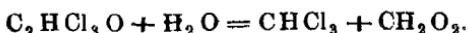
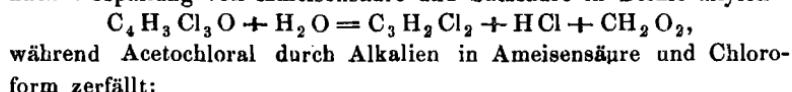


hydrat bestand, wurde abdestillirt, um das Chlorcalcium zu entfernen, und schon hier trat die für das Crotonchloralhydrat charakteristische Eigenschaft nicht ein, dass zuerst das feste Hydrat im Kühler in kleinen Blättchen sich absetzt. Das wässerige Destillat wurde mit etwa der vierfachen Menge concentrirter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



Das Dichlorallylen siedet bei 78°, hat das Gasvolumengewicht 54.5 ($\text{H}=1$) und enthält 65.14% Cl. Das Chloroform siedet bei 63°, hat das Gasvolumengewicht 59.75 und enthält 89.12% Cl. Die Unterschiede sind also so bedeutend, dass an eine Verwechselung, 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., vorgetr. vom Verfasser.)

Um den Sulfaldehyd $\text{C}_2\text{H}_4\text{S}$ darzustellen, leitet man Schwefelwasserstoff in wässerigen Aldehyd. Allmälig 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, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{S}_3$ 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 $6(\text{C}_2\text{H}_4\text{S}) + \text{H}_2\text{S}$ 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, allmälig 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 Zersetzung 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° fest und schmilzt bei -2° , es beginnt bei 35° 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 direkt zu erhalten, schlugen fehl. Aldehyd und fester Schwefelaldehyd sind bei gewöhnlicher Temperatur ohne Einwirkung und bei 100° 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 Gasvolumgewicht zu 61.2, eine Zahl, die vollständig mit der oben gefundenen übereinstimmt.

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

(Vorgetragen von Hrn. V. Meyer.)

Nachdem der Eine von uns vor ungefähr einem Jahre durch Ueberführung der Sulfobenzoësäure in Isophtalsäure für die der Oxybenzoësäure entsprechenden Substitutionsproducte der Benzoësäure (s. g. „Ortho-Reihe“), die 1,3 Stellung nachgewiesen und sich so mit 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 Oxybenzoëreihe 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 NH₂-Gruppe in der Amidobenzoësäure und ihrem Aether durch COOH zu ersetzen; dass die Chlorsalylsäure 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 Brombenzoësäure-Methyläther*), welcher nach der Methode

*) Aetherarten der Brombenzoësäure waren bisher nicht bekannt. Der erwähnte Methyläther, durch Einwirkung von Jodmethyl auf das Silbersalz erhalten, bildet, aus Alkohol krystallisiert, prächtige, harte, durchsichtige Tafeln, die bei 31°—32° schmelzen.

Bei der Verbrennung gaben: 0,1957 Grm. Substanz 0,8210 Grm. CO₂ und 0,0618 Grm. H₂O.

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

Die Indifferenz des Aethers gegen Natrium röhrt jedenfalls davon her, dass in Folge einer beginnenden Einwirkung des Natriums auf die COOCH₃-Gruppe, das Metall sich sofort mit einer dünnen Schicht bedeckt, welche dasselbe unwirksam macht. Ein direchter Versuch mit Benzoeäther bestätigt diese Ansicht. Bringt man Benzoeäther in trockenem Benzol mit Natrium zusammen, so umkleidet sich das Metall alsbald mit einer Schicht, welche seine weitere Wirkung aufhebt.