

*Über die Einwirkung schwacher Affinitäten auf Aldehyd.*Von **Dr. Adolf Lieben.**

In neuerer Zeit ist eine ziemlich grosse Anzahl von Derivaten des Aldehyds entdeckt worden und man hat versucht daraus Rückschlüsse auf die Constitution desselben zu machen. Diese Derivate sind aber von chemisch so verschiedener Natur, dass es fast den Anschein gewinnt, als ob man schlechterdings dem Aldehyd mehrere rationelle Formeln beilegen müsste, je nachdem man seine Beziehung zu den einen oder den andern der aus ihm abgeleiteten Körper darstellen will. Es ist das wenig stabile Gleichgewicht, in dem die Atome des Aldehyds zu einander stehen, das eine so grosse Mannigfaltigkeit der chemischen Umsetzung unter dem Einflusse verschiedener Agentien bedingt, und das auch die Bildung isomerer Modificationen leichter zulässt als dies bei den meisten anderen Körpern der Fall ist. Dadurch wird die Erforschung der chemischen Natur des Aldehyds sehr erschwert. Das Studium der Einwirkung von Körpern, die nur mit schwacher Affinität begabt sind, schien mir in dieser Hinsicht ein besonderes Interesse darzubieten.

**Einwirkung von Jodäthyl auf Aldehyd.**

Äquivalente Mengen von Aldehyd und von Jodäthyl wurden gemischt und in zwei Glasröhren vertheilt, die dann zugeschmolzen und im Wasserbade erhitzt wurden. Das anfangs lebhaftes Sieden innerhalb der Röhren nahm immer mehr und mehr ab. Nach sechs Stunden wurde die erste, nach 38stündigem Erhitzen die zweite Röhre geöffnet. Der gelblich gefärbte Inhalt wurde destillirt. Durch eine Reihe von fractionirten Destillationen gelang es die Flüssigkeit in drei Partien zu spalten. Die erste flüchtigste Partie, die nur in sehr geringer Menge vorhanden war, bestand aus unverändertem

Aldehyd; die zweite bestand im Wesentlichen aus Jodäthyl, welches sowohl durch die Übereinstimmung der physikalischen Eigenschaften als auch durch Analyse nachgewiesen wurde; die dritte Partie endlich, nachdem sie durch Destillation über Chlorcalcium, Bleioxyd und Quecksilber gereinigt worden war, bestand aus einem bei 123 bis 124° siedenden flüssigen Körper, der neutrale Reaction und einen sehr angenehmen ätherartigen Geruch besass. Er brennt mit Alkoholflamme, ist etwas leichter als Wasser und nicht in allen Verhältnissen damit mischbar, in einem Überschuss von Wasser löst er sich jedoch auf; von Kalilauge wird er nicht angegriffen; mit einer ammoniakalischen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd erhitzt, scheidet er Silber aus. Diese Eigenschaften stimmen sehr nahe mit denen überein, welche Weidenbusch <sup>1)</sup> für die von ihm entdeckte isomere Modification des Aldehyds, die von Gerhardt Paraldehyd genannt worden ist, angegeben hat. Die Analyse gab folgende Werthe:

I. 0·2046 Grm. gaben 0·4000 Grm. Kohlensäure und 0·1685 Grm. Wasser.  
 II. 0·22 „ „ 0·4332 „ „ „ 0·1752 „ „

Die Substanz, die zur Analyse I gedient hatte, wurde nochmals destillirt und der zuerst übergehende Theil beseitigt; das darauf folgende Destillat wurde zur Analyse II verwendet.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C <sub>6</sub> <sup>2)</sup>	54·54	53·32	53·7
H <sub>12</sub>	9·09	9·15	8·85
O <sub>3</sub>	36·37	37·53	37·45
	<u>100·00</u>	<u>100·00</u>	<u>100·00</u>

In den analysirten Producten konnten noch Spuren von Jod nachgewiesen werden; es ist schwer, wenn man nicht mit grossen Mengen arbeitet, durch fractionirte Destillation das Jodäthyl vollkommen zu entfernen. Daraus erklärt sich der etwas zu gering gefundene Kohlenstoffgehalt. Übrigens lassen die angeführten Zahlen keinen Zweifel übrig, dass der untersuchte Körper wirklich mit Aldehyd isomer ist. Eine damit ausgeführte Dampfdichtenbestimmung ergab folgende Werthe:

<sup>1)</sup> Annalen d. Chem. und Pharm. Bd. 66, S. 155.

<sup>2)</sup> In der vorliegenden Abhandlung wurden die Äquivalente C=12, H=1, O=16 benützt.

Gewichtsüberschuss des mit Dampf gefüllten Ballons . . .	= 0·2487 Gramme.
Temperatur beim Zuschmelzen . . . . .	= 175°
Temperatur der Luft . . . . .	= 19°7
Barometerstand . . . . .	= 739·9 Millim.
Volum des Ballons . . . . .	= 100·7 C.-C.
Zurückgebliebene Luft . . . . .	= 0

Aus diesen Daten folgt:

Dampfdichte . . . . .	= 4·71
Nach der Formel $C_6H_{12}O_3$ berechnete Dampfdichte . . .	= 4·56

Wird diese mit dem Aldehyd isomere Substanz mit einem Tropfen Schwefelsäure versetzt, so verwandelt sie sich wieder in Aldehyd, das an dem Geruch, dem Siedpunkte, der Eigenschaft mit Kali zu verharzen und mit ammoniakalischer Silberlösung einen Silberspiegel zu geben, erkannt wurde. Auch diese Reaction wird von Weidenbusch für das Paraldehyd angegeben. Das Verhalten des Paraldehyds in der Kälte hingegen scheint von Weidenbusch nicht untersucht worden zu sein. Ich fand, dass die unter dem Einflusse von Jodäthyl auf Aldehyd entstandene und offenbar mit dem Paraldehyd identische Modification bei  $+7^\circ$  krystallinisch erstarrt. Die Krystalle schmelzen bei  $+12^\circ$  und so lange in der schmelzenden Masse noch Krystalle zugegen sind, wird sie auch wieder fest, sobald sie etwas unter  $12^\circ$  abgekühlt wird.

Geuther und Cartmell<sup>1)</sup> haben vor kurzem durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Aldehyd dieselbe isomere Modification, die hier beschrieben wurde, erhalten und daran die Bemerkung geknüpft, dass sie mit dem Elaldehyd von Fehling und dem Paraldehyd von Weidenbusch identisch ist. In der That findet nur in der Angabe des Siedpunktes für Elaldehyd (Fehling<sup>2)</sup>) gibt ihn bei  $94^\circ$  an) eine beträchtliche Abweichung Statt. Vielleicht können darüber spätere Versuche Aufklärung geben. Was die Schmelzpunkte betrifft, so gibt Fehling den Schmelzpunkt des Elaldehyds bei  $+2^\circ$  an, Geuther und Cartmell fanden ihn bei  $+10^\circ$ , ich fand ihn bei dem durch Einwirkung von Jodäthyl erhaltenen Körper bei  $+12^\circ$ . Diesen Abweichungen ist jedoch nur sehr geringe Bedeutung beizumessen und in keinem Falle können sie als Zeugnisse gegen die Identität dieser Körper geltend gemacht werden.

<sup>1)</sup> Annalen d. Chem. u. Pharm. Bd. 112, S. 16.

<sup>2)</sup> Annalen d. Chem. u. Pharm. Bd. 27, S. 320.

Ich überzeugte mich schon gelegentlich obiger Untersuchung, dass selbst sehr geringfügige Verunreinigungen von Einfluss auf den Schmelzpunkt sind; noch viel deutlicher wird sich diese leichte Ver rückbarkeit des Schmelzpunktes an demselben Körper bei der Untersuchung der Einwirkung von Cyangas auf Aldehyd herausstellen.

Die obigen Versuche haben dargethan, dass Aldehyd unter dem Einflusse von Jodäthyl bei 100° in eine isomere Modification von dreifacher Dampfdichte verwandelt wird, die mit dem durch Einwirkung von schwefliger Säure entstehenden Körper, ferner mit Paraldehyd und ohne Zweifel auch mit Elaldehyd identisch ist. Das Jodäthyl ist dabei ganz unverändert geblieben. Diese Reaction ist noch insofern bemerkenswerth, als man hätte denken können, dass Aldehyd und Jodäthyl sich direct zu einem Körper von der Zusammensetzung  $\left. \begin{array}{l} C_2H_4 \\ C_2H_5 \end{array} \right\} O$  vereinigen würden, ähnlich wie dies Simpson <sup>1)</sup> beim Erhitzen von Chloracetyl mit Aldehyd, wobei  $\left. \begin{array}{l} C_2H_4 \\ C_2H_3O \\ Cl \end{array} \right\} O$  entsteht, beobachtet hat.

#### Einwirkung von Cyangas auf Aldehyd.

Bekanntlich liefert Chlor mit Aldehyd Substitutionsproducte, als deren erstes nach Wurtz das Chloracetyl anzusehen ist. Cyan konnte sich entweder dem Chlor analog verhalten oder, wie man für wahrscheinlicher halten durfte, zur Umlagerung der Atome und zur Bildung isomerer Körper Veranlassung geben.

In durch eine Kältemischung gekühltes Aldehyd wurde Cyangas geleitet, das aus trockenem Cyanquecksilber durch Erhitzen entwickelt wurde. Das Cyan wurde in beträchtlicher Menge unter starker Volumvermehrung absorhirt. Die Aldehyd enthaltende Röhre wurde hierauf zugeschmolzen und bei gewöhnlicher Temperatur durch 18 Tage sich selbst überlassen. Während dieser Zeit färbte sich die ursprünglich farblose Flüssigkeit gelb, und die Röhrenwandung überzog sich mit einem sehr geringen bräunlichen Anflug eines festen Körpers (wahrscheinlich Paracyan). Die Röhre ward hierauf geöffnet und ihr Inhalt destillirt, wobei sich ein Strom von Cyangas entwickelte.

<sup>1)</sup> Compt. rend. XLVII. 874.

Zuerst destillirte unverändertes Aldehyd, dann ging bis  $10^{\circ}$  nur sehr wenig über, endlich von  $100$ — $124^{\circ}$  destillirte der ganze Rest. Dieser letzte schwerst flüchtige Theil erstarrte krystallinisch, als er in eine Kältemischung getaucht wurde. Die kleine Menge von Flüssigkeit, die noch über den Krystallen stand, wurde abgegossen, um diese selbst noch reiner zu gewinnen. Bei abermaliger Destillation, der die Krystalle unterworfen wurden, wobei etwas Bleioxyd zugesetzt worden war, ging die ganze Menge bei  $122$ — $123^{\circ}$  über. Die Analyse, die von diesem Destillat ausgeführt wurde, gab folgende Werthe:

0·3271 Grm. gaben 0·6478 Grm. Kohlensäure und 0·2709 Grm. Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C <sub>6</sub>	54·54	54·01
H <sub>12</sub>	9·09	9·20
O <sub>3</sub>	36·37	36·79
	<u>100·00</u>	<u>100·00</u>

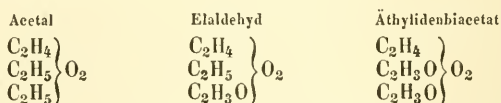
Das Aldehyd ist hier unter dem Einflusse von Cyan in dieselbe isomere Modification verwandelt worden, die sich, wie ich früher gezeigt habe, auch durch Einwirkung von Jodäthyl bildet.

Die analysirte Flüssigkeit besitzt neutrale Reaction, einen angenehmen ätherartigen Geruch, ist etwas leichter als Wasser, in einem Überschuss desselben löslich, wird von Kali nicht angegriffen, durch Schwefelsäure in Aldehyd verwandelt u. s. w., nur ihr Erstarungspunkt ist niedriger als der des mit Jodäthyl erhaltenen Körpers. Er liegt unter  $0^{\circ}$ , und der Schmelzpunkt der dabei erhaltenen Krystalle wurde bei  $+4^{\circ}$  gefunden. Da die übrigens ganz gleichen Eigenschaften des mit Cyan und des mit Jodäthyl dargestellten Körpers keinen Zweifel über ihre Identität zulassen, so muss die Verschiedenheit der Schmelzpunkte auf Rechnung minimier Verunreinigungen gestellt werden, die gerade auf diese Eigenschaft besonders grossen Einfluss zu üben scheinen. Auch begreift man danach, dass Fehling denselben Körper in Händen haben und doch den Schmelzpunkt bei  $2^{\circ}$  finden konnte.

Bei  $100^{\circ}$  scheint die Einwirkung des Cyans auf Aldehyd anders zu verlaufen als bei gewöhnlicher Temperatur. Ich habe mich überzeugt, dass dabei kein Elaldehyd gebildet wird. Der grösste Theil des Aldehyds bleibt unverändert, es entsteht etwas Cyanwasserstoffsäure und unter Umständen wie es scheint auch Metaldehyd.

Es ist interessant die Einwirkung von Cyan auf Aldehyd bei Ausschluss und bei Gegenwart von Wasser zu vergleichen. Im letzteren Falle bleibt, wie Liebig<sup>1)</sup> gefunden hat, das Aldehyd grösstentheils unverändert, das Cyan aber verwandelt sich, indem es die Elemente des Wassers aufnimmt, in Oxamid und oxalsaures Ammoniak. Im ersteren Falle hingegen bleibt, wie man aus der obigen Untersuchung ersieht, das Cyan unverändert und das Aldehyd geht in Elaldehyd über.

Es sei mir erlaubt hier vorläufig nur als Vermuthung auszusprechen, dass dem Elaldehyd (ich gebrauche Elaldehyd hier als allgemeine Bezeichnung, worunter ich die oben beschriebene Modification und auch das Paraldehyd begreife) die rationelle Formel  $\left. \begin{array}{l} C_2H_4 \\ C_2H_5 \\ C_2H_3O \end{array} \right\} O_2$  zukommen dürfte. Dieselbe drückt nicht nur die Isomerie mit dem Aldehyd aus und erklärt die dreifache Dampfdichte, die das Elaldehyd im Vergleich mit dem Aldehyd besitzt, sondern sie entspricht auch den freilich nur unvollkommen bekannten chemischen und physikalischen Eigenschaften des Elaldehyds. Nach der angegebenen Formel müsste das Elaldehyd gerade zwischen das Acetal und die von Geuther entdeckte zweifach essigsäure Verbindung gestellt werden.



In der That liegt das specifische Gewicht des Elaldehyds zwischen dem des Acetals und dem der zweifach essigsäuren Verbindung, sein Siedpunkt liegt bei 124°, der des Acetals bei 105°, der der zweifach essigsäuren Verbindung bei 168·8°. Das Elaldehyd wäre darnach als das Äthyl-Acetal des zweiatomigen Radicals Äthyliden  $C_2H_4$  zu betrachten, das, wie ich glaube, einer Reihe von Aldehyd-derivaten zu Grunde gelegt werden muss. Directe Versuche, die ich mir vorgesetzt habe, werden entscheiden, ob die für das Elaldehyd vorgeschlagene Formel definitiv beibehalten werden kann.

<sup>1)</sup> Annalen d. Chem. u. Pharm. Bd. 113, S. 246.

### Einwirkung von Salzlösungen auf Aldehyd.

Einwirkung von ameisensaurem Kali. Man konnte denken, dass unter dem Einflusse einer Lösung von ameisensaurem Kali bei erhöhter Temperatur entweder eine Umlagerung der Atome des Aldehyds stattfinden würde, oder auch dass die Elemente von Aldehyd und von ameisensaurem Kali geradezu zusammentreten und einen Körper von der Zusammensetzung des milchsäuren Kali geben würden. Eine derartige Reaction gewinnt an Wahrscheinlichkeit, wenn man sich die Entstehung des Alanins aus Aldehyd und die Bildung der Milchsäure aus Alanin vergegenwärtigt.

10 Gramme Aldehyd wurden mit einer concentrirten wässerigen Lösung von 9 Grammen ameisensaurem Kali in ein Glasrohr eingeschmolzen und im Wasserbade erhitzt. Beim Eingiessen des Aldehyds lagerte es sich als specifisch leichtere obere Schichte über die Salzlösung ohne sich damit zu mischen. Als nach dem Zuschmelzen der Röhre umgeschüttelt wurde, vermischten sich die beiden Schichten zu einer homogenen Flüssigkeit; zugleich trat reichliche Ausscheidung von Krystallen von ameisensaurem Kali, Erwärmung und Gesamtvolumencontraction ein. Beim darauf folgenden Erhitzen der Röhre im Wasserbade kam das darin enthaltene Aldehyd in lebhaftes Sieden; nach und nach jedoch nahm das Sieden an Lebhaftigkeit ab und zugleich spaltete sich die Flüssigkeit in zwei Schichten. Nach 24 Stunden, als das Sieden innerhalb des Rohres aufgehört hatte und die obere Schichte nicht merklich mehr an Volum zunahm, wurde die Glasröhre geöffnet und die obere gelb gefärbte Schichte von der Salzlösung, welche die untere Schichte bildete, getrennt. Beide Schichten besaßen denselben ungemein durchdringenden, Nase und Augen angreifenden Geruch.

Die untere Schichte stellt eine trübe Flüssigkeit dar. Durch Destilliren lässt sich die Substanz, die ihr den durchdringenden Geruch mittheilt, aus der wässerigen Lösung nicht isoliren. Durch Schütteln derselben mit Äther wird sie jedoch zum grössten Theile ausgezogen und bleibt dann beim Abdunsten des Äthers zurück. Ich überzeugte mich, dass sie mit der Substanz der obern Schichte vollkommen identisch ist. Die durch Schütteln mit Äther klar gewordene wässerige Flüssigkeit wurde abgedampft und die rückständige weisse

Salzmasse untersucht. Sie besass alle Reactionen von ameisen-saurem Kali. 1·2558 Grm. des bei 120° getrockneten Salzes gaben bei der Calcination 1·0181 Grm. kohlsaures Kali, entsprechend 45·82 Proc. Kalium. Der theoretisch berechnete Kaliumgehalt von ameisen-saurem Kali beträgt 46·43 Proc. Somit ist das ameisen-saure Kali bei seiner Einwirkung auf Aldehyd ganz unverändert geblieben.

Die obere Schichte lässt sich nicht destilliren, ohne einen beträchtlichen braunen Rückstand zu hinterlassen. Dabei steigt der Siedpunkt von 100° bis über 200°, doch geht das Meiste von 100 bis 130° über. Wird das erhaltene wasserhelle Destillat abermals der Destillation unterworfen, so hinterbleibt wieder ein brauner Rückstand u. s. w. Man ist nicht im Stande, einen rückstandslos flüchtigen Körper daraus zu gewinnen, vielmehr muss man annehmen, dass die Wärme verändernd einwirkt. Ich überzeugte mich ferner, dass diese Substanz beim Stehen an der Luft sich verändert, indem sie sich etwas färbt und eine dickliche Consistenz annimmt; da sie auch nicht durch Abkühlung in krystallinischem Zustand erhalten werden kann, so wurde durch diese Eigenschaften die Schwierigkeit der Untersuchung sehr erhöht. Um dennoch ihre chemische Natur festzustellen, war es nothwendig eine sehr grosse Anzahl von verschiedenartigen Versuchen zu machen, wozu ich natürlich einer viel grösseren Menge Substanz bedurfte, als bei dem angeführten Versuch aus 10 Grammen Aldehyd erhalten worden war. Die Darstellung geschah ebenso und ging ganz in derselben Weise vor sich, wie oben beschrieben wurde. Es musste sich nun zunächst darum handeln den neuen Körper von allen denjenigen Verunreinigungen, die nach der Art seiner Entstehung in ihm enthalten sein konnten, zu befreien, dann ohne ihn der Destillation unterworfen zu haben zu analysiren. Weitere Aufgabe war es dann sich zu überzeugen, ob der analysirte Körper ein chemisches Individuum oder ein Gemenge von mehreren Körpern sei, die unter dem Einflusse von ameisen-saurem Kali aus dem Aldehyd durch Spaltung zugleich entstanden wären.

Nach den Bedingungen, unter denen der neue Körper entsteht, kann er möglicher Weise mit ameisen-saurem Kali mit Wasser und mit Aldehyd, das der Reaction entgangen ist, verunreinigt sein. Um ihn von ameisen-saurem Kali zu befreien, wurde er wiederholt mit Wasser geschüttelt. Er bildet damit eine Emulsion, aus der er sich nur



sehr langsam als auf dem Wasser schwimmende Schichte abscheidet. Durch Erwärmung kann die Trennung der beiden Schichten beschleunigt werden. Nachdem sie mit Wasser gewaschen ist, wird die nun trüb erscheinende Flüssigkeit durch längere Digestion mit Chlorcalcium von Wasser befreit. Ich überzeugte mich, dass sie dabei nur Spuren von Chlorcalcium auflöst, die auf die Analyse nicht von erheblichem Einflusse sind. Obgleich das Aldehyd, wenn sie welches enthielt, schon durch Waschen mit Wasser grösstentheils beseitigt sein musste, wurde dennoch, um jede Spur davon zu entfernen, die vom Chlorcalcium abgegosene Flüssigkeit in einem Strom von Kohlensäure, Wasserstoff oder Stickstoff einer Temperatur von 70° durch einige Zeit ausgesetzt. Dabei destillirte nichts, doch wurde dem darüber streichenden Gas der charakteristische durchdringende Geruch mitgetheilt. Die klare gelbe Flüssigkeit wurde dann der Elementaranalyse unterworfen. Dabei wurde in die Glaskügelchen, welche zur Aufnahme der Substanz bestimmt waren, etwas chlorsaures Kali gebracht, um eine vollständige Verbrennung zu erzielen; es bleibt sonst, da die Substanz nicht ohne Rückstand flüchtig ist, etwas Kohlenstoff beim Glühen darin zurück. Dieselbe Vorsicht wurde auch bei allen später folgenden Analysen dieser Substanz angewendet. Zu den folgenden drei Analysen dienten drei Substanzen von verschiedenen Bereitungen. Die Substanz der Analyse I war durch 24stündiges Erhitzen im Wasserbade von ameisensaurem Kali mit Aldehyd, II durch 30—40stündiges Erhitzen, III durch 100stündiges Erhitzen dargestellt worden. Bevor zur Analyse geschritten wurde, waren die drei Substanzen auf die angegebene Weise von ameisensaurem Kali, Wasser und Aldehyd befreit worden.

I.	0·1899 Grm.	gaben	0·4698 Grm.	Kohlensäure	und	0·15 Grm.	Wasser.
II.	0·3953	„	1·0147	„	„	0·308	„
III.	0·3329	„	0·8763	„	„	0·2635	„

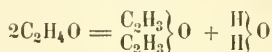
Daraus berechnet man in 100 Theilen:

	Gefunden		
	I.	II.	III.
Kohlenstoff . . . . .	67·47	70·00	71·79
Wasserstoff . . . . .	8·77	8·65	8·86
Sauerstoff . . . . .	23·76	21·35	19·35
	<hr/> 100·00	<hr/> 100·00	<hr/> 100·00

Man sieht aus diesen Zahlen, dass die analysirte Substanz keine isomere Modification des Aldehyds ist. Sie entsprechen annähernd der Formel  $C_4H_6O$  oder  $\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_3 \end{matrix} O$  welche verlangt:

C <sub>4</sub>	68·57
H <sub>6</sub>	8·57
O	22·86
	100·00

Die Formel  $C_4H_6O$  erlangt besonders dadurch grosse Wahrscheinlichkeit, wenn man sich erinnert, dass das ameisensaure Kali bei der Reaction, die zur Entstehung dieses Körpers Veranlassung gibt, ganz unverändert bleibt. Es brauchen nämlich zu seiner Entstehung bloß die Elemente des Wassers aus dem Aldehyd auszutreten, wie folgende Gleichung zeigt:



Es blieb nun übrig experimentell zu prüfen, ob die annähernde Übereinstimmung der durch Analyse gefundenen Zahlen mit der Formel  $C_4H_6O$  durch die Bildung eines so zusammengesetzten Körpers begründet oder eine bloß zufällige ist, ob der analysirte Körper demnach ein chemisches Individuum oder ein Gemenge darstellt. Zu diesem Zwecke wurden die folgenden Versuche angestellt.

Da der zu untersuchende Körper bei  $100^\circ$  entsteht, so setzte ich voraus, dass er auch einer solchen Temperatur ohne eine Veränderung zu erleiden ausgesetzt werden dürfe. Ich versuchte daher mit Hilfe eines sehr raschen Gasstroms ihn bei dieser Temperatur zu destilliren. Dabei wurde, da der Körper, wie schon oben erwähnt, an der Luft sich verändert, ein indifferentes und wohl getrocknetes Gas, entweder Wasserstoff, Stickstoff oder Kohlensäure angewendet. Die Substanz befand sich in einem Rohr, das in ein kochendes Wasserbad gestellt wurde und das oben mit einem doppelt durchbohrten Kork verschlossen war. Durch eine Bohrung war das Gaszuleitungsrohr bis nahe an den Boden der Röhre eingeführt, durch die andere ging das Ableitungsrohr, welches in eine wohl gekühlte Vorlage führte, die gleichfalls mit einem doppelt durchbohrten Kork versehen war. Aus der Vorlage führte eine Glasröhre entweder in eine zweite Vorlage oder, da sich diese nicht als nöthig erwies, in's Freie. Das Gas entwich mit dem charakteristischen durchdringenden Geruch, den es beim Durchstreichen durch die Flüssigkeit angenommen hatte. Obwohl

ein rascher Gasstrom angewendet wurde, ging die Destillation doch nur sehr langsam, und nachdem ungefähr die Hälfte der Flüssigkeit abdestillirt war, hörte sie ganz auf. In der Vorlage befand sich eine wasserhelle Flüssigkeit, die im Geruch und allen anderen Eigenschaften mit der ursprünglichen Flüssigkeit, bevor sie der Destillation unterworfen worden war, übereinstimmte, nur war sie dünnflüssiger als diese und war farblos, während die ursprüngliche Flüssigkeit stets mehr oder minder gelb gefärbt ist. Der Destillationsrückstand war eine dunkelrothe syrupdicke Flüssigkeit, die beim Erkalten beinahe fest wurde und den charakteristischen Geruch nur in viel schwächerem Grade besass. Die Analyse des wasserhellen Destillates und des rothen Rückstandes gab folgende Resultate:

Destillat 0·2689 Grm. gaben 0·6993 Grm. Kohlensäure u. 0·2088 Grm. Wasser.  
Rückstand 0·341 „ „ 0·8878 „ „ „ 0·2633 „ „

	Destillat	Rückstand
Kohlenstoff . . . . .	70·92	71·00
Wasserstoff . . . . .	8·62	8·58
Sauerstoff . . . . .	20·46	20·42
	<hr/>	<hr/>
	100·00	100·00

Man sieht daraus, dass Destillat und Rückstand gleiche Zusammensetzung mit einander und mit der ursprünglichen Flüssigkeit besitzen. Dies wäre nicht wohl möglich, wenn das Aldehyd bei der Reaction, die hier studirt wird, sich in mehrere Körper von verschiedener Zusammensetzung gespalten hätte. Diese Zahlen beweisen daher, dass entweder im Wesentlichen nur ein Körper von der obigen Zusammensetzung, oder dass zwei Körper von gleicher Zusammensetzung entstanden sind. Man könnte die ursprüngliche Flüssigkeit geradezu als eine Auflösung des Rückstandes im Destillat betrachten, wenn sie nicht in ihren Eigenschaften dem Destillat näher stünde als einer solchen Mischung zukäme. Dies erklärt sich aus dem Umstande, dass bei der Destillation durch den Einfluss der Temperatur von 100° die Menge des rückständigen auf Kosten von der des destillirenden Körpers wächst. Dieser Einfluss der Temperatur von 100° wurde auf zweierlei Art nachgewiesen.

Erstens indem man etwas von dem Destillate in ein Röhrechen einschmolz und dann durch mehrere Stunden im Wasserbade erhitzte. Dabei färbte sich die Flüssigkeit dunkler und ward etwas dickflüssiger,

Zweitens indem man das wasserhelle Destillat, dessen Analyse oben angegeben ist, abermals bei 100° im raschen Gasstrom destillirte. Es bleibt dabei eine dunkelrothe syrupdicke Flüssigkeit ähnlich der früher erhaltenen im Destillationsgefäße zurück, und eine wasserhelle Flüssigkeit wird als Destillat gewonnen. Der dunkelgefärbte Rückstand kann nur durch den Einfluss der Temperatur von 100° entstanden sein. Die zum zweiten Mal mittelst eines Gasstromes bei 100° destillirte Flüssigkeit gab bei der Analyse:

0·2144 Grm. gaben 0·5473 Grm. Kohlensäure und 0·1629 Grm. Wasser.

Kohlenstoff . . . . .	69·62
Wasserstoff . . . . .	8·44
Sauerstoff . . . . .	21·94
	<hr/>
	100·00

Man kann nun fragen, geht die Einwirkung der Temperatur von 100° dahin, das wasserhelle Destillat in einen isomeren Körper von dunkler Farbe und dickflüssiger Beschaffenheit zu verwandeln, oder bildet sich unter ihrem Einflusse ein anderer Körper, der, indem er sich in sehr geringer Menge der zu destillirenden Substanz beimischt, ihre physikalischen Eigenschaften wesentlich modifizirt, ohne ihre Zusammensetzung erheblich zu ändern? Die letztere Ansicht ist die viel wahrscheinlichere, wie man aus den folgenden Versuchen ersieht.

Nachdem durch die vorstehenden Versuche nachgewiesen war, dass der untersuchte Körper bei 100° eine Veränderung wenigstens in seinen physikalischen Eigenschaften erleidet, so musste man denken, dass auch bei seiner Entstehung dieselbe Veränderung in der Dauer des Erhitzens proportionaler Weise vor sich geht. Dies ist in der That der Fall; doch findet die Veränderung nur innerhalb gewisser Grenzen Statt und geht auch bei sehr langem Erhitzen nicht darüber hinaus. Um sich davon zu überzeugen, wurde in einem zugeschmolzenen Glasrohr Aldehyd mit ameisensaurem Kali bei einem Versuch durch 24 Stunden, in einem zweiten Versuch durch 30—40 Stunden, in einem dritten Versuch durch 100 Stunden erhitzt. Das Aldehyd ist schon nach 24stündigem Erhitzen verschwunden und in die neue Substanz umgewandelt, auch nimmt das Volum der oberen Schicht beim längeren Erhitzen nur mehr sehr wenig zu. Die Analysen der auf diese Art dargestellten Substanzen, nachdem sie von den anhängenden Verunreinigungen befreit worden waren,

sind bereits oben unter I, II, III angeführt worden. Man sieht daraus, dass beim längeren Erhitzen der Kohlenstoffgehalt langsam und nicht sehr bedeutend zunimmt. Zugleich ändern sich die physikalischen Eigenschaften. Die Substanz, die zur Analyse III gedient hatte, war eine dunkelrothe und sehr dickliche Flüssigkeit.

Es bilden sich demnach durch die Einwirkung von ameisensaurem Kali auf Aldehyd bei  $100^{\circ}$  als Hauptproduct der Körper  $C_4H_6O$  und zugleich durch weitergehende Einwirkung sehr geringe Mengen eines kohlenstoffreicheren Körpers. Beim längeren Erhitzen nimmt die Menge des letzteren etwas zu. Je mehr von ihm vorhanden ist, desto gefärbter, desto dickflüssiger und desto schwerer flüchtig wird das Product. Um den Körper  $C_4H_6O$  möglichst rein zu erhalten, konnte die Methode mit Hilfe eines raschen Gasstromes bei  $100^{\circ}$  zu destilliren nicht geeignet sein, da auch der kohlenstoffreichere Körper mit übergerissen werden kann. Durch mehrmals auf eben diese Weise wiederholte Destillation konnte man vielleicht zum Ziele kommen, doch da sich jedesmal ein Theil der Substanz der Destillation entzieht, so war diese Methode jedenfalls unvortheilhaft. Ich versuchte daher ob es möglich sei durch gewöhnliche Destillation, wobei wenigstens die obige Fehlerquelle wegfällt, den Körper in reinem Zustande zu gewinnen, oder ob die dazu erforderliche höhere Temperatur eine tiefer greifende Zersetzung bewirkt. Ich bediente mich dabei des schon oben beschriebenen Destillationsapparates, nur tauchte diesmal das Gaszuleitungsrohr nicht unter den Flüssigkeitsspiegel und es wurde nur ein sehr langsamer Gasstrom angewendet, indem es sich hier nur darum handelte eine sauerstofffreie Atmosphäre herzustellen. Statt des Wasserbades diente ein Ölbad. Bei  $130^{\circ}$  Öltemperatur kam die Flüssigkeit in's Sieden; bis  $200^{\circ}$  destillirte eine wasserhelle Flüssigkeit, die den charakteristischen Geruch und alle Eigenschaften des Körpers  $C_4H_6O$ , wie er bisher erhalten worden war, besass. Die Temperatur des Ölbad wurde bis auf  $300^{\circ}$  gesteigert, doch destillirte zwischen  $200^{\circ}$  und  $300^{\circ}$  nur sehr wenig einer bereits gelb gefärbten und trüben Flüssigkeit, die sich in 2 Schichten sonderte. Die untere Schichte bestand aus Wasser, das sich offenbar nur durch den Einfluss der Wärme auf die Substanz gebildet haben kann, die obere besass den charakteristischen Geruch. Auch in dem ersten Destillat, das zwischen  $130$  und  $200^{\circ}$  aufgefangen worden war, konnten Wassertröpfchen bemerkt werden. Der

Destillationsrückstand erstarrte beim Erkalten zu einer festen schwarzbraunen harzartigen Masse.

Die beiden Destillate, nachdem sie durch Abgiessen und Behandlung mit Chlorcalcium von Wasser befreit worden waren, wurden der Analyse unterworfen.

I. Destillat. 0·214 Grm. gaben 0·5259 Grm. Kohlensäure und 0·1664 Grm. Wass.

II. Destillat. 0·1868 „ „ 0·4934 „ „ „ 0·149 „ „

	I. Destillat	II. Destillat
Kohlenstoff . . . . .	67·02	72·02
Wasserstoff . . . . .	8·64	8·86
Sauerstoff . . . . .	24·34	19·12
	<u>100·00</u>	<u>100·00</u>

Die beiden Destillate sind, wie man aus der Vergleichung aller Eigenschaften entnahm, im Wesentlichen derselbe Körper, doch kann jedenfalls das erste Destillat, dessen Menge viel reichlicher war und das eine farblose Flüssigkeit darstellte, als das reinere Product angesehen werden.

Von allen bisher angeführten Analysen verdienen die eben erwähnte des ersten Destillates und diejenige, welche oben von der zum zweiten Male mittelst raschen Gasstromes bei 100° destillirten Flüssigkeit ausgeführt wurde, insofern am meisten Beachtung, als die dazu verwendeten Substanzen als am besten von allen Verunreinigungen befreit gelten können. Ich stelle im Folgenden die Resultate dieser beiden Analysen neben die nach der Formel  $C_4H_6O$  berechnete procentische Zusammensetzung:

	Berechnet	Gefunden	
$C_4$	68·57	69·62	67·02
$H_6$	8·57	8·44	8·64
$O$	22·86	21·94	24·34
	<u>100·00</u>	<u>100·00</u>	<u>100·00</u>

Obleich die Übereinstimmung keine so vollkommene ist, wie sie bei krystallisirten Substanzen oder solchen, die einen constanten Siedpunkt besitzen, leicht erreicht werden kann, so glaube ich dennoch, dass nach dem Vorstehenden kaum ein Zweifel bleiben kann, dass dem untersuchten Körper die Formel  $C_4H_6O$  zukommt. Dies gilt um so mehr als man leicht erklären kann, warum die nach der einen Methode mit Anwendung des raschen Gasstromes dargestellte Substanz zu viel, die durch directe Destillation erhaltene zu wenig

Kohlenstoff enthält. Im ersteren Falle nämlich konnte sie leicht mit Spuren des Kohlenstoff reicheren Körpers verunreinigt sein; im zweiten Falle ist dies nicht anzunehmen, dagegen kann die ziemlich lange Reihe von Operationen, denen sie zur Reinigung unterworfen worden war, leicht an einem zu geringen Kohlenstoffgehalt schuld sein, zumal die Substanz Sauerstoff aus der Luft anzuziehen vermag.

Der Körper  $C_4H_6O$  ist eine wasserhelle neutrale Flüssigkeit, die mit stark leuchtender russender Flamme brennt, etwas leichter ist als Wasser und einen charakteristischen durchdringenden Geruch besitzt; an der Luft stehend verwandelt sie sich in eine dicke fadenziehende Masse; in Wasser ist sie nicht ganz unlöslich und ertheilt ihm, selbst in sehr kleiner Menge zugesetzt, denselben Geruch, der in der wässerigen Lösung sogar noch schärfer hervortritt; mit Kali erhitzt sie sich und verharzt; mit ammoniakalischer Silberlösung gibt sie einen Silberspiegel; durch Schwefelsäure wird sie geschwärzt; mit Salpetersäure färbt sie sich dunkel, es findet eine sehr energische Reaction und Gasentwicklung Statt und es bleibt schliesslich eine rothe dickliche Masse zurück. Wird die farblose Substanz mit Wasser in einem Rohre geschüttelt, das man mit der Hand verschlossen hält, so bleibt auf der Haut ein kaum merklicher Fleck zurück, der sich aber allmählich intensiv gelb, zuletzt dunkelbraun färbt. Dabei wird die Haut durchaus nicht angegriffen. Die Ursache der Färbung scheint nur die zu sein, dass die an der Haut adhärirend zurückbleibende Substanzschicht sich allmählich oxydirt, und dass die dadurch entstehende harzartige Masse, die sich auch sonst beim Stehen an der Luft und besonders bei der Einwirkung von Salpetersäure bildet, sich sehr innig an die Haut anlegt.

Es ist schon oben erwähnt worden, dass die farblose Substanz in ein Röhrchen eingeschmolzen und im Wasserbade erhitzt, durch die blosse Einwirkung der Wärme etwas dickflüssiger wird und sich gelb färbt. Wird die Temperatur bei obigem Versuche durch Übertragen in ein Ölbad über  $200^\circ$  gesteigert, so verwandelt sich die Flüssigkeit ihm Röhrchen in eine beinahe feste schwarze Masse, über der etwas klares Wasser steht. Hieraus erklären sich nun alle Erscheinungen, die bei der Destillation der ursprünglichen Substanz auftreten. Ein Theil der Substanz destillirt unverändert über, ein anderer Theil verwandelt sich in eine harzartige schwarze Masse, wobei zugleich etwas Wasser ausgeschieden wird; das Wasser geht

in die Destillate über und findet sich, zum Beweise, dass es insbesondere bei Einwirkung höherer Temperatur entsteht, bei der oben beschriebenen Destillation vornehmlich im zweiten Destillat. Es ist wohl keine sehr gewagte Voraussetzung, dass derselbe bei höherer Temperatur entstehende schwarze harzartige Körper sich auch schon bei 100°, wenn auch nur in geringem Masse bildet, dass es eben jener kohlenstoffreichere Körper ist, auf dessen Existenz schon oben aus der Betrachtung der Analysen I, II, III geschlossen wurde. Er bildet sich als secundäres Product bei der Reaction, durch welche der Körper  $C_4H_6O$  entsteht, und zwar innerhalb gewisser enger Grenzen um so reichlicher, je länger man die Einwirkung bei 100° dauern lässt; durch seine Gegenwart wird dem erhaltenen Product die gelbe Farbe und ein im Vergleich mit dem reinen  $C_4H_6O$  etwas erhöhter Kohlenstoffgehalt so wie grössere Dickflüssigkeit mitgetheilt.

Es wurde nun, um die Natur dieses Körpers zu erforschen, der schwarzbraune harzartige Destillationsrückstand untersucht. Direete Analysen, die mit Substanzen verschiedener Bereitung angestellt wurden, ergaben:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff . .	77·57	80·59	79·23
Wasserstoff . .	8·49	9·04	8·42
Sauerstoff . .	13·94	10·37	12·35
	<u>100·00</u>	<u>100·00</u>	<u>100·00</u>

Die Harzmasse, die zur Analyse II gedient hatte, war durch 5ständiges Erhitzen bei 250° bereitet worden. Sie wurde pulverisirt und mit Äther behandelt, worin sie nur zum kleinen Theil löslich war. Die mit Äther ausgewaschene, auch in Alkohol unlösliche Masse gab, nachdem sie bei 100° im Kohlensäurestrom getrocknet worden war, die in Analyse III verzeichneten Resultate.

Ich führe diese Analysen nur an um zu zeigen, dass die durch Einwirkung höherer Temperatur auf den Körper  $C_4H_6O$  entstehende harzartige Substanz in der That bedeutend kohlenstoffreicher ist als er. Da jedoch gar keine Bürgschaft, ja nicht einmal die Wahrscheinlichkeit vorhanden ist, dass die analysirten Körper reine Substanzen sind, so wäre es müssig daraus Formeln zu berechnen. Sie enthalten vielleicht den Kohlenwasserstoff  $C_2H_2$ , der durch Austritt der Elemente des Wassers aus  $C_4H_6O$  entstehen könnte.



In dem Vorstehenden ist die Einwirkung von in Wasser gelöstem Ameisensäurem Kali auf Aldehyd bei 100° untersucht und bewiesen worden, dass dabei, indem die Elemente des Wassers aus dem Aldehyd austreten, ein Körper von der Zusammensetzung  $C_4H_6O$  entsteht. Das Ameisensäure Kali bleibt dabei unverändert und ich habe mich überzeugt, dass eine Lösung von Ameisensäurem Kali, die schon einmal gedient hat, im Stande ist, in neuen Mengen Aldehyd dieselbe Umwandlung einzuleiten. Es bleibt nun übrig zu ermitteln, ob diese Reaction eine spezifische des Ameisensäurem Kali ist, oder durch welchen dabei obwaltenden Umstand sie wesentlich bedingt wird. Zu diesem Zwecke wurden die folgenden Versuche angestellt.

**Einwirkung der Temperatur von 100° auf Aldehyd.** Reines Aldehyd wurde in eine Glasröhre eingeschmolzen und durch 90 Stunden im siedenden Wasserbade erhitzt. Das Aldehyd erlitt dabei keine Veränderung, nur nahm es wahrscheinlich durch Wirkung der in der Röhre mit eingeschlossenen Luft eine sehr schwache saure Reaction an.

**Einwirkung von Wasser auf Aldehyd.** Reines Aldehyd wurde mit dem 2—3fachen Volum Wasser in eine Glasröhre eingeschmolzen und im Wasserbade durch 90 Stunden erhitzt. Die Flüssigkeit hatte eine schwach saure Reaction angenommen, bestand übrigens aus Wasser und unverändertem Aldehyd.

Geuther und Cartmell <sup>1)</sup> haben in Übereinstimmung mit diesen Versuchen gefunden, dass Aldehyd für sich allein oder mit Wasser erhitzt kein Aldehyd gibt.

**Einwirkung von essigsäurem Natron.** Aldehyd wurde mit einer concentrirten Lösung von essigsäurem Natron in eine Glasröhre eingeschmolzen. Beim Erhitzen im Wasserbade bildeten sich ganz wie bei der Einwirkung von Ameisensäurem Kali zwei Schichten und das anfangs lebhaftes Sieden im Rohre hörte nach einiger Zeit auf. Nach 10stündigem Erhitzen, da die obere Schicht nicht mehr an Volum zuzunehmen schien, wurde die Röhre geöffnet. Ihr Inhalt zeigte denselben durchdringenden Geruch, den das mit Ameisensäurem Kali erhaltene Product besessen hatte. Die beiden Schichten wurden von einander getrennt und untersucht.

---

<sup>1)</sup> Annalen d. Chem. u. Pharm. Bd. 112. S. 20.

Die untere Schichte bestand aus einer wässerigen Lösung von ganz unverändertem essigsauerm Natron. 1·1952 Grm. des durch Abdampfen erhaltenen bei 200° getrockneten Salzes gaben 0·7704 Grm. kohlen-saures Natron, entsprechend 27·97 Proc. Natrium. Der aus der Formel berechnete Natriumgehalt von essigsauerm Natron beträgt 28·03 Proc.

Die obere Schichte besass dieselben Eigenschaften wie das durch ameisensaures Kali erhaltene Product. Um der Identität vollkommen sicher zu sein, wurde die Substanz der oberen Schichte wie oben mit Wasser gewaschen, mit Chlorecalcium getrocknet und hierauf bei 100° mittelst eines rasch durch die Flüssigkeit streichenden Kohlen-säurestromes destillirt. Man erhielt ein klares etwas gelbliches Destillat und eine rothbraune syrupdicke Flüssigkeit, die beim Erkalten harzartig erstarrte, als Rückstand. Das Destillat gab mit ammoniakalischer Silberlösung einen Silberspiegel und verharzte mit Kali; seine Analyse gab die folgenden Werthe:

0·1953 Grm. gaben 0·499 Grm. Kohlensäure und 0·1543 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

Kohlenstoff . . . . .	69·68
Wasserstoff . . . . .	8·77
Sauerstoff . . . . .	21·55
	<hr/>
	100·00

Das essigsauere Natron verhält sich daher gegen Aldehyd ganz eben so wie ameisensaures Kali.

Einwirkung von Seignettesalz. Aldehyd mit einer concentrirten Lösung von Seignettesalz in einer zugeschmolzenen Glasröhre bei 100° erhitzt, erleidet ganz dieselbe Umwandlung und in derselben Weise, wie sie auch durch ameisensaures Kali oder essigsaueres Natron hervorgebracht wird. Hier wie dort treten die Elemente des Wassers aus dem Aldehyd aus und es entsteht der Körper  $C_4H_6O$ , während das gelöste Salz völlig unverändert bleibt.

Da weder die Wärme für sich allein noch die Einwirkung von Wasser bei 100° im Stande ist die beschriebene Reaction auf Aldehyd hervorzubringen, so muss dieselbe an eine den angeführten Salzen gemeinsame Eigenschaft geknüpft sein. Ich halte es für sehr wahrscheinlich, dass diese gemeinsame Eigenschaft die schwach alkalische Reaction ist, die diesen Salzen, obgleich sie sogenannte

Neutralsalze sind, zukommt. Versuche, die ich über die Einwirkung neutraler und saurer Salze auf Aldehyd anzustellen beabsichtige, werden darüber entscheiden. Ich habe den Versuch gemacht, Wasser, dem durch einen sehr geringen Zusatz von verdünnter Kalilösung eine schwache alkalische Reaction ertheilt worden war, mit Aldehyd in einer zugeschmolzenen Röhre im Wasserbade zu erhitzen. Dabei bildete sich kein gewöhnliches Aldehydharz, sondern es schied sich am Grunde der Röhre eine rothbraune dicke Flüssigkeit aus, deren Volum mit der Dauer des Erhitzens sehr langsam zunahm. Als nach 95stündigem Erhitzen die Röhre geöffnet wurde, zeigte ihr Inhalt statt des bekannten Seifengeruches, der die Bildung von Aldehydharz begleitet, einen dem des Körpers  $C_4H_6O$  ähnlichen aber schwächeren Geruch. Die rothbraune Flüssigkeit verharzte mit Kali. Das durch Einwirkung von alkalischem Wasser gewonnene Product ist offenbar mit dem mittelst der obigen Salzlösungen erhaltenen Körper nicht ganz identisch, wie schon aus ihren verschiedenen specifischen Gewichten hervorgeht, doch scheint es zwischen ihm und dem Aldehydharz zu stehen. Dadurch wird nun auch die bis jetzt unerforschte Constitution des Aldehydharzes einigermaßen aufgehellt; es wird mindestens wahrscheinlich, dass die Bildung des Körpers  $C_4H_6O$  entweder der des Aldehydharzes vorhergeht, oder dass dieser Körper als Gemengtheil im Aldehydharz enthalten ist. Man könnte das letztere vielleicht als ein Gemenge aus dem Körper  $C_4H_6O$ , aus dem durch Oxydation daraus entstehenden Harz und aus jenem kohlenstoffreicheren Körper betrachten, der sich auch, besonders bei der lang dauernden Einwirkung von Salzlösungen auf Aldehyd bildet. Übrigens bleibt die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass unter dem Einflusse von kaustischem Kali auf Aldehyd auch noch vielleicht neben  $C_4H_6O$  ein Körper entsteht, der durch Einwirkung von Salzlösungen sich nicht bildet und der eben den charakteristischen widrigen Geruch des Aldehydharzes bedingen mag. Ich lasse hier noch einige Analysen von Aldehydharz folgen. Die beiden ersten rühren von Liebig, dem Entdecker des Aldehydharzes, her, die dritte Analyse ist von Weidenbusch, die vierte von mir angestellt worden. Meine Analyse bezieht sich auf Aldehydharz, das durch Einwirkung von Kalilauge auf wässriges Aldehyd bereitet, hierauf sorgfältig mit Wasser ausgewaschen und bei  $108^\circ$  im Kohlensäurestrom getrocknet worden war.

	Liebig <sup>1)</sup>		Weidenbusch <sup>2)</sup>	Lieben
Kohlenstoff . . .	65·68	73·34	70·40	66·86
Wasserstoff . . .	7·08	7·76	7·97	8·61
Sauerstoff . . .	27·24	18·90	21·63	24·53
	<u>100·00</u>	<u>100·00</u>	<u>100·00</u>	<u>100·00</u>

Ich führe diese Analysenresultate an, weil man trotz ihrer mangelhaften Übereinstimmung, die bei einem Gemenge nicht übersehen kann, doch daraus ersieht, dass sie den bei der Analyse des Körpers  $C_4H_6O$  erhaltenen Zahlen ziemlich nahe stehen.

Es gibt noch ein Derivat des Aldehyds, das unter dem Einflusse alkalischer Reaction entsteht, und das hier in Betracht gezogen werden muss. Ich meine den von Heintz und Wislicenus <sup>3)</sup> durch Einwirkung der Wärme auf Aldehydammoniak erhaltenen Körper, dem die Formel  $(C_2H_3)_4N \begin{matrix} N \\ | \\ H \end{matrix} O$  zukommt. Er stellt eine harzartige Masse dar und liefert mit Säuren unkrystallisirbare Verbindungen. Diese Eigenschaften und die Art der Entstehung machen eine Beziehung zwischen ihm und dem durch Einwirkung alkalischer Salzlösungen entstehenden Körper wahrscheinlich. Eine solche Beziehung tritt auch in den Formeln sogleich hervor, sobald man für den auf letztere Art entstehenden Körper  $C_4H_6O$  die wahrscheinliche rationelle Formel  $\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_3 \end{matrix} \begin{matrix} \} \\ \} \end{matrix} O$  schreibt. Die beiden Körper erscheinen dann der eine als das Ammoniumoxydhydrat, der andere als das Oxyd desselben Radicals  $C_2H_3$ . Wenn sich diese Beziehung experimentell bestätigt, so möchte der von Heintz und Wislicenus für das Radical  $C_2H_3$  vorgeschlagene Name Elallyl, der an die Homologie mit dem Allyl erinnern soll, kaum beizubehalten sein, da ein dem Allyloxyd homologer Körper wohl andere Eigenschaften als sie die oben beschriebene Substanz  $C_4H_6O$  zeigt, besitzen würde.

Schlussbetrachtungen. Als ich vor  $2\frac{1}{2}$  Jahren die Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Aldehyd studirte, habe ich den dadurch erhaltenen Körper als das Oxychlorür eines zweiatomigen, mit dem Äthylen isomeren Radicals betrachtet <sup>4)</sup>. Um an die nahe Beziehung zum Äthylen zu erinnern, und in der Voraussetzung, dass sich eine Reihe von Derivaten aus dem Aldehyd würde ableiten lassen,

<sup>1)</sup> Handwörterbuch der Chemie. Bd. 1. S. 187.

<sup>2)</sup> Annalen d. Chem. u. Pharm. Bd. 66, S. 152.

<sup>3)</sup> Pogg. Annalen d. Phys. u. Chem. Bd. 103, S. 577.

<sup>4)</sup> Compt. rend. XLVI. März 1858.

die mit den aus dem Äthylen abgeleiteten Körpern isomer, aber nicht identisch sein würden, habe ich jenes Radical Äthyliden genannt. Seitdem ist durch Versuche diese Ansicht bestätigt worden. Man kennt gegenwärtig eine Anzahl von Verbindungen, die sich am natürlichsten als Äthylidenverbindungen ansehen lassen und die mit den entsprechenden Äthylenverbindungen isomer sind. Ich führe die folgenden an:

Äthylidenechlorür	$C_2H_4Cl_2$	(Wurtz)
Äthylidenoxychlorür	$C_2H_4Cl \left. \begin{array}{l} O \\ C_2H_4Cl \end{array} \right\}$	(Lieben)
Äthylidenechloroacetat	$C_2H_4 \left. \begin{array}{l} O \\ C_2H_3O \\ Cl \end{array} \right\}$	(Simpson)
Äthylidenbiacetat	$C_2H_4 \left. \begin{array}{l} O_2 \\ C_2H_3O \\ C_2H_3O \end{array} \right\}$	(Geuther)
Äthylidenechloroäthylat	$C_2H_4 \left. \begin{array}{l} O \\ C_2H_5 \\ Cl \end{array} \right\}$	(Wurtz u. Frapollì)
Äthylidenbiäthylat (Acetal)	$C_2H_4 \left. \begin{array}{l} O_2 \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{array} \right\}$	(Stass)

Geuther und Cartmell <sup>1)</sup> haben den Namen Äthylidenoxychlorür für den durch Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Aldehyd erhaltenen Körper verworfen, weil er, wie sie sagen, sich auf die nachgewiesenermassen irrige Ansicht stützt, dass in dem Aldehyd eine Atomgruppe  $C_2H_4 = \text{Äthyliden}$  enthalten sei. Darauf habe ich Folgendes zu entgegnen:

1. Stützt sich mein Vorschlag, den durch Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Aldehyd dargestellten Körper als Äthylidenoxychlorür zu betrachten, nicht unbedingt auf die Annahme, dass in dem Aldehyd selbst die Atomgruppe  $C_2H_4 = \text{Äthyliden}$  enthalten sei. Man kann, nach meiner Meinung, den erwähnten Körper ebenso wie alle die früher angeführten Verbindungen sehr wohl als Verbindungen eines zweiatomigen, mit dem Äthylen isomeren Radicals (Äthyliden) ansehen, auch wenn es nachgewiesen wäre, dass dem Aldehyd selbst eine ganz verschiedene Constitution zukäme. Es genügt, dass unter dem Einflusse gewisser Agentien auf Aldehyd eine der Entstehung von Äthylidenverbindungen entsprechende Umlagerung der Atome eintritt.

<sup>1)</sup> Annalen d. Chem. u. Pharm. Bd. 112. S. 16.

2. Haben Geuther und Cartmell nicht den Nachweis geliefert, dass die Annahme der Atomgruppe  $C_2H_4 = \text{Äthyliden}$  in dem Aldehyd irrig ist. Übrigens, scheint mir, könnte ein solcher Nachweis nur darin bestehen, zu zeigen, dass das Aldehyd einzelne Reactionen darbietet, die sich nicht leicht aus der Formel  $C_2H_4O$  ableiten lassen. Ich meinerseits aber habe die Formel  $C_2H_4O$  niemals als allen Relationen des Aldehyds entsprechend hingestellt, sondern sie nur als Reactionsformel im Gerhardt'schen Sinn betrachtet, d. h. als den einfachsten Ausdruck für eine gewisse Summe von chemischen Beziehungen.

Ich will nun darthun, dass die gebräuchlichsten der für Aldehyd vorgeschlagenen rationellen Formeln gleichfalls nur gewissen Reactionen entsprechen, während sie mit anderen nicht leicht vereinbar sind. Betrachten wir zunächst die einst von Liebig vorgeschlagene Formel  $\left. \begin{matrix} C_2H_3 \\ H \end{matrix} \right\} O$ , die dem damaligen Zustande der Kenntnisse wohl am besten entsprechen mochte, wonach das Aldehyd als ein Oxydhydrat oder Alkohol anzusehen wäre. Mit einer derartigen Constitution des Aldehyds im Widerspruche stehen:

1. Die Einwirkung von Phosphorperchlorid, wodurch eine Verbindung  $C_2H_4Cl_2$  entsteht, während man im Sinne der obigen Formel  $C_2H_3Cl$  erhalten sollte.

2. Die Einwirkung von Chlor, welches mit Aldehyd Substitutionsproducte liefert, während mit Alkoholen Derivate anderer Art gebildet werden.

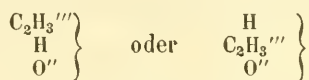
3. Die Einwirkung von Cyansäure, die mit Aldehyd unter Entwicklung von Kohlensäure Trigensäure gibt, indem sich  $3HCyO$  an der eintretenden Reaction betheiligen, während ihre Einwirkung auf Alkohole darin besteht, dass  $2HCyO$  mit einem Äquivalent des Alkohols zusammentreten.

4. Die Einwirkung aller der Agentien, welche zur Bildung der oben angeführten Äthylidenverbindungen Veranlassung geben, also der Chlorwasserstoffsäure, wasserfreien Essigsäure, des Chloracetyls u. s. w.

Man sieht aus dem Angeführten zur Genüge, dass das Aldehyd in sehr vielen Fällen ein anderes Verhalten zeigt als einer nach Art eines Alkohols constituirten Verbindung zukäme. Die Gerhardt'sche Formel  $\left. \begin{matrix} C_2H_3O \\ H \end{matrix} \right\}$ , wonach das Aldehyd als das Hydrür des sauerstoffhaltigen Radicals  $\text{Acetyl} = C_2H_3O$  erscheint, ist aber eben so wenig

im Stande den sämtlichen Reactionen des Aldehyds zu entsprechen. In der That lassen sich jene Derivate des Aldehyds, die ich als Äthylidenverbindungen bezeichnet habe, aus der Formel  $\left. \begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \\ \text{H} \end{matrix} \right\}$  so wenig ableiten als aus  $\left. \begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_3 \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \text{O}$ . Die Betrachtung der Einwirkung von Chlorkohlenoxydgas auf Aldehyd, wobei  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$  entsteht, ferner der Einwirkung alkalischer Salzlösungen, wenn dem dadurch erhaltenen Körper in der That die rationelle Formel  $\left. \begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_3 \end{matrix} \right\} \text{O}$  zukömmt, ist der Gerhard'tschen Formel ebenfalls nicht günstig. Es sind lediglich auch die beiden letzterwähnten Reactionen, welche sich der rationalen Formel  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$  für Aldehyd entgegensetzen, wenn man diese als eine allen chemischen Beziehungen entsprechende hinstellen wollte.

Ich erlaube mir nun eine rationelle Formel für das Aldehyd vorzuschlagen, die aus der Betrachtung sämtlicher Reactionen desselben abgeleitet ist und zu der sich die besprochenen drei Formeln gewissermassen wie specielle Fälle verhalten. Es ist dies die Formel:



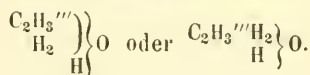
Darnach erscheint das Aldehyd als die Verbindung des dreiatomigen Radicals  $\text{C}_2\text{H}_3'''$  <sup>1)</sup> mit H und O''. Im Sinne der Typentheorie müsste es dem multiplen Wasserstofftypus  $\left. \begin{matrix} \text{H}_3 \\ \text{H}_3 \end{matrix} \right\}$  zugezählt werden. Die Vortheile dieser Formel vor den früher besprochenen ergeben sich schon bei einer kurzen Betrachtung. Man sieht leicht, dass, wenn bei dem durch die Formel  $\left. \begin{matrix} \text{H} \\ \text{C}_2\text{H}_3''' \\ \text{O}'' \end{matrix} \right\}$  ausgedrückten Körper durch eine Reaction (z. B. von Phosphorperehlorid) O entzogen und durch andere Atomgruppen ersetzt wird, der Rest  $\left. \begin{matrix} \text{H} \\ \text{C}_2\text{H}_3''' \end{matrix} \right\}$  sich in jeder Beziehung wie ein zweiatomiges Radical verhalten muss. Wo es sich nur um Betrachtung derartiger abgeleiteter Körper handelt, kann man diesen Rest  $\left. \begin{matrix} \text{H} \\ \text{C}_2\text{H}_3''' \end{matrix} \right\} = \text{C}_2\text{H}_4''$  geradezu als abgeleitetes zweiatomiges Radical ansehen.

<sup>1)</sup> Es steht nichts im Wege anzunehmen, dass Methyl als näherer Bestandtheil in dem Radical  $\text{C}_2\text{H}_3 = \text{CMe}$  enthalten sei. Das letztere erscheint dann ganz ebenso con-  
stituiert wie das dreiatomige Radical CH, als dessen Trichlorhydrin man das Chloro-  
form  $\text{CH}'''\text{Cl}_3$  betrachten kann und dessen Triäthylat  $\left. \begin{matrix} \text{CH}''' \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_3 \end{matrix} \right\} \text{O}_3$  von Kay darge-  
stellt worden ist. Nur um der Erfahrung noch näher zu bleiben, habe ich mich oben  
der Formel  $\text{C}_2\text{H}_3$  statt CMe bedient.

Ebenso wird bei gewissen anderen Reactionen, wenn z. B. H durch Cl ersetzt wird, der Rest  $\left. \begin{matrix} C_2H_3''' \\ O'' \end{matrix} \right\} = C_2H_3O$  sich in jeder Beziehung wie ein einatomiges Radical verhalten müssen und kann als abgeleitetes Radical einer Reihe von Aldehydderivaten zu Grunde gelegt werden.

Endlich lassen sich einige Verbindungen aus dem Aldehyd darstellen, in denen  $C_2H_3$  als einatomiges Radical enthalten ist (ebenso wie das Radical  $C_3H_5$  manchmal als dreiatomiges, manchmal als einatomiges Radical auftreten kann). Hierher gehören  $C_2H_3Cl$  von Harnitz-Harnitzky,  $(C_2H_3)_4N \left\{ \begin{matrix} \\ H \end{matrix} \right\} O$  von Heintz und Wislicenus und  $\left. \begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_3 \end{matrix} \right\} O$ .

Was die Äthylverbindungen und zunächst den Alkohol betrifft, zu dem Aldehyd in so naher Beziehung steht, so ist es eine Ansicht, die hier nicht zum ersten Male ausgesprochen und die, wie ich glaube, ziemlich allgemein zugegeben wird, dass 2H im Äthyl =  $C_2H_5$  eine etwas andere Stellung einnehmen als der Rest. Es stützt sich diese Ansicht theils auf die Betrachtung der Oxydation des Alkohols, wobei Aldehyd und Essigsäure entstehen, theils auf die Eigenschaften der Chlorsubstitutionsproducte des Äthers und Chloräthyls. Es liegt nun nach den früheren Erörterungen nahe, das Äthyl als ein aus dem dreiatomigen Radical  $C_2H_3$  abgeleitetes Radical zu betrachten, indem durch die Verbindung mit 2H ganz analog wie oben durch die Verbindung mit O'' das dreiatomige in ein einatomiges Radical verwandelt wird. Die dem entsprechende Formel des Alkohols ist



Ich ergreife zum Schlusse mit Vergnügen die Gelegenheit Herrn Prof. Schrötter für die Güte und Bereitwilligkeit, mit der er mir für die Ausführung vorliegender Untersuchungen alle Mittel seines Laboratoriums zur Verfügung stellte, meinen besten Dank auszusprechen.



# ZOBODAT - [www.zobodat.at](http://www.zobodat.at)

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften  
mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse](#)

Jahr/Year: 1860

Band/Volume: [41](#)

Autor(en)/Author(s): Lieben Adolf

Artikel/Article: [Über die Einwirkung schwacher Affinitäten auf Aldehyd.  
649-672](#)