

Daten an einen solchen mit dreigliedriger Kohlenstoffkette, und zwar an das Amidoacrolein zu denken<sup>1)</sup>.

Wir hoffen, auf dem von uns eingeschlagenen Wege diesen wichtigen Fragen experimentell näher treten zu können, indem wir die Proteinstoffe den oben beschriebenen Reactionen unterziehen.

#### 184. Traugott Sandmeyer: Ueber Aethyl- und Methylhypochlorit.

(Eingegangen am 9. April; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer früheren Mittheilung<sup>2)</sup> zeigte ich, wie beim Mischen von Alkohol mit starker, wässriger, unterchloriger Säure der Ester derselben sich sofort als gelbes Oel abscheidet<sup>3)</sup>. Die Säure, dargestellt durch Uebersättigen von Natronlauge mit Chlor, zeigte aber eine so

<sup>1)</sup> Bemerkenswerth sind folgende Beziehungen zwischen der procentischen Zusammensetzung von Gelatine resp. deren Pepton und Amidoacrolein:

Gelatine nach Scheerer, Ann. 40, 46	Amidoacrolein
C 50.5	50.7 pCt.
H 6.9	7.0 »
N 18.8	19.7 »
Leimpepton nach Nencki, Zersetzung der Gelatine	Amidoacrolein + H <sub>2</sub> O
C 41.1	40.5 pCt.
H 6.8	7.9 »
N 15.3	15.7 »

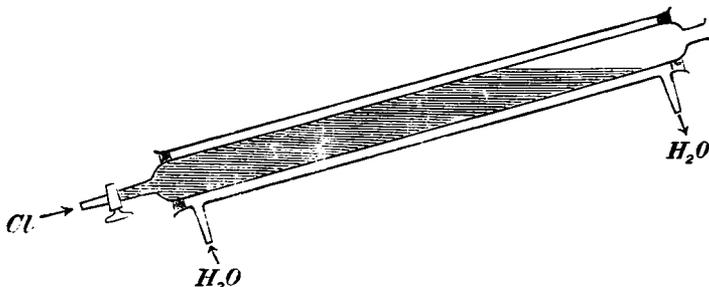
<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 1767.

<sup>3)</sup> Die Aeußerung des Hrn. Richard Möhlau (diese Berichte XIX, 281) betreffend, muss ich bemerken, dass ich im Verlauf meiner Untersuchung mit der Arbeit des Hrn. R. Schmitt und Goldberg (J. pr. [2] 19, 393) bekannt, lange vorher aber durch gleiche Versuche, nämlich Einwirkung von trockenem Chlorkalk auf Alkohol, auf die Existenz von Aethylhypochlorit aufmerksam wurde, indem ich durch Auffangen des Destillates unter Wasser eine geringe Menge eines Oeles erhielt, das sich bei der Analyse als ein, durch 20 pCt. Chloroform verunreinigtes Aethylhypochlorit erwies.

Professor Schmitt hat in jener Arbeit bloss die sehr nahe liegende Vermuthung ausgesprochen, dass sich hierbei vielleicht Unterchlorigsäureäthylester bilde, ohne irgend einen Beweis dafür zu bringen.

Weil sich diese Reaction nicht zur Darstellung des Esters eignete, habe ich sie weggelassen.

grosse Zersetzlichkeit, dass mitunter die Menge des erhaltenen Esters sehr gering ausfiel. Eine fast quantitative Ausbeute wurde aber erzielt, als ich die Natronlauge mit dem Alkohol mischte und nun erst Chlor unter Kühlung einleitete. Um auch das Uebergiessen in den Scheidetrichter, bei der Flüchtigkeit und dem heftigen Geruch eine sehr unangenehme Operation, zu ersparen, bediente ich mich folgenden Apparates: Eine etwa 3 cm weite und 40 cm lange Glasröhre wurde am untern, etwas ausgezogenen Ende mit einem Glashahn verschmolzen und das obere Ende zu einem etwa 1 cm weiten Hals verengert. Diese Röhre, die also einen schmalen, sehr in die Länge gezogenen Scheidetrichter darstellte, steckte nun, in einem so langen, gläsernen Kühlmantel, dass unten nur der Hahn und oben der Hals aus demselben herausschaute, wie beistehende Figur es andeutet.



Zu dreiviertel mit einer Lösung von einem Theil Natron und einem Theil Alkohol in 9 Theilen Wasser gefüllt, wird sie zur Verminderung des Druckes in eine schwach geneigte, fast horizontale Lage gebracht, dann durch den Hahn mit einem Chlorentwickler verbunden. Man lässt den Druck in demselben etwas zunehmen und öffnet hierauf vorsichtig den Hahn, so dass das Chlor in regelmässigem Strom in das Kühlrohr eintritt und ein Zurücksteigen der Natronlauge vermieden wird.

Zur Kühlung genügt gewöhnliches Leitungswasser, das man rasch den Kühler passiren lässt. Die eintretenden Blasen werden sofort absorbirt, die Flüssigkeit färbt sich gelb, trübt sich später und an Stelle der verschwundenen Chlorblasen bleiben Oeltropfen übrig, die, in die Höhe steigend, auf der Salzlösung sich als gelbe Oelschicht ansammeln. Es ist darauf zu achten, das Einleiten des Chlors zu unterbrechen, bevor die Blasen ganz unabsorbirt die Flüssigkeit passiren, weil sonst die Selbstzersetzung des Esters schon einige Minuten nach der Darstellung beginnt. Nach beendeter Chlorirung wird der Kühler aufrecht gestellt, durch Oeffnen des Hahnes die Salzlösung von dem Aethylhypochlorit getrennt und letzteres, wenn nöthig, zum Trocknen in ein Kölbchen mit Chlorcalcium abgelassen.

## Methylhypochlorit.

Von Interesse musste es sein, das nächst niedere Homologe und zugleich Anfangsglied dieser Körperklasse, das Methylhypochlorit, darzustellen, um so mehr, als es der erste der zwei theoretisch möglichen, einfach gechlorten Methylalkohole ist. Zu dem Zwecke wurde eine Lösung von 4 Theilen Natron, 3 Theilen Methylalkohol und 36 Theilen Wasser in den vorhin beschriebenen Apparat gebracht und Chlor eingeleitet, das anfänglich rasch absorbiert wurde; die Flüssigkeit färbte sich gelb, bald trat aber ein Punkt ein, wo es den Anschein hatte, als ob die eintretenden Blasen unabsorbiert die Flüssigkeit wieder verliessen. Dass das entweichende Gas kein Chlor war, zeigte sich aber durch die äusserst heftige Explosion, die eintrat, als ein damit gefülltes Reagensrohr einer Flamme genähert wurde. Trotz dieser etwas unangenehmen Eigenschaft versuchte ich doch dasselbe zu condensiren, indem ich es durch ein Chlorcalciumrohr in ein, in einer Kältemischung aus Schnee und Kochsalz befindliches Kölbchen leitete.

Kautschukverbindungen hatte ich dabei vermieden und durch Kork ersetzt, ferner das Einleiten des Chlors unterbrochen, sobald die gelbe Farbe des anfänglich gebildeten Natriumhypochlorits durch Uebergang desselben in Chlornatrium verschwunden war und die Flüssigkeit zu schäumen anfang, um das entweichende Methylhypochlorit nicht mit unabsorbiertem Chlor zu verunreinigen. Ich erhielt eine ziemliche Menge einer stark gelb gefärbten, äusserst flüchtigen Flüssigkeit von durchdringendem Chlorgeruch, die sich mit Methylalkohol mischen liess, ohne darauf einzuwirken, während Aethylhypochlorit mit Aethylalkohol sofort unter Bildung von Aldehyd reagirt. Um zu sehen, ob dieselbe weniger explosiv sei als ihr Dampf, wurden einige Tropfen in eine kleine, gekühlte Porzellanschale gegossen und sofort entzündet. Ein starker Knall und eine Zertrümmerung der Schale war die fast dynamitartige Wirkung.

Da die erwähnten Explosionen immer durch absichtliche Entzündung herbeigeführt wurden, eine momentane Selbstzersetzung aber nie beobachtet wurde, riskirte ich noch den Siedepunkt dieses Esters zu bestimmen. Es wurde in einem langhalsigen Fractionirkölbchen, in dem, um Siedeverzug zu verhindern, einige Glassplitter sich befanden, eine etwas grössere Menge condensirt, dann nach dem Aufsetzen des Thermometers und Herausnehmen aus der Kältemischung das Kölbchen mit einer Röhre, die ins Freie führte, verbunden und der Boden desselben durch Eintauchen in eine Schale mit lauwarmem Wasser erwärmt. Das Thermometer, das eine Temperatur von 15° zeigte, sank während des Siedens auf 12° herunter, wo es constant

blieb; bei einer zweiten Bestimmung stieg es von  $10^0$  auf  $12^0$ ; es ist letzteres also, bei einem Barometerstand von 726 mm, der Siedepunkt von Methylhypochlorit.

Die Analyse desselben wurde in analoger Weise, wie beim Aethyl-ester ausgeführt, indem ich das Gas kurze Zeit über die Oberfläche einer, in einem langhalsigen, gewogenen Kölbchen befindlichen, angesäuerten Jodkaliumlösung streichen liess, dann durch Wägen die Gewichtszunahme und durch Titriren mit unterschwefligsaurem Natrium die ausgeschiedene Jodmenge bestimmte.

Titer des  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ : 1 ccm = 0.00515 g Jod. Gewicht der Substanz 0.1576 g. Verbraucht 118.1 ccm, ausgeschiedene Jodmenge also 0.608215 g, entsprechend 0.085003 g Chlor.

Ber. für $\text{C}_2\text{H}_3\text{OCl}$	Gefunden
Cl 53.35	53.93 pCt.

Von Körpern mit einer so eigenartigen Constitution wie diese Ester. sind es doch im Hydroxyl durch Chlor substituirte Alkohole, und bei der Beweglichkeit ihrer Chloratome liess sich nun erwarten, dass sie besonders nach zwei Richtungen im Stande wären, auf andere Körper einzuwirken, erstens sich an ungesättigte Verbindungen anzulagern, zweitens das Chlor durch andere Radicale ersetzen zu lassen. Diese Hoffnungen haben sich nur theilweise erfüllt. Ich liess z. B. Kohlenoxyd, Aethylen, Amylen, Acetylen und Fumarsäureäthylester auf Aethylhypochlorit einwirken, sogar bei erhöhter Temperatur, ohne Einwirkung zu beobachten. Einzig mit schwefliger Säure vereinigen sie sich direct und unter Erhitzung zu Chlorsulfonsäureestern.

#### Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Unterchlorigsäureester. Chlorsulfonsäureäthylester.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde zuerst Aethylhypochlorit dargestellt, dann nach dem möglichst vollständigen Ablassen der Salzlösung der Kühler wieder in eine fast horizontale Lage gebracht, um den zurückgebliebenen Ester über eine möglichst grosse Kühlfläche auszubreiten, und nun trockenes Schwefeldioxyd bis zum vollständigen Verschwinden der gelben Farbe des Esters eingeleitet. Das erhaltene Oel, mit kaltem Wasser gewaschen und mit entwässertem Kupfervitriol getrocknet, zeigte vollständige Uebereinstimmung mit dem von Behrend <sup>1)</sup>, Claësson <sup>2)</sup> und Anderen dargestellten Aethylschwefelsäurechlorid oder Chlorsulfonsäureäthylester, z. B. den ungemein zu

<sup>1)</sup> Journ. pr. Chem. [2] 15, 28.

<sup>2)</sup> Journ. pr. Chem. [2] 19, 248.

Thränen reizenden Geruch, ferner die Eigenschaft, mit Alkohol gemischt, nach einigen Augenblicken stürmisch Chloräthyl zu entwickeln. Die Analyse bewies denn auch die Identität.

0.215 g Substanz gaben 0.3554 g Baryumsulfat.

Ber. für $C_2H_5OSO_2Cl$	Gefunden
S 22.18	22.72 pCt.

#### Chlorsulfonsäuremethylester.

Gasförmiges, mit Chlorcalcium getrocknetes Methylhypochlorit und trockenes Schwefeldioxyd wurden gleichzeitig in ein gekühltes Kölbchen geleitet und zwar so, dass die schweflige Säure immer vorherrschte. Die erhaltene Flüssigkeit wurde zweimal der fractionirten Destillation unterworfen und dadurch chemisch reiner Chlorsulfonsäuremethylester als eine bei einem Barometerstand von 722 mm zwischen 132—133° vollkommen unzersetzt siedende, wasserhelle Flüssigkeit von äusserst heftigem Geruch erhalten.

0.199 g Substanz gaben 0.3593 g Baryumsulfat.

Ber. für $CH_3OSO_2Cl$	Gefunden
S 24.46	24.82 pCt.

Paul Behrend, der diesen Ester durch Einwirkung von Methylalkohol auf Sulfurylchlorid erhielt, scheint demnach ein sehr unreines Product erhalten zu haben, da derselbe nach seiner Angabe<sup>1)</sup> etwas über 100° erhitzt unter Verkohlungs sich zersetzen soll und sogar im vollkommenen Vacuum nicht unzersetzt sich destilliren lasse.

Von den verschiedenen Darstellungsarten für Chlorsulfonsäureester möchte wohl vorliegende die einfachste sein, da sie in kürzester Frist die Herstellung kleinerer Mengen ermöglicht.

Zürich, chem.-analyt. Laboratorium des Polytechnikums.

<sup>1)</sup> Journ. pr. Chem. [2] 15, 33.