Vorläufige Mittheilung über einige Verbindungen des Chlorals und die Bildung des Chloralids;

von G. Staedeler.

(Briefliche Mittheilung an d. Red.)

Da bisher noch keine Versuche darüber angestellt worden sind, ob die chlorhaltigen Substitutionsproducte der Aldehyde ähnliche Verbindungen eingehen können, wie die reinen Aldehyde, so habe ich Herrn Kyburg von Solothurn veranlaßt, eine Untersuchung hierüber vorzunehmen. Es hat sich herausgestellt, daß sich das Chloral dem Acetylaldehyd ganz ähnlich verhält. Es bildet mit Ammoniak eine Verbindung, welche das Silber in spiegelnder Form reducirt, und Schwefelwasserstoff fällt daraus einen schwefelhaltigen Körper, der wahrscheinlich dem Thialdin zur Seite steht, der aber noch nicht mit Säuren verbunden werden konnte. Läßt man Schwefelwasserstoff auf eine wässrige Lösung des Chlorals einwirken, so scheidet sich eine schwerlösliche krystallinische Verbindung ab, die mit dem Acetylmercaptan zu vergleichen, übrigens viel leichter zersetzbar ist, indem sie schon während des Trocknens Schwefelwasserstoff verliert. Durch Kochen von Chloralhydrat mit Blausäure und Salzsäure erhält man eine syrupförmige, der Milchsäure ähnliche Säure, und ebenfalls gelingt es leicht, krystallinische Verbindungen des Chlorals mit zweifach-schwefligsaurem Natron und Ammoniak hervorzubringen. — Das Nähere über diese Körper wird alsbald mitgetheilt werden.

Ich habe bei dieser Gelegenheit auch das Chloralid darstellen lassen, um die von mir aufgestellte Formel $C_{10}H_2Cl_6O_6$, die bekanntlich mehrfache Anfechtung erfahren hat, zu controliren. Man hat derselben nicht weniger als drei andere Formeln: $C_{12}H_8Cl_7O_8$ (Gerhardt), $C_8HCl_5O_4$ (Laurent)

und $C_8H_2Cl_5O_5$ (Gmelin) zur Seite gestellt, von denen indess die letztere durchaus keine Wahrscheinlichkeit hat und deshalb unberücksichtigt bleiben konnte. Die übrigen drei Formeln fordern nahezu gleiche Mengen Kohlenstoff, weichen aber im Chlorgehalt wesentlich von einander ab; es war somit eine Chlorbestimmung ausreichend, um über jene Formeln zu entscheiden. Gerhardt's Formel verlangt 64,13 pC., Laurent's Formel 68,67 pC., die meinige 65,94 pC. Chlor. Die Analyse des Herrn Kyburg stimmte mit meinen früheren Angaben überein.

Da die Analysen des Chloralids zu den ersten gehören, welche ich ausgeführt habe, so mußte es mich freuen, sowohl die von mir gewonnenen Resultate, wie auch die daraus abgeleitete Formel kürzlich von Kekulé (diese Annalen CV, 293) bestätigt zu finden; hinsichtlich der Bildung dieses Körpers kann ich aber Kekulé's Ansicht nicht beitreten. Nach Kekulé läßt sich die Zersetzung des Chlorals durch folgende Gleichung ausdrücken :

Er nimmt also an, wie auch ich es früher gethan habe, daß für die Bildung des Chloralids die Gegenwart von Wasser nothwendig sei. Ich habe indess jetzt das Chloralid aus reinem Chloral durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure darstellen lassen, und Kekulé hat sogar rauchende Schwefelsäure dazu angewandt. Es war also kein Wasser vorhanden, das in die Zersetzung eingehen konnte. Meiner Ansicht nach besteht die Einwirkung der Schwefelsäure auf Chloral darin, daß sie die folgende Spaltung hervorbringt :

Es entsteht mithin zunächst die dreiatomige Modification des Chlorals, *unlösliches Chloral*, und dieses würde in Chloralid und Chloroform, oder statt dessen in Kohlenchlorür und Chlor-

wasserstoff zerfallen. Arbeitet man in größerem Mafsstabe, so beobachtet man in der That, dafs einmal mit Schwefelsäure behandeltes, völlig flüssiges Chloral auf neuen Zusatz von Schwefelsäure fast augenblicklich zu unlöslichem Chloral erstarrt, und das Zerfallen desselben in Chloroform und Chloralid erinnert an die Zersetzung, die es auch durch fixe Alkalien erleidet; es entsteht dabei ebenfalls Chloroform, nur ist hier die Zersetzung weit tiefer greifend. — Die von Kekulé beobachtete Entwicklung von Kohlenoxyd bei der Darstellung des Chloralids mufs mithin von einem secundären Zersetzungsprocefs herrühren, darin bestehend, dafs 1 Aeq. Chloral in dieses Gas und Chloroform oder dessen Zersetzungsproducte zerlegt wird.

Ueber die Einwirkung des Cyanammoniums auf Alloxan;

nach A. Rosing und L. Schischkoff*).

Die Beziehungen der Formeln des Alloxans und der Harnsäure, wonach in letzterer CyNH_2 an der Stelle von O_2 in dem ersteren angenommen werden könnte:

liefsen Rosing und Schischkoff versuchen, ob nicht das Alloxan durch die Einwirkung von Cyanammonium in Harnsäure umgewandelt werden könne, entsprechend der Gleichung:

Das Resultat des Versuchs entsprach dieser Erwartung nicht. Bei allmählichem Zusatz einer Lösung von Alloxan zu einer Cyanammoniumlösung entsteht fast augenblicklich ein reichlicher weißer Niederschlag, der unter dem Mikroskop verfilzte Krystalle zeigt. In kaltem Wasser ist dieser Niederschlag unlöslich; durch siedendes Wasser wird er fast vollständig zersetzt und aus der Flüssigkeit krystallisirt dann nur eine sehr geringe Menge eines seideglänzenden Pulvers. In Kali und in Ammoniak ist der Niederschlag leichtlöslich, kann

*) Compt. rend. XLVI, 102.