

60. A. W. Hofmann: Zur Kenntniss des Methylaldehyds.

(Mittheilung aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium.)

Unter diesem Titel habe ich vor anderthalb Jahren (am 14. October 1867) der Berliner Akademie der Wissenschaften *) einige Beobachtungen mitgetheilt, welche gelegentlich eines Vorlesungsversuches über die Oxydation des Methylalkohols angestellt worden sind. Ich hatte nämlich gefunden, daß sich beim Auftreffen eines mit Holzgeistdämpfen beladenen Luftstroms auf einer glühenden Platinspirale ein Körper bildet, den ich seiner Entstehungsweise und seinen Eigenschaften nach als den Aldehyd der Methylreihe ansprechen zu dürfen glaubte. Diese Auffassung stützte sich, da es mir nicht gelungen war, den in Rede stehenden Körper im reinen Zustande zu isoliren, zumal auf seinen leichten Uebergang in Ameisensäure sowie in eine schön krystallisirte Schwefelverbindung von der Formel CH_2S , welche sich ihrer Zusammensetzung nach als ein Sulfaldehyd der Methylreihe darstellte.

Meine Mittheilung schloß mit den Worten:

„Ich habe die Absicht, bei eintretender Winterkälte die beschriebenen Methylaldehyde etwas genauer zu erforschen. Zunächst wird es nothwendig sein, den sauerstoffhaltigen Körper zu isoliren, um seine Dampfdichte zu nehmen, denn es könnte hier möglicherweise ein Aldehyd von höherem Moleculargewichte vorliegen. Es verdient ferner bemerkt zu werden, daß ein Körper von der Zusammensetzung CH_2S , dessen Eigenschaften, soweit dieselben bekannt sind, von denen der oben beschriebenen Verbindung nicht sehr wesentlich abweichen, bereits vor einigen Jahren von Hrn. Aimé Girard durch die Einwirkung des Wasserstoffs auf den Schwefelkohlenstoff erhalten, bis jetzt aber als Aldehydabkömmling nicht aufgefaßt worden ist. Vergleichende Versuche müssen entscheiden, ob beide Körper identisch sind.“

In ganz ähnlichem Sinne hatte ich mich schon früher in einem am 30. September der „Royal Society“ in London vorgelegten Aufsatze **) ausgesprochen.

„Eine eingehendere Erforschung des Methylalkohols und seiner Abkömmlinge,“ so schließt der Aufsatz, „bleibt noch auszuführen. Es ist absolut nothwendig, die Sauerstoffverbindung zu isoliren und ihre Dampfdichte zu nehmen, damit auf diese Weise ihr Moleculargewicht festgestellt werde. Wenn man bedenkt, mit welcher Leichtigkeit sich die Aldehyde polymerisiren, so wirft sich die Frage auf, ob der bei der langsamen Verbrennung des Methylalkohols gebildete Aldehyd durch die Formel CH_2O oder ein Multiplum dieser Formel ausgedrückt wird. Eine ähnliche Bemerkung gilt auch für den geschwefelten Ab-

*) Hofmann, Monatsberichte 1869, S. 665.

**) Hofmann, Proceedings of the R. Soc. Vol. XVI. S. 166.

kömmeling desselben. Es verdient erwähnt zu werden, daß eine mit dem Methylaldehyd isomere Verbindung, das Dioxymethylen $C_2 H_4 O_2$, des Hrn. Butlerow, bereits bekannt ist, und daß auch eine Schwefelverbindung von der Zusammensetzung $C H_2 S$ von Hrn. Aimé Girard dargestellt worden ist.⁴

Für die Wahrscheinlichkeit der Identität des bei der Oxydation des Methylalkohols entstehenden Körpers und der aus demselben abgeleiteten Schwefelverbindung beziehungsweise mit dem Dioxymethylen des Hrn. Butlerow und dem schwefelhaltigen Reductionsproduct des Hrn. Aimé Girard hat sich auch später (28. Januar 1868) Hr. Geuther^{*)} ausgesprochen, dem meine schon früher in diesem Sinne gemachten Andeutungen unbekannt geblieben waren.

Da die hier vorliegende Frage durch Versuche, die ich in neuerer Zeit angestellt habe, zu einem zeitweiligen Abschlufs gekommen ist, so möchte ich einigen kurzen Bemerkungen über diesen Gegenstand, die ich der Gesellschaft^{**)} schon früher vorgelegt habe, noch eine Erweiterung geben.

Die ersten Versuche, daß Methylaldehyd aus dem rohen Product abzuscheiden, welches sich beim Ueberleiten von Luft und Holzgeistdämpfen über eine glühende Platinspirale bildet, schlugen gänzlich fehl. Destillirt man dieses Product selbst bei sehr gelinder Temperatur, so hat man schliesslich einen Theil des Silbersalze reducirenden Körpers in dem Destillate, einen anderen Theil in dem Rückstande der Operation. Auf den Siedepunct der Flüssigkeit (Wasser und Holzgeist) scheint die Gegenwart des in derselben aufgelösten Methylaldehyds ohne allen Einfluß zu sein.

Zu einem etwas besseren Ergebnifs gelangte man, als eine gröfsere Menge des Rohproducts unter dem Recipienten der Luftpumpe über Schwefelsäure verdampft wurde. In diesem Falle blieb eine kleine Quantität einer gelblich weissen, amorphen Substanz zurück, deren Menge indessen gar nicht im Verhältnifs zu dem Volum und der Concentration der angewendeten Flüssigkeit stand.

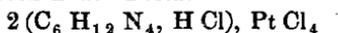
Diese Substanz zeigte im Wesentlichen die Eigenschaften, die Hr. Butlerow^{***)} dem Dioxymethylen beilegt. Namentlich erwies sich dieselbe, obwohl durch Verdampfen einer wässrig alkoholischen Lösung erhalten, dennoch in Wasser und Alkohol, ebenso in Aether unlöslich. Um mit Sicherheit zu entscheiden, ob hier derselbe Körper vorlag, welchen Hr. Butlerow unter den Händen gehabt hatte, wurde die durch Oxydation des Holzgeistes erhaltene Flüssigkeit mit Ammoniak versetzt und gleichfalls *in vacuo* abgedampft. Enthielt dieselbe Dioxymethylen, so würde sich bei der Oxydation ein schwefelhaltiges Product bilden, welches in Wasser löslich wäre. In der That wurde ein solches Product erhalten, welches in Wasser löslich war, und dessen Zusammensetzung durch die Analyse als $C_2 H_4 O_2 S$ bestimmt wurde.

*) Geuther, Zeitschrift für Chemie, N. F. IV, 159.

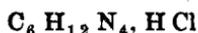
**) Hofmann, Berichte 1868, S. 198.

***) Butlerow, Ann. Chem. Pharm., CXI, 242.

methylen, so mußte die charakteristische unter dem Namen Hexamethylenamin von Hrn. Butlerow*) beschriebene Verbindung erhalten werden. Beim Eindampfen verwandelt sich die Flüssigkeit allmählich in einen braunen Syrup, aus dem sich in der That nach längerem Stehen farblos durchsichtige, sehr gut ausgebildete Rhomboeder von großem Glanze absetzten, welche alle Eigenschaften des Hexamethylenamins besaßen, wie sie Hr. Butlerow beschreibt: Löslichkeit in Wasser, geringere Löslichkeit in Alkohol, Unlöslichkeit in Aether, eigenthümlicher, wenig angenehmer Geruch nach Methylamin, Bildung eines krystallisirenden Chlorids und eines blaßgelben, schwach krystallinischen Platinsalzes. Durch die Güte des Hrn. Butlerow war ich in den Stand gesetzt, die so gebildete Base mit dem von ihm dargestellten Hexamethylenamin zu vergleichen. Um indessen jeden Zweifel zu verbannen, wurde das Platinsalz der Base analysirt. Die erhaltenen Platinprocente entsprechen der Formel



welche den untersuchten Körper als das Platinsalz des Hexamethylenamins charakterisirt.**) Hr. Butlerow hat ein Chlorid von der Zusammensetzung



analysirt.

Nach diesem Ergebniss konnte die Identität des aus dem Oxydationsproducte des Methylalkohols, schließlich durch Abdampfen im starren Zustande erhaltenen Körpers mit dem Dioxymethylen wohl nicht länger beanstandet werden. Ich kann gleichwohl noch einen weiteren Beweis für diese Identität anführen.

Behandelt man den Dioxymethylen mit Schwefelwasserstoff und Chlorwasserstoffsäure, gerade so wie ich früher die Methylaldehyd enthaltende Flüssigkeit behandelt hatte, so verwandelt sich dieser Körper in dieselbe schön krystallisirte schwefelhaltige Verbindung, die ich früher als den Sulfaldehyd der Methylreihe bezeichnet habe.

Das zu dem Versuche angewendete Material war theilweise nach dem von Hrn. Butlerow angegebenen Verfahren aus Jodmethylen, theilweise nach dem von Hrn. Heintz***) aufgefundenen Methode aus glycolsäurem Kalk dargestellt. Bei dieser Gelegenheit will ich nicht unerwähnt lassen, daß die Leichtigkeit, mit der man sich größere Mengen Monochloressigsäure und mithin auch Glycolsäure verschafft, letztere Säure als ergiebigste Quelle für den in Rede stehenden Körper bezeichnet, obwohl die Ausbeute nur wenige Procente der angewendeten

*) Butlerow, Ann. Chem. Pharm., CXV, 322.

**) Das Hexamethylenamin bildet auch eine wohlkrystallisirte Verbindung mit salpetersäurem Silber, die sich beim Erwärmen schwärzt und zersetzt. Die Silberprocente schwanken zwischen 38.16 und 40.75.

***) Heintz, Ann. Chem. Pharm. CXXXVIII, 40.

Glycolsäure beträgt. Für meine Versuche mit dem Dioxymethylen habe ich mich mit Vorliebe des von Heintz angegebenen Verfahrens bedient.

Der von dem Dioxymethylen dargestellte Schwefelkörper besitzt denselben Schmelzpunkt (216°) wie der aus dem Oxydationsproducte des Methylalkohols dargestellte. Derselbe Schmelzpunkt gehört auch dem von Hrn. Aimé Girard*) durch die Einwirkung nascenten Wasserstoffs auf Schwefelkohlenstoff gewonnenen Körper, sowie auch der Verbindung an, welche von Hrn. Husemann**) durch Erhitzen von Jodmethylen mit Natriumsulfid erhalten worden ist. Ich habe um diese Untersuchung zu vervollständigen beide Körper dargestellt und kann mich mit Bestimmtheit für ihre Identität mit den aus dem Oxydationsproducte des Methylalkohols sowie aus dem Dioxymethylen erzielten Schwefelverbindungen aussprechen. Dafs der Sulfaldehyd sich auch bei der Einwirkung von nascentem Wasserstoff auf die Senföle und selbst auf Schwefelcyankalium bildet, habe ich der Gesellschaft bereits in einem früheren Aufsatz***) mitgetheilt.

Dafs man einen Körper von den Eigenschaften des Dioxymethylens, welcher bei 152° schmilzt und bei noch höherer Temperatur siedet, nicht als den normalen Methylaldehyd CH_2O ansprechen kann, dafs auch die bei 216° schmelzende Schwefelverbindung nicht durch die Formel CH_2S ausgedrückt wird, liegt auf der Hand. Diese Substanzen sind offenbar polymere Methylaldehyde den in der Aethylreihe und anderen Reihen beobachteten Aldehyden von höherem Moleculargewicht entsprechend.

Wenn wir aber das Dioxymethylen ohne Bedenken als einen polymeren Methylaldehyd gelten lassen, so folgt daraus nicht, dafs sich dasselbe direct bei der Oxydation des Methylalkohols bildet. Es sprechen ganz gewichtige Gründe dafür, dafs dieser polymere Methylaldehyd ein secundäres Product ist, entstanden aus dem Körper CH_2O , dem Methylaldehyd *par excellence*, welcher bei dem Auftreffen von Luft und Holzgeistdämpfen auf der glühenden Platinspirale erzeugt wird.

Man erinnere sich, dafs dieses directe Product ein in Wasser und Alkohol vollkommen löslicher Körper ist, während sich das Dioxymethylen in diesen Flüssigkeiten vollkommen unlöslich zeigt. Es mag hier ferner erwähnt werden, dafs das Dioxymethylen einen nur äufserst schwachen Geruch besitzt, während die bei der Oxydation des Holzgeistes erhaltene Flüssigkeit einen penetranten Aldehydgeruch zeigt.

Die Annahme, dafs das directe Oxydationsproduct des Holzgeistes der normale Methylaldehyd sei und dafs sich derselbe erst später polymerisire, um in Dioxymethylen überzugehen, findet eine Stütze in der

*) Aimé Girard, Ann. Chem. Pharm. C. 806.

**) Husemann, Ann. Chem. Pharm. CXXVI. 294.

***) Hofmann, Berichte 1868. S, 176.

Gasvolumgewichtsbestimmung des Dioxymethylens, welche ich gelegentlich einiger Bemerkungen über „Dampfdichtebestimmungen in der Barometerleere“ der Gesellschaft bereits kurz mitgeteilt habe. *) Für diesen Körper hatte Hr. Butlerow in einer nach dem Gay-Lussac'schen Verfahren ausgeführten Bestimmung das Gasvolumgewicht 29.8 gefunden und darauf hin die Formel



aufgestellt, welche das theoretische Gasvolumgewicht 30 verlangt. Es ist dieses in der That die einzige experimentale Grundlage für das angenommene Moleculargewicht des fraglichen Körpers und die Auffassung desselben als Dioxymethylen.

Bei einer erneuten Bestimmung des Gasvolumgewichtes bin ich zu einem neuen wesentlich verschiedenem Ergebnisse gelangt, insofern drei Gasvolumgewichtsbestimmungen des bisher mit dem Namen Dioxymethylen bezeichneten Körpers, die Zahlen

15,37 14,94 14,69

geliefert haben, welche unzweideutig darauf hinweisen, daß die Moleculargröße desselben nur halb so groß ist, als sie sich aus dem Butlerow'schen Versuche ergeben hat, daß also dem Körper im Gaszustande die Formel



zukommt, welche das Gasvolumgewicht 15 verlangt und den normalen Aldehyd der Methylreihe darstellt.

Das Product, mit welchem die angeführten Versuche angestellt worden sind, war aus Glycolsäure bereitet worden, und es war also um einen letzten etwa noch vorhandenen Zweifel zu beseitigen, nur noch nöthig, die Gasvolumgewichtsbestimmung auch noch mit dem aus Jodmethylen dargestellten Körper zu wiederholen. Dieser Versuch ist seitdem vom Hrn. Butlerow**) selbst ausgeführt worden. Durch die abweichenden Resultate, welche ich erhalten hatte, veranlaßt, hat derselbe die Dampfdichte des von ihm dargestellten Körpers von Neuem genommen und ich habe das Vergnügen gehabt die von mir gefundene Zahl durch die Versuche eines so geschickten Experimentators bestätigt zu sehen. Auch Hr. Butlerow bezweifelt jetzt nicht, daß der in Rede stehende Körper im gasförmigen Zustande den Normalaldehyd des Methylalkohols darstellt.

Da sich nun die Oxydation des Methylalkohols in dem von mir zuerst beschriebenen Versuche, nämlich beim Zusammentreffen von Luft und Holzgeistdämpfen auf glühender Platinspirale im gasförmigen Zustande vollendet, so war ich, indem ich den gebildeten Körper als den normalen Methylaldehyd auffasste, von der Wahrheit doch nicht

*) Hofmann, Berichte 1865. S. 301.

**) Butlerow, Zeitschrift für Chemie. N. F. IV, 90.

ganz so weit entfernt, als einige Chemiker anzunehmen geneigt gewesen sind.

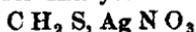
Dafs wir den Methylaldehyd, jenachdem wir ihn in starrer oder gasförmiger Form betrachten, ganz abgesehen von den ungleichen Aggregatzuständen, in zwei wesentlich von einander verschiedenen Molecularzuständen vor uns haben, dürfte nach den gegebenen Erläuterungen nicht bezweifelt werden. Uebrigens ist ja die Gruppe der Aldehyde vor allen übrigen Körperklassen durch die Vorliebe ausgezeichnet, mit der sich ihre Glieder in verschiedenen Molecularverdichtungen bewegen, und es kann daher nur der etwas plötzlich mit dem Aggregatzustandswechsel durch die Wärme bewirkte Uebergang aus einer Molecularverfassung in die andere auf den ersten Blick überraschen. Allein dieser Uebergang erfolgt gar nicht so plötzlich, als man versucht sein könnte zu glauben.

Es sei mir gestattet, hier noch eine Beobachtung anzuführen, welche ich bei den Volumgewichtsbestimmungen mehrfach Gelegenheit hatte zu machen. Wenn man die Dampfdichte eines Körpers in der Barometerleere genommen hat, so kehrt das Niveau der Quecksilbersäule in der Regel, sobald der Apparat erkaltet ist, also im Laufe von 1 bis $1\frac{1}{2}$ Stunden, wieder zu dem Punkte zurück, den es vor dem Versuche eingenommen hatte. Als die Dampfdichte des Methylaldehyds bestimmt wurde, stand das Quecksilber nach 10—12 Stunden noch immer sehr viel niedriger und selbst nach zweimal 24 Stunden war der ursprüngliche Punkt noch nicht wieder erreicht worden, ein unverkennbarer Beweis, dafs der Aldehyd nur langsam und allmählich von dem normalen in den polymolecularen Zustand übergeht.

Was ist nun aber eigentlich die Moleculargröfse des Methylaldehyds im starren Zustande? Hierüber lassen sich vor der Hand nur Vermuthungen aussprechen. Wahrscheinlich ist der starre Methylaldehyd die trimoleculare Modification des normalen. Hierfür sprechen einige Versuche mit dem aus demselben gebildeten Schwefelkörper.

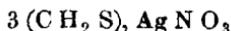
Der Sulfaldehyd bildet charakteristische Verbindungen mit Silbernitrat und mit Platinchlorid.

Silbernitrat, der alkoholischen Lösung des Schwefelkörpers zugesetzt, erzeugt schon in der Kälte einen weifsen krystallinischen Niederschlag. Wenige Versuche waren hinreichend, denselben als ein Gemenge zweier Silberverbindungen zu charakterisiren, von denen sich jede leicht im reinen Zustande darstellen läfst. Hat man einen grofsen Ueberschufs von Silbernitrat zur Fällung verwendet, und nachträglich noch den entstandenen Niederschlag aus einer siedenden Lösung von Silbernitrat umkrystallisirt, so schiefst die gebildete Verbindung in feinen Nadeln an, welche bei der Analyse die Zusammensetzung



zeigen. Ist dagegen der direct erhaltene Niederschlag aus reinem

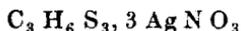
Wasser umkrystallisirt worden, so erhält man denselben in schön irisirenden Blättchen, welche die Zusammensetzung



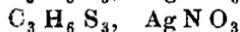
besitzen. Es ist daher wohl anzunehmen, dafs der Sulfaldehyd



enthält, und dafs die beiden erwähnten Silberverbindungen durch die Formeln

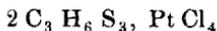


und



dargestellt werden.

Hierfür spricht auch die Zusammensetzung des Platinsalzes. Versetzt man eine alkoholische Lösung des Schwefelkörpers mit Platinchlorid in der Kälte, so bleibt die Lösung klar, aber nach etwa vier- undzwanzig Stunden hat sich ein gelblicher Niederschlag gebildet, der sich unter dem Mikroskop als ein Aggregat feiner Nadeln erweist. Durch Kochen der mit Platinchlorid versetzten Lösung des Schwefelkörpers wird dieser Niederschlag alsbald gebildet. Kohlenstoff- und Platinbestimmung zeigen, dafs dieses Platinsalz nach der Formel

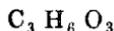


zusammengesetzt ist.

Wird man nach diesen Versuchen kaum anstehen, für den schwefelhaltigen Methylmetaldehyd die Formel



gelten zu lassen, so erlangt auch die Formel



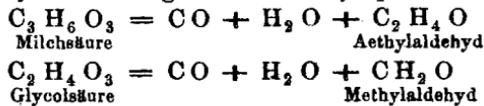
für die starre Modification des Methylmetaldehyds selber einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit.

Dem Aldehyd der Methylreihe, welcher Gegenstand dieser Bemerkungen gewesen ist, und bei dessen Untersuchung mir die Herren A. Pinner und G. Krämer werthvolle Hülfe geleistet haben, gehen einige Eigenschaften ab, die man an den Aldehyden anderer Reihen zu beobachten gewohnt ist. Eine Verbindung von Methylaldehyd mit Ammoniak, analog dem gewöhnlichen Aldehyd-Ammoniak, ist bis jetzt nicht erhalten worden, ebenso wenig eine Verbindung mit den primären Sulfiten des Kaliums und Natriums. Auch die dem Thialdin analoge Base habe ich mich vergeblich bemüht darzustellen. Sollte aber das Fehlschlagen dieser Versuche nicht einfach dem Umstande zuzuschreiben sein, dafs man es eigentlich immer mit dem polymoleculären Condensationsproducte und nicht mit dem Methylaldehyd selber zu thun hat, und dafs die condensirten Aldehyde auch in anderen Reihen nur wenig oder keine Neigung zeigen, die gedachten Abkömmlinge zu liefern?

Schliesslich mag hier noch auf die Thatsache hingewiesen werden, dafs die stickstoffhaltige Base, welche durch die Einwirkung des

Ammoniaks unter Wasserausscheidung aus dem starren Methylaldehyd entsteht, durch die Einwirkung von Säuren unter Aufnahme der Elemente des Wassers wieder in Ammoniak und Methylaldehyd übergeführt wird. Es ist dies eine Eigenschaft der durch Ammoniak aus den Aldehyden gebildeten Körper. Jedermann weiß, wie leicht sich das aus dem Benzaldehyd gebildete Hydrobenzamid durch Säuren wieder in Ammoniak und Bittermandelöl zurück verwandeln läßt.

Auch die von Hrn. Heintz beobachtete Entstehung des Methylaldehyds aus Glycolsäure ist eigentlich nur die Wiederholung einer längst bekannten Aldehydbildung, weiß man ja doch, daß die Milchsäure unter Kohlenoxydentwicklung in den Aldehyd *par excellence* übergeht



Bei dem Zutreffen so vieler und so verschiedener Analogieen, wird man wohl einem Gase, dem Analyse und Volumgewichtsbestimmung unzweifelhaft die Formel



zuerkennen, einem Gase, welches sich durch Oxydation der Methylalkohole bildet und durch weitere Oxydation in Ameisensäure übergeht, welches den charakteristischen Geruch der Aldehyde besitzt und Silber-salze mit noch größerer Leichtigkeit und Sicherheit reducirt als der Aethylaldehyd, einem solchen Gase wird man seine Ansprüche auf Rang und Titel eines Normalaldehyds der Methylreihe, nicht länger bestritten wollen, selbst wenn es nicht gelingen sollte, die zugehörige Verbindung mit einem primären Alkalisulfit oder das Thialdin der Reihe darzustellen.

61. A. Eghis aus Odessa: Polymeres Cyanbromid.

(Mittheilung aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium.)

Das gewöhnliche Cyanbromid (Cy Br) läßt sich gerade so wie das entsprechende Chlorid in eine isomere Verbindung von höherem, wahrscheinlich dreifachem Moleculargewicht umwandeln.

Digerirt man frisch aus Quecksilbercyanid und Brom bereitetes Cyanbromid in zugeschmolzener Röhre 8 bis 10 Stunden lang bei einer Temperatur von 130 — 140°, so giebt sich beim Oeffnen der Röhre ein nicht unbeträchtlicher, von freiem Cyan herrührender Druck zu erkennen, und die farblosen wasserklaren Krystalle sind in eine amorphe, von freiem Brom gelblich gefärbte Masse übergegangen, welche sich nur schwierig von der Glaswand entfernen läßt. Eine