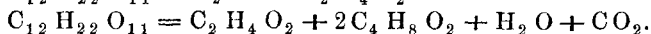
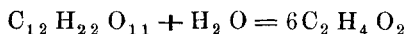


Denkbar ist es auch, dass selbst im Vacuumapparate eine theilweise Zersetzung des Zuckers durch trockne Destillation oder durch Einwirkung der Alkalien eintrat und dass sich dann mit dem stets auftretenden Ammoniak die entstandenen Säuren verflüchtigten. Oxalsäure und Ameisensäure sind bekannte Zersetzungsprodukte des Zuckers bei der Einwirkung von Alkalien auf denselben, Essigsäure bildet sich ebenfalls immer bei der trocknen Destillation des Zuckers. Neben dieser hätte sich in dem vorliegenden Falle auch Buttersäure gebildet. Durch folgende einfache Reaktionsgleichungen liessen sich diese Processe erklären:



Allerdings ist es uns nicht gelungen durch einen directen Versuch, bei dem eine gesättigte Zuckerlösung, die durch Zusatz von Aetzkali ganz schwach alkalisch gemacht war, bei möglichst niedriger Temperatur der Destillation bis zur beginnenden Hellfärbung des Retorteninhaltes unterworfen wurde, das Auftreten von Essigsäure und Buttersäure zu beobachten. Bei der complicirten Zusammensetzung des gereinigten Dicksaftes in Rübenzuckerfabriken können in dem Vacuumapparate die verschiedensten chemischen Processe verlaufen, deren Nachahmung durch directe Versuche, bei denen immer nur kleine Quantitäten von Zucker verarbeitet werden können, nicht wohl möglich ist. Wir müssen uns deshalb einstweilen darauf beschränken, durch die obigen Versuche das Auftreten von Ameisensäure, Essigsäure und Buttersäure im Condensationswasser der Vacuumapparate in Rübenrohrzuckern nachgewiesen zu haben, die Erklärung der Bildung dieser Säuren müssen wir uns vorbehalten.

Carlsruhe, Januar 1875.

25. Oscar Jacobsen: Ueber eine krystallisirte Modification des Dichloraldehyds.

(Eingegangen am 25. Januar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Wenn man Dichloracetal mit etwa der fünffachen Menge kalter, gewöhnlicher Schwefelsäure mischt, so verdickt sich der abgeschiedene Dichloraldehyd nach einiger Zeit zu einer halbflüssigen Masse, welche neben gewöhnlichem Dichloraldehyd und einer sehr geringen Menge der schon von Paterno beschriebenen, amorphen, polymeren Modification desselben wesentlich einen zweiten polymerisirten Dichloraldehyd enthält. Diese Verbindung, die ich ohne Präjudiz hinsichtlich ihrer Molekulargrösse Paradichloraldehyd nennen will, ist leicht völlig rein zu erhalten, indem man jene verdickte Masse mit Wasser, dann mit

verdünntem Weingeist auswäscht, in wenig heissem Alkohol löst und die beim Erkalten ausgeschiedenen Krystalle aus Alkohol umkrystallisirt.

Sie entsteht ebenfalls aus fertigem, gewöhnlichen Dichloraldehyd, wenn man diesen mit Schwefelsäure in Berührung lässt, während hingegen die aus letzterem bei Gegenwart kleiner Mengen Salzsäure entstehende, amorphe, in Alkohol unlösliche Modification keine Spur von Paradichloraldehyd einschliesst.

Die Analysen ergaben:

	Gefunden.		Berechnet.
Kohlenstoff	21.00	21.12	21.24 pCt.
Wasserstoff	2.04	1.98	1.77 -
Chlor	62.54	62.52	62.83 -
Sauerstoff	—	—	14.16 -

Der Paradichloraldehyd krystallisirt aus Alkohol in grossen, oft sehr regelmässig und vollständig ausgebildeten, hexagonalen Pyramiden (Seitenkanten = $78^{\circ} 40'$) vom spec. Gewicht 1.69.

Sie sind leicht löslich in heissem, viel weniger leicht in kaltem Alkohol, löslich ferner in Aether, Kohlenwasserstoffen und Essigsäure. Siedendes Wasser löst nur Spuren; aus dieser Lösung scheiden sich beim Erkalten mikroskopische Krystalle derselben Form ab.

Der Schmelzpunkt liegt bei $129-130^{\circ}$. Die geschmolzene Verbindung erstarrt beim Erkalten zu grossen Krystallen. Bei $210-220^{\circ}$ sublimirt sie unter Bildung einer geringen Menge gewöhnlichen Dichloraldehyds.

Eine schnelle und vollständige Umwandlung in diese flüssige Modification findet erst zwischen 240° und 245° statt, am leichtesten beim Erhitzen der Substanz in dem einen Schenkel eines knieförmig gebogenen, zugeschmolzenen Glasrohrs. Durch concentrirte Schwefelsäure wird die Umwandlung schon bei $120-130^{\circ}$ bewirkt.

Eine Bestimmung der Dampfdichte ist nach dem Vorhergehenden nicht ausführbar. Ebenso wenig gelang es mir, Derivate des Paradichloraldehyds darzustellen, aus deren Zusammensetzung ein Schluss auf die Molekulargrösse desselben gemacht werden könnte.

Von Chlor wird die Substanz, in Tetrachlorkohlenstoff gelöst, in der Kälte bei directem Sonnenlicht langsam angegriffen; es entsteht wesentlich Trichloracetylchlorid. Phosphorpentachlorid wirkt erst ein bei der Temperatur, bei welcher an und für sich schon gewöhnlicher Dichloraldehyd entsteht. Aus Essigsäureanhydrid, worin die Verbindung namentlich in der Wärme äusserst leicht löslich ist, scheidet sie sich unverändert wieder ab.

Rostock, den 23. Januar 1875.