

## Notiz über Parachloraldehyd.

Von Dr. **Konrad Natterer.**

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. Juli 1885.)

Die folgenden Zeilen beziehen sich auf das krystallisirte Polymere des Monochloraldehyds, dessen Darstellung ich vor beiläufig drei Jahren in den Monatsheften (III. pag. 461 f.) beschrieben habe. In zarten Nadeln krystallisirend eignet sich dieses Polymere zur Gewinnung von wasserfreiem Monochloraldehyd, insofern es sich beim Erhitzen in letzteren umwandelt.

Um diese Umwandlung genauer kennen zu lernen, hatte ich damals zwei Dampfdichtebestimmungen ausgeführt, deren Daten in der citirten Abhandlung enthalten sind. Die erste Bestimmung hat gelehrt, dass bei Atmosphärendruck bis  $210^{\circ}$  keine Vergasung eintritt; oberhalb dieser Temperatur ging die Substanz in Dampfform über; nach zweistündigem Erhitzen auf  $245^{\circ}$ , wonach die Dampftension constant blieb, war das Polymere vollständig in Monochloraldehyd dissociirt (berechnete Dampfdichte 2·77, gefunden 2·98).

Das andere Mal bestimmte ich die Dampfdichte in der Barometerleere bei der Temperatur des kochenden Anilin. Hierbei glaubte ich für die Dampfdichte die Zahl 3·089 gefunden zu haben, welche abermals Zerfall in Monochloraldehyd anzeigte.

Bei neuerlicher Durchsicht der Zahlen habe ich nun aber gefunden, dass ich damals aus Versehen in die Rechnung für den Druck die Zahl 117·45 Mm. eingeführt habe, während im Apparat thatsächlich ein Druck von 43·85 Mm. geherrscht hatte. (Aus den angegebenen Daten ergeben sich 47·45 Mm. Druck; am Massstab, mit dem die Höhe der Quecksilbersäule gemessen worden, ist aber dann noch, wie sich nachträglich herausstellte, eine Correctur von  $+ 3\cdot6$  Mm. anzubringen.)

Legt man diesen Druck von 43·85 Mm. der Rechnung zu Grunde, so findet man die Dampfdichte = 8·27. Diese Zahl fällt aber ziemlich genau zusammen mit dem Dreifachen der Dampfdichte des Monochloraldehyd ( $2·77 \times 3 = 8·31$ ).

Um ganz sicher zu gehen, habe ich das Verhalten des kristallisirten Polymeren des Monochloraldehyd beim Erhitzen im Vacuum neuerdings untersucht.

0·0674 Grm. aus einer grösseren Menge von Polymerem, die ich in den letzten Jahren als Nebenproduct bei der Darstellung von Monochloraldehydhydrat erhalten hatte, gaben bei der Hoffmann'schen Dampfdichtebestimmung mit Anilindampf:

Volum des Dampfes . . . . .	105·8 CC.
Temperatur des Dampfes . . . . .	181·5° C.
Temperatur der Luft . . . . .	30° C.
Barometerstand, reducirt auf 0° . . . . .	732·6 Mm.
Höhe der Quecksilbersäule . . . . .	496 Mm.
wovon 110 Mm. im Mantelrohr	
Reducirter Druck . . . . .	230·5 Mm.
Dauer des Verdampfens circa $\frac{1}{2}$ Stunde.	

Im Eimerchen blieb 1 Mgrm. eines kohligten Rückstandes. Beim Erkalten stieg das Quecksilber ziemlich rasch in die Höhe und nahm fast den ursprünglichen Stand ein. Hierbei schlug sich im Rohr eine dickliche Flüssigkeit nieder, die in einigen Stunden nicht erstarrte, auch nicht in Berührung mit Krystallen des Polymeren.

Dampfdichte, bezogen auf Luft:

Gefunden	Berechnet für $C_2H_3ClO$
2·71	2·77

Unerwarteter Weise hatte also Dissociation in Monochloraldehyd stattgefunden. Es war jedoch unschwer zu erkennen, dass diese letztere bedingt sei durch Spuren von Schwefelsäure, die der verwendeten Substanz von der Darstellung her trotz wiederholtem Umkrystallisiren noch anhaffeten.

Um diese Schwefelsäure zu entfernen, wurde das (geschmolzene) Polymere mit verdünnter Kalilauge bei 100° geschüt-

telt, dann mit Wasser gewaschen und aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

Bei Anwendung von 0·0237 Grm. der so erhaltenen Substanz (vom Schmelzpunkt  $87^{\circ} - 87\cdot5^{\circ}$ ):

Volum des Dampfes . . . . .	59·9 CC.
Temperatur des Dampfes . . . . .	$181\cdot5^{\circ}$ C.
Temperatur der Luft . . . . .	$20^{\circ}$ C.
Barometerstand, reducirt auf $0^{\circ}$ . . . . .	746·1 Mm.
Höhe der Quecksilbersäule . . . . .	693·5 Mm.
wovon 120 Mm. im Mantelrohr	
Reducirter Druck . . . . .	46·9 Mm.

Im Eimerchen blieb nichts zurück.

Der Quecksilberstand blieb eine halbe Stunde constant. Beim Erkalten stieg das Quecksilber sehr rasch in die Höhe; im obersten Theil des Rohres schlug sich eine Flüssigkeit nieder, die bei weiterem Erkalten zu Krystallen des Polymeren erstarrte. Nach vollständigem Erkalten betrug der Quecksilberstand fast Barometerhöhe (nur um 1 Mm. weniger).

Dampfdichte, bezogen auf Luft:

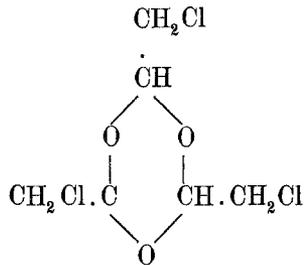
	Gefunden	Berechnet für $(C_2H_3ClO)_3$
Bei $181\cdot5^{\circ}$ und 46·9 Mm. Druck . . .	8·25	8·31

Diese Dampfdichtebestimmung an reinem Polymeren hat also in Übereinstimmung mit der vor drei Jahren ausgeführten ergeben, dass sich das krystallisirte Polymere des Monochloraldehyd im Vacuum ohne Dissociation vergasen lässt und dass ihm die Formel  $(C_2H_3ClO)_3$  zukommt.

Das krystallisirte Polymere des Monochloraldehyd entspricht also vollständig dem Paraldehyd; es ist ein Trichlorsubstitutionsproduct des letzteren.

Im Vacuum lässt es sich destilliren; es siedet unter einem Druck von 10 Mm. bei  $140^{\circ}$  C. Sein Geruch ist ähnlich dem des Paraldehyd.

Die Constitutionsformel für dieses Polymere gestaltet sich nach der des Paraldehyd auf folgende Weise:



Die Chloratome in diesem symmetrischen Trichlor-Paraldehyd sind in Bezug auf die Sauerstoffatome ähnlich gestellt, wie das Chloratom des Monochloracetal. Damit hängt vielleicht zusammen, dass in beiden Körpern das Chlor so schwer herausgenommen werden kann.

Das krystallisirte Polymere des Monochloraldehyd ändert sich nicht: bei Behandlung mit Eisen und Essigsäure, bei zwei-stündigem Erhitzen mit Silberacetat und Eisessig auf  $100^\circ$ , bei ein-stündigem Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf  $100^\circ$ , beim Kochen mit Kalilauge. Natriumäthylat in alkoholischer Lösung wirkt bei gewöhnlicher Temperatur gar nicht, bei  $100^\circ$  nur langsam ein.

---