsch. chem. Ges. III. 910.

³ Zeitschrift für Chemie: 1867, 678; 1868, 617; 1870, 513 und 647; Ber. deutsch. chem. Ges. VI. 1256.

Glin sky gelang es nicht, das wasserfreie Monochloraldehyd darzustellen und auch vom krystallisirten Hydrat, dem er die Formel $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CHO} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ beilegte, wies er nicht mehr als die Existenz nach. Durch Oxydation desselben an der Luft erhielt er Monochloressigsäure. Daraus, sowie aus der Angabe, dass sein Hydrat sich beim Destilliren zersetzte, d. h. reichlich Condensationsproducte bildete, dass es ferner durch Schwefelsäure in ein dickes, braunes Öl verwandelt wurde, schliesse ich, dass er es mit einem unreinen Präparat zu thun hatte, da meine Beobachtungen ganz Anderes ergeben haben. Die aus kochendem Weingeist umkrystallisirte Natriumbisulfitverbindung gab ihm bei der Analyse Zahlen, die auf $\text{C}_2\text{H}_3\text{ClO} + \text{NaHSO}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ stimmten. Die Zerlegung derselben in ihre Componenten versuchte er durch blosses Erhitzen bis zum Siedepunkt des Schwefels zu erreichen; das Destillat war jedoch weder Monochloraldehyd, noch reines Hydrat des Monochloraldehyds, indem bei abermaliger Destillation das Thermometer von 84° bis 100° stieg und nur das bis 90° übergegangene völlig erstarrte.

Zu Beginn des Jahres 1871 gelangten auf einem ganz anderen Wege Abeljan z und O. Jacobsen zum Monochloraldehyd. Beide Chemiker gingen von Lieben's Dichloräther aus.

Abeljan z¹ erhitzte Dichloräther mit viel Wasser im Rohr auf 120° , bis Alles gelöst war. Die wässrige Flüssigkeit wurde „zur Entfernung des Chlorwasserstoffs“ mit Bleioxyd im Überschuss gekocht und dann abdestillirt, so lange sich das Destillat beim Erkalten unter Abscheidung des Öles trübte. Durch Oxydation des in Wasser Löslichen an der Luft wurden neben den Nadeln von Monochloressigsäure Drusen kleiner undeutlicher Krystalle, Glycolsäure, gewonnen. Das von Abeljan z dargestellte ölige Aldehyd scheint demnach ein Gemenge von Monochloraldehyd mit dem aus diesem gleichzeitig gebildeten Oxyaldehyd und mit Condensationsproducten gewesen zu sein.

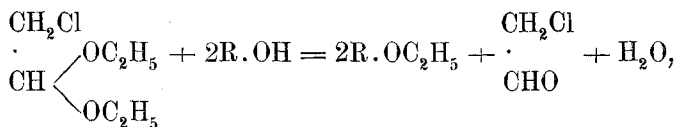
O. Jacobsen² sagt in seiner schönen, aber leider zu kurz gehaltenen Arbeit über die Chlorsubstitutionsproducte des Äthers: „Bei der Behandlung mit Schwefelsäure zersetzt sich der Dichlor-

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. IV. 61; Ann. Chem. Pharm. 164, 197.

² Ber. deutsch. chem. Ges. IV. 215.

äther leicht und vollständig in Äthylschwefelsäure, Salzsäure und Monochloraldehyd⁴. Da also Jacobsen weder die Umstände angibt, unter welchen er die Einwirkung erfolgen liess, noch die Eigenschaften des entstandenen Monochloraldehyds beschreibt, war es mir nicht möglich, ihm nachzuarbeiten. Nach meinen Erfahrungen entsteht beim Schütteln von Dichloräther mit concentrirter Schwefelsäure in der Kälte unter reichlicher Chlorwasserstoffentwicklung ein stechend riechendes, gelbliches Öl, das in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol leicht löslich ist. Wahrscheinlich entsteht zuerst wirklich Monochloraldehyd, das aber sofort eine weitere, noch nicht aufgeklärte Veränderung erleidet.

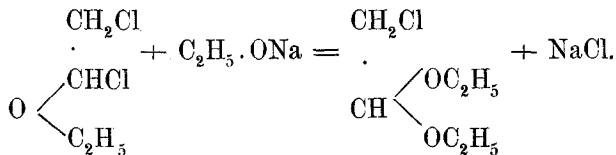
Wie schon Eingangs erwähnt, suchte ich vom Monochloracetal zum Monochloraldehyd zu gelangen gemäss der Gleichung:



wo R irgend ein Säureradical bedeutet.

Monochloracetal entsteht nach A. Lieben¹ beim Einleiten von Chlor in kalten Alkohol, jedoch in so geringer Menge, dass eine Trennung von den Hauptproducten nicht lohnend wäre.

Ich stellte mir nach A. Lieben's² Vorgange das Monochloracetal durch Eintragen von Natriumäthylat in Dichloräther dar:



Die Ausbeute war befriedigend; ich erhielt beim Chloriren von 3000 Grm. absoluten Äthers 4000 Grm. Dichloräther und aus diesen beim Behandeln mit Natriumäthylat 3220 Grm. Monochloracetal.

¹ Ann. Chem. Pharm. 104, 114.

² Ann. Chem. Pharm. 146, 193.

Ich versuchte auch Monochloracetal nach Paternò und Mazzarra¹ durch anhaltendes Kochen von Dichloräther mit dem doppelten Volum absoluten Alkohols darzustellen, erhielt aber hierbei eine geringere Ausbeute, nämlich 53% der theoretischen gegen 75% nach Lieben.

Einwirkung verschiedener Säuren auf Monochloracetal.

Zuerst versuchte ich, das Monochloracetal mittelst Schwefelsäure unter verschiedenen Umständen zu zerlegen. Wird zu Monochloracetal, gleichgiltig, ob bei gewöhnlicher Temperatur oder in einer Kältemischung concentrirte Schwefelsäure zufließen gelassen, so bewirkt schon der erste Tropfen eine Braunfärbung; später entwickelt sich viel Chlorwasserstoff und das Ganze verwandelt sich in ein schwarzes Öl. Werden nach mehrstündigem Stehen Eisstücke hineingeworfen, so scheidet sich am Boden des Gefäßes eine schwarze, dicke Flüssigkeit aus, die wenig zur Untersuchung einladet.

Verdünte Schwefelsäure wirkt erst in der Wärme ein. Wird Monochloracetal mit der drei- bis vierfachen Menge verdünnter Schwefelsäure (gleiche Theile Schwefelsäure und Wasser) unter häufigem Umschütteln zuerst eine halbe Stunde am Wasserbade erwärmt, dann über freiem Feuer destillirt, so sammeln sich in der Vorlage zwei Schichten an, deren untere aus unverändertem Monochloracetal besteht; aus der oberen kann durch Zusatz von Chilisalpeter, theilweise Destillation der Salpeterlösung, neuerliches Eintragen von Salpeter u. s. w. eine etwas dickliche Flüssigkeit isolirt werden, die bei der Destillation zum grössten Theil zwischen 80° und 90° übergeht. Das Destillat besitzt einen scharfen, aldehydartigen Geruch, brennt mit grünesäumter Flamme, entfärbt Chamäleonlösung und reducirt kochende ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung, beim Schütteln mit einer concentrirten Lösung von Natriumbisulfid löst sich der grösste Theil unter Erwärmung, dann erstarrt das Ganze zu einem Krystallbrei. Diese Reactionen beweisen, dass ein chlorhaltiges Aldehyd vorliegt; da ferner im ersten Destillate Äthylalkohol enthalten ist, so dürfte die Schwefelsäure in dem

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. VI. 1202.

gewünschten Sinne auf das Monochloracetal einwirken, nämlich die Spaltung in Äthylalkohol und Monochloraldehyd herbeiführen.

Gleichwohl ist es mir nicht gelungen, auf diese Weise reines Monochloraldehyd darzustellen. Die Umwandlung des Monochloracetals ist auch bei längerem Erhitzen nie vollständig; man erleidet ferner stets erhebliche Verluste durch die Bildung harzartiger Producte, die bei der Destillation im Rückstand bleiben. Die Hauptschwierigkeit ist aber die Entfernung des Wassers und des Alkohols. Wendet man dazu Chlorcalcium oder wenig Schwefelsäure an, so geht eine geringe Menge davon (als Chlorcalciumalkoholat, respective als Äthylschwefelsäure) in Lösung und das Monochloraldehyd wird bei der Destillation zum grössten Theil in hochsiedende, dunkelgefärbte Producte verwandelt, deren Entstehung wahrscheinlich durch die condensirende Wirkung des Chlorcalciums, respective der Schwefelsäure bedingt ist.

Ich wandte nun organische Säuren an, von denen schon deshalb eine glattere Umsetzung zu erwarten war, weil sie sich mit Monochloracetal mischen. Es wurden Versuche angestellt mit Essigsäure, Essigsäureanhydrid, Normalbuttersäure und Oxalsäure.

Die berechneten Mengen Monochloracetal (1 Mol.) und Eisessig (2 Mol.) wurden im zugeschmolzenen Glasrohr 6 Stunden auf 120° erhitzt, ohne dass sich das Volum veränderte. Beim Fractioniren des schwach gelblich gefärbten Productes zeigte sich, dass ziemlich gleiche Mengen von Essigäther und von einem um 90° siedenden Körper (von den oben bei der Einwirkung der verdünnten Schwefelsäure angeführten Eigenschaften) entstanden waren, deren Trennung durch blosses Destilliren nicht möglich war. Die Fraction 85° bis 95° wurde mit einer Natriumbisulfitleösung geschüttelt und die entstandenen Krystalle aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. Diese Krystalle waren in der That die Natriumbisulfidverbindung des Monochloraldehyds, denn eine Natriumbestimmung ergab 12% Na (statt theoretisch 12·01% Na).

Essigsäureanhydrid wirkt merkwürdiger Weise viel schwieriger auf Monochloracetal ein als Eisessig.

Monochloracetal (1 Mol.) und Essigsäureanhydrid (1 Mol.) mussten im Glasrohr 14 Stunden auf 120° erhitzt werden, bis

auch nur die Hälfte des Monochloracetals in Reaction getreten war; beim Ausfractioniren wurden zwar wieder Essigäther und Monochloraldehyd erhalten, ausserdem aber viel Chlorwasserstoff, Acetylchlorid und hoch (bis 182°) siedende Producte von äusserst widerlichem Geruch, die sich bei jeder Destillation vermehrten, so dass eine weitere Verarbeitung des Productes nicht zum Ziele geführt hätte.

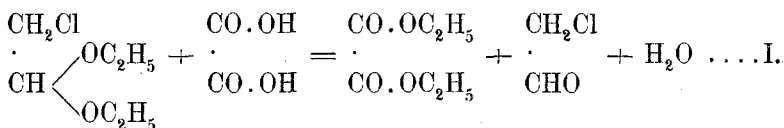
Normalbuttersäure verhält sich ebenso wie Eisessig; jedoch auch hier ist die Differenz der Siedepunkte des Monochloraldehyds und des Buttersäureäthyläthers (121°) zu gering, als dass man eine rasche Trennung der beiden Reactionsproducte bewerkstelligen könnte.

Ich habe endlich in der entwässerten Oxalsäure ein Mittel zur Zerlegung des Monochloracetals gefunden, das nahezu allen Anforderungen gerecht wird. Im Folgenden gebe ich diejenige Darstellungsmethode des Monochloraldehyds, die ich nach zahlreichen Versuchen als die beste erkannt habe.

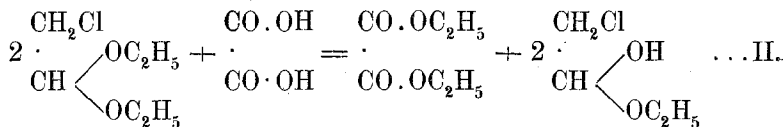
1000 Grm. Monochloracetal (1 Mol.) werden mit 590 Grm. roher entwässerter Oxalsäure (1 Mol.) in einem geräumigen Glaskolben zusammengebracht. In den Hals des letzteren ist ein doppelt durchbohrter Kork eingefügt, durch dessen eine Bohrung ein Thermometer bis in die Flüssigkeit reicht, in der anderen steckt als Dephlegmator das innere Rohr eines vertical stehenden Liebig'schen Kühlers, durch dessen Mantelrohr Wasserdampf geleitet wird. An diesen schliesst sich ein nach abwärts gekehrter gewöhnlicher Kühler und die Vorlage. Vor Beginn des Versuches wird der ganze Apparat mit trockenem Kohlendioxyd gefüllt, um durch Oxydation keinen Verlust zu erleiden. Nun wird der Kolben im Paraffinbade erhitzt, wobei sich nach und nach die Oxalsäure im Monochloracetal löst. Wenn die Kolbentemperatur 100° C. erreicht hat, beginnt die Destillation und in der Vorlage sammelt sich eine dickliche Flüssigkeit an. Man lässt in weiteren zwei Stunden die Temperatur bis 150° steigen, worauf man die Destillation unterbricht. Während der ganzen Dauer der Operation, besonders aber gegen Ende, entwickelt sich etwas Kohlendioxyd, sowie eine Spur Kohlenoxyd. Der Rückstand stellt eine dunkelgefärbte Flüssigkeit dar, die beinahe bloss aus Oxalsäureäther (Siedepunkt 186°) besteht. Das Destillat wird zur Entfernung

sehr geringer Mengen Ameisensäureäthers und Oxalsäure noch zwei Mal fractionirt; das zweite Mal geht beinahe Alles zwischen 87° und 91° über. Man erhält so 550—600 Grm. einer dicklichen, wasserhellen Flüssigkeit von äusserst scharfem Geruch, die beim Abkühlen mit Schnee und Chlorecalcium wohl ungemein dick wird, aber nicht erstarrt; ich will sie „Rohproduct der Einwirkung von Oxalsäure auf Monochloracetal“ nennen.

Die Reaction zwischen Monochloracetal und Oxalsäure kann, von complicirteren Gleichungen abgesehen, auf zweierlei Weise erfolgen. Entweder setzen sich 1 Molekül Monochloracetal und 1 Molekül Oxalsäure derart um, dass die beiden Hydroxylgruppen der letzteren durch Äthoxyl vertreten werden und es so auf der anderen Seite zur Bildung von Monochloraldehyd und Wasser kommt:



oder aber es reagiren 2 Moleküle Monochloracetal und 1 Molekül Oxalsäure aufeinander, so dass aus je einem Molekül Monochloracetal nur eine Äthoxylgruppe entfernt wird und das Alkoholat des Monochloraldehyds entsteht:



Dass die Reaction ausschliesslich in dem zweiten Sinne verläuft, ist schon deshalb nicht möglich, weil beim Erhitzen von 1 Molekül Monochloracetal mit 1 Molekül Oxalsäure nahezu genau die von der ersten Gleichung verlangte Menge Oxalsäureäther entsteht. Immerhin könnte theilweise die Umsetzung nach der zweiten Gleichung erfolgen. Um diese Frage zu entscheiden, sowie auch um die Verunreinigungen des „Rohproductes“ kennen zu lernen, wurde das Verhalten des letzteren zu Natriumbisulfit benützt.

50 Grm. des Rohproductes wurden mit einem Überschuss einer concentrirten Lösung von Natriumbisulfit geschüttelt: es

trat starke Erwärmung ein, so dass mit Wasser gekühlt werden musste, und allmählig löste sich der grösste Theil. Die untere, bei Weitem grössere Schicht enthielt, wie später gezeigt werden wird, neben unverändertem Natriumbisulfit nur die Natriumbisulfitverbindung des Monochloraldehyds. Die obere Schicht wurde abgehoben, in reinem Äther gelöst, zuerst mit Natriumbisulfitlösung, hierauf mit wenig Wasser gewaschen, und wiederholt destillirt. Die niedrigste Fraction enthielt den zugesetzten Äther, dann folgten von 70° bis 80° 2 Grm. Äthylalkohol, der am Siedepunkt, Geruch, Löslichkeit in Wasser und durch die Jodoformreaction erkannt wurde; hierauf stieg das Thermometer rasch bis 150° und bis 158° destillirten 2 Grm. Monochloracetal über.

Nach diesem Versuch bildet sich bei der Einwirkung der Oxalsäure auf Monochloracetal kein Monochloraldehydalkoholat, dessen Siedepunkt nach Jacobsen¹ bei 95—96° liegt und sind im „Rohproduct“ circa 4% Äthylalkohol und circa 4% Monochloracetal enthalten.

Die Gleichung . . II hat also keine Geltung. Dafür, dass die Oxalsäure auf Monochloracetal gemäss der Gleichung . . . I reagirt, spricht die Analogie mit anderen Acetalen, das Auftreten des Oxalsäureäthers und die durch das Gelöstwerden in einer Natriumbisulfitlösung bewiesene Aldehydnatur der Hauptmenge des bei 87—91° siedenden Productes. Da nach dieser Gleichung ein Molekül Wasser frei wird, ist ein Hydrat des Monochloraldehyds zu erwarten und thatsächlich stellt, wie im Folgenden gezeigt werden wird, das „Rohproduct der Einwirkung von Oxalsäure auf Monochloracetal“ eine übersättigte Lösung eines solchen dar.

Hydrat des Monochloraldehyds.

Wenn man dieses „Rohproduct“ mit einer Mischung von Eis und Kochsalz abkühlt, einen Krystall des reinen Hydrats (den man sich entweder aus der Natriumbisulfitverbindung oder aus dem wasserfreien Monochloraldehyd in später zu beschreibender Weise verschafft hat) hineinwirft und in der Kältemischung unter zeitweiligem Umschütteln zehn Stunden lang stehen lässt, so erhält man einen Krystallbrei, den man vor feuchter Luft und

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. IV. 215.

Wärme möglichst geschützt mit der Bunsen'schen Filtrirpumpe absaugt; die mikroskopischen Krystalle werden dann wiederholt zwischen Papier gepresst.¹

I. 0·3045 Grm. einer solchen Substanz mittelst Kupferoxyds bei vorgelegtem Silber verbrannt, gaben 0·311 Grm. CO₂ und 0·124 Grm. H₂O.

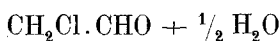
II. 0·2505 Grm. derselben Substanz gaben 0·256 Grm. CO₂ und 0·1015 Grm. H₂O.

III. 0·2305 Grm. mit Kalk geglüht, gaben 0·382 Grm. AgCl.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für
	I	II	III	CH ₂ Cl·CHO + ½H ₂ O
Kohlenstoff	27·84	27·86	—	27·42
Wasserstoff	4·59	4·51	—	4·57
Chlor	—	—	40·99	40·57
Sauerstoff	—	—	—	27·44
				100·00

Die analysirte Substanz ist demnach ein Hydrat des Monochloraldehyds und wird das Mengenverhältniss zwischen Monochloraldehyd und Wasser durch die Formel



ausgedrückt.

Das Hydrat des Monochloraldehyds ist in Wasser, Alkohol und Äther löslich und krystallisirt aus diesen Lösungen unverändert aus.

Herr Prof. V. v. Lang hatte die Güte, die aus wässriger Lösung erhaltenen Krystalle zu messen; er theilt mir hierüber mit:
Krystallsystem: Monosymmetrisch.

Elemente: $a : b : c = 1·2972 : 1 : 0·5442$.

$$ac = 95^\circ 14'$$

Die Krystalle sind tafelförmig durch das Vorherrschen der Flächen (010). Der Rand dieser Tafeln ist begrenzt durch die Flächen (100), (101) und ($\bar{1}$ 11).

¹ Man bekommt auf diese Weise nur den fünften Theil des „Rohproductes“ als reines Hydrat; die Mutterlauge kann man auf die Natriumbisulfidverbindung oder auf wasserfreies Monochloraldehyd verarbeiten.

Die trockenen Krystalle besitzen einen schwachen obstartigen Geruch; ihr Dampf greift die Schleimhäute heftig an und eine Lösung von ihnen erzeugt auf der Haut gelbe Flecken. Ihre wässrige Lösung reducirt kochende ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung.

Das Hydrat des Monochloraldehyds hat keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern geht nach und nach ($43-50^\circ$) in den flüssigen Zustand über; es siedet constant (doch nur scheinbar unzerlegt) bei 85.5° (corr.) bei dem auf 0° red. Bar. 738 Mm.; das Destillat erstarrt wieder vollständig.

Das specifische Gewicht des Dampfes wurde nach A. W. Hoffmann's Methode mit Wasser als Heizflüssigkeit bestimmt:

Angewandte Substanz	0.0513 Grm.
Volum des Dampfes	144.1 Ctm.
Temperatur des Dampfes	100°C .
Temperatur der Luft	20°
Barometerstand red. auf 0°	753.9 Mm.
Höhe der Quecksilbersäule	613.5 Mm.,
wovon 173.5 im Mantelrohr.	

Reducirter Druck 144.1 Mm.

Dauer des Verdampfens 10 Minuten.

Hieraus ergibt sich die Dampfdichte, bezogen auf Luft = 1.984.

Nimmt man für das Hydrat des Monochloraldehyds die Formel: $2\text{CH}_2\text{Cl}.\text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$ an und dividirt den von ihr verlangten Werth durch 3, so bekommt man 2.01, welche Zahl mit der gefundenen recht gut stimmt. Man kann daraus schliessen, dass das Monochloraldehydhydrat beim Sieden in 2 Moleküle Monochloraldehyd und 1 Molekül Wasser zerfällt, dass ihm also die Formel:



zukommt.

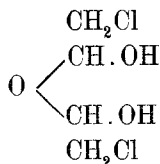
Dass aber die für die Dampfdichte gefundene Zahl nicht etwa zufällig auf diesen Zerfall stimmt, sondern dass der Dampf des Monochloraldehydhydrats wirklich ein solches Gemenge darstellt, wurde auch dadurch bewiesen, dass beim Leiten desselben über Chlorcalcium (bei 100°) das Chlorcalcium durch Wasseranziehung zerfloss, während sich in der Vorlage eine leichtbeweg-

liche scharfriechende Flüssigkeit: wasserfreies Monochloraldehyd ansammelte (Näheres hierüber weiter unten).

Wie jede Dissociation steht auch die des Monochloraldehydhydrats im directen Verhältniss zur Temperatur und zur Zeit. Bei 100° findet sie sehr rasch statt; bei 78·5° waren sechs Stunden erforderlich, um 0·09 Grm. im Hoffmann'schen Apparat in Gas zu verwandeln; bei 61·5° dauerte es noch viel länger. Dieselbe Zerlegung findet gewiss auch schon beim scheinbaren Schmelzpunkt (43—50°) statt; denn beim Erhitzen des Hydrats in der Barometerleere merkt man nie ein Schmelzen, wohl aber ein allmähliges Schwinden, weil hier die Zerlegungsproducte (Wasser und Monochloraldehyd) sofort vergasen. Hiernach wäre das Schmelzen unter Atmosphärendruck ein einfaches Gelöstwerden des noch unveränderten Hydrats in den durch die Wärme verursachten Zerlegungsproducten, was mit dem allmählichen Übergehen aus dem starren in den flüssigen Aggregatzustand übereinstimmt.

Durch die bisherigen Untersuchungen ist festgestellt, dass dem Hydrat des Monochloraldehyds die Formel: $2\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CHO} + + \text{H}_2\text{O}$ zukommt. Es bleibt noch der Zusammenhang zwischen diesen drei Molekülen zu ergründen.

Entweder sind die drei Moleküle als solche untereinander verbunden, so dass das Hydrat des Monochloraldehyds in die Classe der sogenannten molecularen Verbindungen, deren Existenz überhaupt noch fraglich ist, zu zählen wäre, oder es sind gewisse Atome eines jeden der drei Moleküle in der Art mit einander verkettet, dass ein grosses Molekül entsteht. Dieses letztere hätte dann die Structurformel:



wäre also das Molekül des Äthyläthers, in dem in symmetrischer Stellung zwei Wasserstoffatome durch Chlor und zwei Wasserstoffatome durch Hydroxyl ersetzt sind.

Es ist mir nicht gelungen, diese Frage zu entscheiden und ich zweifle, dass dies überhaupt auf chemischem Wege möglich ist.

Einwirkung von Acetylchlorid auf das Hydrat des Monochloraldehyds.

Acetylchlorid kann je nach der Constitution des Hydrats verschieden einwirken: Ist das Wasser bloss molecular mit dem Monochloraldehyd verbunden, so kann nur die Acetylchlorid-Verbindung des letzteren entstehen.

Wenn hingegen dem Hydrat die obige ätherartige Formel zukommt, so können die beiden ganz gleichgestellten Hydroxylgruppen durch Acetylgruppen ersetzt werden, so dass sich ein symmetrischer Dichlordiacetyläther, von dem eine grössere Beständigkeit zu erwarten ist, bildet.

3 Grm. Hydrat des Monochloraldehyds (1 Mol.) wurden in einer Kältemischung mit Acetylchlorid (2 Mol.) übergossen; nach und nach löste sich das Hydrat auf, während gleichzeitig Ströme von Chlorwasserstoff entwichen; nach mehrstündigem Stehen wurde die Flüssigkeit in Eiswasser gegossen, worauf sich am Boden des Röhrchens ein farbloses Öl abschied. Letzteres wurde mit verdünnter Sodalösung, dann mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet: das so erhaltene Product (3 Grm.) hatte einen höchst angenehmen Fruchtgeruch und wurde ohne Weiteres analysirt:

I. 0.2068 Grm. Substanz gaben 0.2298 Grm. CO_2 und 0.069 Grm. H_2O .

II. 0.2993 Grm. gaben 0.554 Grm. AgCl .

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH} \begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{matrix}$
Kohlenstoff	30.31	—	30.57
Wasserstoff	3.72	—	3.82
Chlor	—	45.77	45.22
Sauerstoff	—	—	20.39
			100.00

Die gefundenen Werthe stimmen genügend auf die Acetylchlorid-Verbindung des Monochloraldehyds, während sie von den einem Dichlordiacetyläther zukommenden Zahlen (37.06% C, 4.63% H, 27.41% Cl) bedeutend abweichen.

Bei der nachträglichen Destillation des Productes stieg das Thermometer rasch bis 160° , dann ging bis 165° die Hauptmenge über, bei 200° blieb ein dicklicher, scharf riechender Rückstand. Das Destillat enthielt Acetylchlorid; um letzteres zu entfernen, wurde es mit Sodalösung und Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und die wasserhelle Flüssigkeit (vom ursprünglichen Geruch) wieder analysirt:

I. 0.2559 Grm. gaben 0.293 Grm. CO_2 und 0.0868 Grm. H_2O .

II. 0.1951 Grm. gaben 0.3693 Grm. AgCl .

In 100 Theilen: 31.22% C, 3.75% H, 46.79% Cl.

Bei der Destillation der Acetylchloridverbindung des Monochloraldehyds hat sich also ein wenig Acetylchlorid abgespalten und nach Entfernung des letzteren ist das Destillat im Wesentlichen das ursprüngliche Product, weist aber einen grösseren Gehalt an Kohlenstoff und Chlor auf, was durch ein beigemengtes Condensationsproduct des Monochloraldehyds veranlasst sein dürfte.

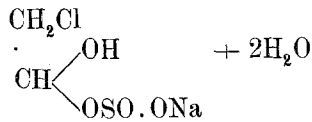
Obwohl sich also bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf das Hydrat des Monochloraldehyds zuerst Wasser abgespalten und dann das Acetylchlorid an das wasserfreie Monochloraldehyd einfach angelagert hat, ist die Constitution dieses Hydrats ebenso wenig entschieden, wie die des Chloralhydrats durch den analogen Versuch von V. Meyer und L. Dulk;¹ wirkt doch Acetylchlorid auf Äthylenglykol, das gewiss zwei gleichgestellte Hydroxylgruppen enthält, genau ebenso ein.²

Verhalten des Hydrats gegen Natriumbisulfit.

Wird das „Rohproduct der Einwirkung von Oxalsäure auf Monochloracetal,“ d. h. eine übersättigte Lösung von Monochloraldehydhydrat, mit einer Natriumbisulfitlösung (vom specifischen Gewichte 1.37) geschüttelt, so löst sich unter starker Erwärmung das ganze Hydrat und nach einigem Stehen bildet sich ein dicker, weisser Krystallbrei, der durch Absaugen von der Mutterlauge befreit und zwischen Papier gepresst wird. Diesen Krystallen kommt, wie die folgenden Analysen zeigen, die Formel

¹ Ann. Chem. Pharm. 171. 65.

² Lourenço., Ann. Chem. Pharm. 114. 126.



zu.

- I. 1·5815 Grm. im Bajonetterohr mit chromsaurem Blei verbrannt, gaben 0·639 Grm. CO_2 und 0·539 Grm. H_2O .
 II. 0·2555 Grm. nach Carius oxydirt, gaben 0·1675 Grm. AgCl und 0·283 Grm. BaSO_4 .
 III. 0·326 Grm. mit Salpetersäure und Schwefelsäure eingedampft und geglüht, gaben 0·104 Grm. Na_2SO_4 .

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für
	I	II	III	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Cl} \\ \\ \text{CH} \begin{cases} \text{OH} \\ \text{SO}_3\text{Na} \end{cases} \end{array} + 2\text{H}_2\text{O}$
Kohlenstoff . . .	11·00	—	—	10·98
Wasserstoff . . .	3·79	—	—	3·67
Chlor	—	16·05	—	16·24
Schwefel	—	15·18	—	14·65
Natrium	—	—	10·33	10·52
Sauerstoff	—	—	—	43·94
				100·00

Beim theilweisen Eindampfen der Mutterlauge im Vacuum über Schwefelsäure scheiden sich verwachsene, sechsseitige Tafeln ab, denen, wie eine Natriumbestimmung lehrte, ebenfalls die obige Formel zukommt; es lieferten nämlich 0·1835 Grm. davon 0·0605 Grm. Na_2SO_4 , entsprechend 10·62% Na.

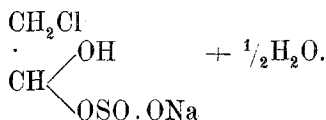
Beim Verweilen im Vacuum über Schwefelsäure zerfallen die Krystalle dieser Natriumbisulfitverbindung in ein weisses Pulver, indem die beiden Moleküle Krystallwasser entweichen:

0·326 Grm. verloren auf diese Weise in 12 Stunden 0·0555 Grm. H_2O ; durch weitere sechs Stunden fand keine Gewichtsabnahme mehr statt.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
Wasser	17·02	16·47.

Wird die krystallwasserhältige Natriumbisulfitverbindung aus kochendem Alkohol umkrystallisirt, so erhält man ein weisses Pulver von der Zusammensetzung:



Es lieferten nämlich:

- I. 0·145 Grm. Substanz nach Carius oxydirt 0·1065 Grm. AgCl und 0·175 Grm. BaSO₄.
 II. 0·090 Grm. Substanz gaben 0·0335 Grm. Na₂SO₄.

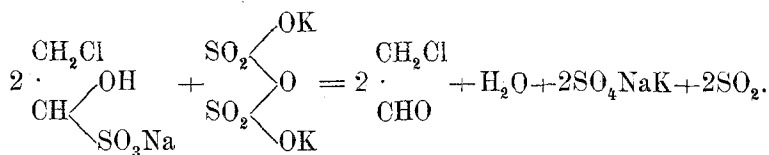
In 100 Theilen:

Gefunden		Berechnet für
I	II	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Cl} \\ \cdot \\ \text{CH} \begin{cases} \text{OH} \\ \text{OSO} \cdot \text{ONa} \end{cases} \end{array} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$
Chlor. . . . 18·06	—	18·53
Schwefel. 16·55	—	16·71
Natrium . . . —	12·00	12·01

Aus dem Vorhergehenden folgt, dass sich das Hydrat des Monochloraldehyds gegen Natriumbisulfit gerade so wie ein Aldehyd verhält, oder, anders gesagt, dass die chemische Verwandtschaft des Natriumbisulfits zu den beiden Molekülen Monochloraldehyd dieselbe Zerlegung des Hydrats wie die Wärme bewirkt.

Zur Zerlegung der Natriumbisulfitverbindung in ihre Componenten wurden verschiedene Agentien versucht. Beim Kochen mit einer Lösung von Natriumcarbonat entwickelte sich wohl Kohlensäure, aber kein Monochloraldehyd; vielmehr ging bei der Destillation beinahe nur Wasser über und im Rückstand blieb neben Natriumchlorid und Natriumsulfit eine gummiartige, in kochendem Alkohol unlösliche Masse. Wahrscheinlich ist (analog dem Chloral) das Chloratom des Monochloraldehyds durch die Gruppe SO₃Na ersetzt worden. Ferner wurde die Zerlegung mittelst Borsäure, Benzoësäure und ätherischem Chlorwasserstoff versucht, jedoch ohne befriedigendes Resultat; endlich ist sie

durch Erhitzen mit Kaliumbisulfat gelungen. Die Umsetzung findet statt nach der Gleichung:



40 Grm. der durch 24stündiges Stehen im Vacuum über Schwefelsäure entwässerten Natriumbisulfatverbindung wurden mit 42 Grm. $\text{S}_2\text{O}_7\text{K}_2$ innig verrieben und in einer Retorte erhitzt; die Temperatur des Paraffinbades wurde langsam bis 200° steigen gelassen und nach drei Stunden war die Operation beendet, d. h. die Destillation hörte auf und der Rückstand begann sich zu schwärzen. Das dickliche Destillat¹ wog 19 Grm., hatte den Geruch des Monochloraldehyds und war vollständig löslich in Wasser. Zur Entfernung des Schwefeldioxyds wurde durch die erwärmte Flüssigkeit ein Strom trockenen Kohlendioxyds streichen gelassen, hierauf in Äther gelöst, mit Chlorcalcium getrocknet und sorgfältig ausfractionirt: als flüchtigere Fraction wurde der zugesetzte Äther erhalten, als höhere (von $86-88^\circ$) eine dicke Flüssigkeit, die sich bei längerem Stehen in eine weisse Krystallmasse von Monochloraldehydhydrat verwandelte.

Oxydation des Hydrats mittelst Salpetersäure.

Das Hydrat des Monochloraldehyds oxydirt sich an der Luft, entgegen der Angabe Glinsky's weder im trockenen Zustande, noch in wässriger Lösung, leicht aber in Berührung mit concentrirter Salpetersäure.

2 Grm. Monochloraldehydhydrats wurden in 6 Grm. concentrirter Salpetersäure gelöst, wobei starke Temperaturerniedrigung eintrat und sich keine rothen Dämpfe entwickelten. Nachdem das Gemisch im zerstreuten Sonnenlichte eine Stunde ruhig gestanden, trat plötzlich stürmisches Aufkochen ein, begleitet von massenhafter Entwicklung rother Dämpfe; im Dunkeln liess die Reaction

¹ Ohne Zweifel wäre dasselbe beim Hineinwerfen eines Krystalles des Hydrats erstarrt.

sofort nach. Nach sechs Tagen wurde bis 140° (Thermometer im Dampf) abdestillirt (im Destillat waren einige Tropfen Chlorpikrin); der Rückstand erstarrte beim Erkalten zum grössten Theile und wurde zuerst über Ätznatron, dann über Schwefelsäure stehen gelassen; das zwischen Papier gepresste Pulver wog 1 Grm.:

I. 0·3001 Grm. gaben 0·283 Grm. CO_2 und 0·0837 Grm. H_2O .

II. 0·2928 Grm. gaben 0·4458 Grm. AgCl .

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{COOH}$
	I	II	
Kohlenstoff...	25·72	—	25·396
Wasserstoff...	3·098	—	3·174
Chlor	—	37·53	37·566
Sauerstoff....	—	—	33·864
			<hr/> 100·000.

Das Oxydationsproduct des Monochloraldehydhydrats ist demnach Monochloressigsäure, die ausserdem am Schmelzpunkt 62° (corr.), Geruch und am Zerfliessen an feuchter Luft erkannt wurde.

Gewinnung von Monochloraldehyd aus dem Hydrat.

Die Umwandlung des Hydrats in wasserfreies Monochloraldehyd bildet einen Theil des im Obigen durchgeführten Beweises für die Natur des ersteren. Wie dort angedeutet, entzieht Chlorcalcium dem Dampfe des Hydrats Wasser und hinterlässt Monochloraldehyd. Es ist wesentlich, dass der Dampf des Hydrats mit Chlorcalcium behandelt wird; erhitzt man das Hydrat mit Chlorcalcium im zugeschmolzenen Rohre eine Stunde auf 100° , so zerfliesst ebenfalls das Chlorcalcium, es entsteht aber ein in Wasser unlösliches, hochsiedendes Product.

Ich leitete den Dampf des Hydrats sehr langsam durch ein nahezu horizontal liegendes, mit Stückchen geschmolzenen Chlorcalciums erfülltes Glasrohr, das mit Hilfe eines darüber gehobenen Mantelrohres durch Wasserdampf auf 100° erhitzt wurde. Das Destillat wurde in einer kalt gehaltenen Vorlage

aufgefangen. Diese Operation musste aber wiederholt mit frischem Chlorcalcium vorgenommen werden, um auch nur mässige Quantitäten Monochloraldehyds zu erhalten.¹

Dass wirklich Monochloraldehyd vorliegt, zeigen die folgenden Analysen:

I. 0·2391 Grm. gaben 0·2648 Grm. CO₂ und 0·0835 Grm. H₂O.

II. 0·2266 Grm. gaben 0·411 Grm. AgCl.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für CH ₂ Cl·CHO
	I	II	
Kohlenstoff	30·19	—	30·57
Wasserstoff	3·88	—	3·82
Chlor	—	44·88	45·23
Sauerstoff	—	—	20·38
			100·00.

Frisch dargestellt, ist das Monochloraldehyd eine leichtbewegliche, wasserhelle Flüssigkeit von äusserst scharfem Geruch, die bei 85—85·5° (corr.) bei dem auf 0° red. Bar. 748 Mm. siedet.

Wird Wasser zugesetzt, so bildet sich unter starker Erwärmung das Hydrat: die klare Flüssigkeit wird dicklich und erstarrt entweder sofort, oder falls ein Überschuss von Wasser zugesetzt worden war, nach theilweiser Verdunstung durch einen darüber geleiteten Strom von trockenem Kohlendioxyd.

Amorphes Polymeres des Monochloraldehyds.

Beim Aufbewahren in zugeschmolzenen Glasgefässen verwandelt sich das Monochloraldehyd in eine amorphe, porzellanartige Masse. Diese Umwandlung beginnt zuweilen schon einige Minuten nach der Destillation unter starker Erwärmung und

¹ Es ist nicht nothwendig, reines Hydrat zu verwenden. Man kann auch das Rohproduct der Einwirkung von Oxalsäure auf Monochloracetal oder die Mutterlauge der Krystalle des reinen Hydrats auf Monochloraldehyd verarbeiten, weil das Monochloracetal bei der langsamen Destillation im Rückstande bleibt, der Alkohol aber ebenso wie das Wasser vom Chlorcalcium zurückgehalten wird.

Verdickung; alsbald scheiden sich Flocken ab, die sich fortwährend vermehren, so dass schliesslich das Ganze zu einer steinharten Masse wird. Höchst wahrscheinlich gibt zu dieser scheinbar freiwilligen Polymerisation eine Spur eines fremden Körpers (vielleicht Chlorwasserstoff) den Anstoss. Das auf dem eben beschriebenen Wege erhaltene Monochloraldehyd erstarrt zumeist langsamer, als das in später zu beschreibender Weise durch Erhitzen eines Polymeren gewonnene. Ein noch beständigeres Monochloraldehyd erhält man, wenn man seinen Dampf über entwässerten Kupfervitriol bei 90° leitet, wahrscheinlich deshalb, weil der Chlorwasserstoff, der vielleicht bei der Destillation frei wird, entzogen wird.

Das amorphe Polymere ist unlöslich in kaltem und kochendem Wasser, ebenso in Alkohol, Äther, Chloroform, und riecht schwach nach Monochloraldehyd.

I. 0·1805 Grm. einer mit Äther gewaschenen Substanz gaben 0·2046 Grm. CO_2 und 0·0669 Grm. H_2O .

II. 0·2279 Grm. gaben 0·4122 Grm. AgCl .

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $(\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CHO})_m$
	I	II	
Kohlenstoff.	30·91	—	30·57
Wasserstoff	4·09	—	3·82
Chlor	—	44·75	45·23
Sauerstoff.	—	—	20·38
			100·00.

Wird das amorphe Polymere im einerseits offenen Capillarrohr erhitzt, so schmilzt es nicht, sondern verschwindet von 100° an nach und nach, während sich im kalten Theile des Röhrchens eine Flüssigkeit ansammelt, die nach einiger Zeit wieder amorph erstarrt.

Die Dampfdichte wurde nach der von G. Goldschmiedt und G. Ciamician¹ modificirten V. Meyer'schen Verdrängungsmethode bestimmt:

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. X, 641.

I. Angewandte Substanz	0·0485	Grm.
Angewandtes Quecksilber	643·5	Grm.
Ausgeflossenes Quecksilber	299·1	Grm.
Anfangstemperatur des Quecksilbers	21°	C.
Temperatur des Bades	202°	C.
Höhe der wirksamen Quecksilbersäule	85	Mm.
Barometerstand, reducirt auf 0°	745	Mm.
II. und III. Angewandte Substanz	0·0392	Grm.
Angewandtes Quecksilber	642	Grm.
Ausgeflossenes Quecksilber bis 205°	247·1	Grm.
bis 225°	276·7	Grm.
Anfangstemperatur des Quecksilbers	21°	C.
Temperatur des Bades	205 und 225°	C.
Höhe der wirksamen Quecksilbersäule	83 und 85	Mm.
Barometerstand, reducirt auf 0°	747·9	Mm.

Aus diesen Daten findet man die Dampfdichte, auf Luft bezogen:

	Gefunden			Berechnet für
	I	II	III	$\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CHO}$
bei 202°	2·86	—	—	} 2·77.
„ 205°	—	2·86	—	
„ 225°	—	—	2·68	

Es sei noch bemerkt, dass von 100 bis 200° das Quecksilber beständig, und zwar von 170° an immer langsamer ausfloss.

In höherer Temperatur verwandelt sich also das amorphe Polymere wieder in Monochloraldehyd, welchen Umstand man zur Reindarstellung von Monochloraldehyd benutzen könnte.

Krystallisirtes Polymeres des Monochloraldehyds.

Wenn man das Rohproduct der Einwirkung von Oxalsäure auf Monochloracetal (unreines Hydrat des Monochloraldehyds) mit Eis und Kochsalz abkühlt, nach und nach das halbe Volum gekühlter, concentrirter Schwefelsäure unter häufigem Umschütteln zusetzt, so löst sich anfangs die Schwefelsäure, dann aber entsteht eine Trübung und es scheidet sich oben ein dickes Öl aus, das

nach mehrstündigem Stehen in der Kältemischung zu einer compacten Krystallmasse erstarrt; die untere, schwach gelb gefärbte Schicht besteht zumeist aus Schwefelsäure und wird entfernt; der Krystallbrei wird zuerst mit Eiswasser, hierauf mit kleinen Mengen kalten Alkohols gewaschen, um ein klebriges Öl zu entfernen, aus heissem Alkohol umkrystallisirt, zwischen Papier gepresst und einige Stunden über Schwefelsäure stehen gelassen.

I. 0·352 Grm. einer auf diese Weise bereiteten Substanz gaben 0·3985 Grm. CO_2 und 0·123 Grm. H_2O .

II. 0·3823 Grm. derselben Substanz gaben 0·6992 Grm. AgCl .

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für ($\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CHO}$) _n
	I	II	
Kohlenstoff	30·88	—	30·57
Wasserstoff	3·89	—	3·82
Chlor	—	45·22	45·22
Sauerstoff	—	—	—

Das krystallisirte Polymere des Monochloraldehyds ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in Äther und in heissem Alkohol.

Herr Professor V. v. Lang war auch diesmal so freundlich, die aus ätherischer Lösung erhaltenen Krystalle zu messen und mir hierüber mitzuthemen:

Krystallsystem: Rhombisch.

Elemente: $a : b : c = 1·5093 : 1 : 0·9407$.

Die durch das Vorherrschen der Flächen (101) und (100) nadelförmigen Krystalle sind durch die Flächen (011), (111) und (211) zugespitzt. Diese Flächen sind aber immer abgerundet, so dass sie nicht genau gemessen werden konnten, daher das Krystallsystem auch nicht mit absoluter Sicherheit bestimmt werden konnte.

Der Schmelzpunkt dieses Polymeren liegt bei $87-87·5^\circ$ (corr.); beim Destilliren verwandelt es sich in Monochloraldehyd.

Dampfdichte nach dem obigen Verfahren:

Angewandte Substanz	0·0766 Grm.
Angewandtes Quecksilber	643 Grm.
Ausgeflossenes Quecksilber	508·6 Grm.
Anfangstemperatur des Quecksilbers	20°C.
Temperatur des Bades	245°C.
Höhe der wirksamen Quecksilbersäule	93 Mm.
Barometerstand, reducirt auf 0°	744 Mm.

Dampfdichte, bezogen auf Luft:

	Gefunden	Berechnet für $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CHO}$
Bei 245° und 833 Mm. Druck	2·98	2·77.

Bis 210° verdampfte nichts von der Substanz; bis 230° floss das Quecksilber sehr langsam aus, etwas schneller bei 245°; doch dauerte es auch bei dieser Temperatur zwei Stunden, bis kein Quecksilber mehr ausfloss, d. h. bis die Arbeit der Zerlegung des Polymeren geleistet war. Nach dem Erkalten roch der Kugelinhalt nach Monochloraldehyd und war nur mässig gefärbt.

Da bei Atmosphärendruck bis 210° überhaupt keine Vergasung eintritt, hoffte ich durch Erhitzen der Substanz in der Barometerleere den Siedepunkt des unzersetzten Polymeren unter die Zerfallstemperatur herabdrücken zu können. Ich bestimmte desshalb die Dampfdichte auch nach A. W. Hofmann's Methode (mit Anilindampf):

Angewandte Substanz	0·0467 Grm.
Volum des Dampfes	125·89 CC.
Temperatur des Dampfes	181·5°C.
Temperatur der Luft	30°C.
Barometerstand, reducirt auf 0°	748·7 Mm.
Höhe der Quecksilbersäule	698·5 Mm.,
wovon 198·5 Mm. im Mantelrohr.	
Reducirter Druck	117·45 Mm.
Dauer des Verdampfens	20 Minuten.

Dampfdichte, bezogen auf Luft:

	Gefunden	Berechnet für $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CHO}$
Bei 181·5° u. 117·45 Mm. Druck	3·089	2·77.

Es hat also abermals Zerfall in Monochloraldehyd stattgefunden.

Vergleicht man die beiden Dampfdichtebestimmungen, so fällt auf, dass bei der ersten der Zerfall des Polymeren viel länger gedauert hat, als bei der zweiten. Es kommt hier eben ausser den beiden gewöhnlichen Factoren der Dissociation: „Temperatur und Zeit“ auch ein dritter „der Druck“ zur Geltung.

Was das praktisch beste Verfahren zur Darstellung grösserer Mengen von Monochloraldehyd betrifft, so verdient nach meinen bisherigen Erfahrungen die zweite Methode, die sich auf die Umwandlung des krystallisirten Polymeren in Monochloraldehyd stützt, den Vorzug vor der früher beschriebenen, die auf der Zerlegung des Hydrats beruht. Man gelangt nämlich leicht vom unreinen Hydrat zum reinen krystallisirten Polymeren, das man nur über freiem Feuer zu destilliren braucht, um reines Monochloraldehyd zu erhalten. Wenn man das Product sofort, und zwar bei höherer Temperatur (über 100°) verarbeitet, ist weiter keine Vorsicht nöthig, weil dann die Polymerisation nicht zur Geltung kommt. Will man aber das Monochloraldehyd für Reactionen bei niedriger Temperatur und durch längere Zeit verwenden, so leite man seinen Dampf über Kupfervitriolbimstein (bei 90°), auf welche Weise man ein wenigstens durch mehrere Tage unveränderliches Monochloraldehyd gewinnt.

Nachdem es mir zuerst gelungen ist, das Monochloraldehyd rein zu erhalten, glaube ich mir das Recht der weiteren Untersuchung wahren zu dürfen.

Schliesslich sei mir gestattet, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. A. Lieben für die freundliche Unterstützung, die er mir bei Ausführung dieser Arbeit zu Theil werden liess, meinen Dank auszusprechen.
