

Zersetzung unter Stickstoffentwicklung ein. Nach einem vorläufigen Versuche scheint sich das bei Einwirkung von Phenol entstehende Produkt, dem Geruche nach zu urtheilen, neben viel schwefliger Säure und regenerirtem Phenol, in geringer Menge auch bei der Destillation des Phenyläthers der Benzolsulfosäure zu bilden — ein Versuch, zu welchem ich durch die von Limpricht und Usler gemachte Beobachtung, dass das Chlorid der Benzoeschwefelsäure sich beim Erhitzen in Chlorbenzoensäurechlorid und schweflige Säure zersetzt, angeregt worden war. Hr. Prof. Kolbe macht mich darauf aufmerksam, dass derselbe angenehme Geruch auch stets beim Erhitzen von Phenol mit Schwefelsäure auftrete.

Leipzig, Laboratorium des Professor Kolbe.

### 38. A. Kekulé und Th. Zincke: Ueber das sogenannte Chloraceten.

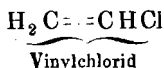
(Mittheilung aus dem Chem. Institut der Universität Bonn; eingegangen am 21. Februar)

Vor jetzt eilf Jahren hat Harnitz-Harnitzky einen Körper unter dem Namen „Chloraceten“ beschrieben, welchen er durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Aldehyddampf erhalten hatte. Er giebt an, die Substanz komme bei 45° ins Sieden, schmelze bei etwa 0° und zerfalle mit Wasser in Aldehyd und Salzsäure. Drei Verbrennungen, drei Chlorbestimmungen und eine Bestimmung der Dampfdichte führten zu der Formel  $C_2H_3Cl$ . Sechs Jahre später wurde dieselbe Verbindung von Friedel unter Mitwirkung des Entdeckers wiederum dargestellt. Die gegen 50° überdestillirten Antheile des Produktes erstarrten beim Abkühlen mit Eis. Friedel giebt noch an, bei der Destillation bleibe etwas Paraldehyd als Rückstand und das Chloraceten erleide von einem Tage zum andern spontane Zersetzung. Im Jahre 1868 bereitete Kraut von Neuem Chloraceten, er fand alle Angaben von H.-H. bestätigt, das Produkt erstarrte bei 0° krystallinisch und kochte bei 45°. Neue Analysen hielten beide Chemiker nicht für nöthig, da die Formel hinlänglich festgestellt schien. In neuester Zeit endlich hat Stackewitz wieder mit Chloraceten gearbeitet, ohne über die Eigenschaften dieses Körpers Angaben zu machen.

H.-H. hatte behauptet, bei Einwirkung von Chloraceten auf benzoesauren Baryt entstehe Zimmtsäure; Kraut konnte diese Angabe nicht bestätigen. Friedel zeigte, dass durch Zusammenbringen von Chloraceten und Natriummethylat synthetisch Aceton gebildet wird. Stackewitz endlich gewann Crotonsäure, indem er Silber auf Chloraceten und Monochloressigsäure einwirken liess.

Die Zusammensetzung des Chloracetens und seine Isomerie mit dem Vinylchlorid (Monochloraethylen) waren gleich von Anfang auffällig erschienen.

Als man dann später, vom Standpunkte der Werthigkeit aus, die Ursache dieser Isomerie zu erklären sich bemühte, kam man zu der Ansicht, das Vinylchlorid enthalte jedenfalls doppelgebundenen Kohlenstoff, folglich könne das Chloraceteten nur so constituirt sein, dass es neben einem 4werthigen Kohlenstoff einen 2werthigen Kohlenstoff enthalte, oder was dasselbe sagt, einen Kohlenstoff mit 2 ungesättigten Verwandtschaften:



vorausgesetzt natürlich, dass man nicht etwa 3werthigen Kohlenstoff annehmen will.

Eine derartige Auffassung ist seither vielfach als Grundlage theoretischer Betrachtungen benutzt worden und erst in allerneuester Zeit hat Paterno lange Speculationen über die Constitution der Crotonsäuren mitgetheilt, in denen das Chloraceteten keine geringe Rolle spielt. Die Existenz einer mit dem Vinylchlorid isomeren Verbindung erscheint in der That für die Theorie von hoher Bedeutung; denn wenn ein so einfacher Fall nothwendig zur Annahme zweiwerthigen Kohlenstoffs führt, so ist dieselbe Annahme auch in complicirteren Fällen zum mindesten zulässig.

Uns schien nun — von dem theoretischen Standpunkte aus, den wir gegenwärtig einnehmen — die Existenz einer so constituirten Verbindung nicht gerade wahrscheinlich. Schon die Bildungsweise und das Zerfallen mit Wasser wollte uns nicht einleuchten; und nun gar spontane Zersetzung über Nacht. Soll dann weiter bei der Synthese des Acetons angenommen werden, der an C gebundene Sauerstoff des Methylalkohols löse sich los, um neben das Methyl in den Chloracetetenrest einzutreten u. s. w.?

Bei dieser Sachlage glaubten wir die persönliche Bekanntschaft des Chloracetetens machen zu sollen. Vier Möglichkeiten schwebten uns vor Augen:

- 1) Das Chloraceteten ist wirklich, bei gleicher Moleculargrösse, mit dem Vinylchlorid isomer.
- 2) Beide Verbindungen sind vielleicht polymer und das Chloraceteten bildet durch Spaltung seines Molecüls einen leichtern Dampf.
- 3) Vielleicht ist das Vinylchlorid noch nicht völlig rein dargestellt und fällt in reinem Zustande mit dem Chloraceteten zusammen.
- 4) Vielleicht auch beruhen alle Angaben über das Chloraceteten auf Irrthum und manche davon sogar auf Schwindel.

Als wir unsere Versuche begannen, konnte uns die zuerst ausgesprochene Vermuthung natürlich wenig wahrscheinlich erscheinen;

die dritte war kaum zulässig, weil das Vinylchlorid von Regnault untersucht worden ist, und wir wollen gleich beifügen, dass wir für reines Vinylchlorid den Siedepunkt —  $18^{\circ}$  bis —  $17^{\circ}$  beobachtet haben. Wir glaubten also die zweite Vermuthung für die wahrscheinlichste halten zu müssen. Jetzt, wo wir unsere Versuche abschliessen, zweifeln wir kaum daran, dass die sub 4 ausgesprochene Ansicht die richtige sei.

Wir haben zunächst nach H.-H.'s Vorschrift chemisch reinen Aldehyd mit Chlorokohlenoxyd behandelt, welches stets von Chlor befreit und bisweilen sogar aus vorher verflüssigtem entwickelt worden war. Da wir in unsere Geschicklichkeit Misstrauen setzten, haben wir den Versuch mehrfach wiederholt und die Bedingungen möglichst abgeändert. Das Chlorkohlenoxyd wurde in Aldehyd eingeleitet; es strömte in den Dampf von siedendem Aldehyd; es trat gleichzeitig mit Aldehyddampf in einen im Dampfbade erwärmten Kolben etc.; einmal haben wir auch flüssiges Chlorkohlenoxyd mit Aldehyd gemischt. Alle Operationen gaben dasselbe Resultat. Das Produkt erstarrte bisweilen schon in der abgekühlten Vorlage; bei der Rectification konnte der grösste Theil bei etwa  $45^{\circ}$  überdestillirt werden, das Destillat erstarrte bei  $0^{\circ}$  oder doch bei etwas niedrigeren Temperaturen. Schon bei der ersten Operation fiel uns auf, dass aus wenig Chlorokohlenoxyd unverhältnissmässig viel Chloraceten erhalten wurde; dass Salzsäure und Kohlensäure in irgend beträchtlicher Menge nicht antraten. Bei der Destillation entwich fortwährend Kohlenoxychlorid; das Destillat war, trotz guter Kühlung, heiss; es zeigte  $35^{\circ}$ ,  $38^{\circ}$  und selbst  $41^{\circ}$ ; es gerieth bisweilen sogar von selbst ins Sieden. Bei jeder Rectification wiederholten sich dieselben Erscheinungen; jetzt zeigten sich weitere Eigenthümlichkeiten: das Thermometer, statt langsam zu steigen, fiel während einiger Zeit, so dass die Fractionen sich beispielsweise so folgten: 1)  $55-51^{\circ}$ , 2)  $51-47^{\circ}$ , 3)  $47-44^{\circ}$ , 4)  $44-45^{\circ}$ , 5)  $45-50^{\circ}$ . Wurde in offene Vorlagen destillirt, so ging etwa die Hälfte des Produktes verloren und neben dem Geruch des Kohlenoxychlorids trat der des Aldehyds deutlich hervor. Auch die Destillationsrückstände zeigten ein merkwürdiges Verhalten. Wurde die Destillation direct weitergeführt, so gingen Produkte von hohen Siedepunkten über, selbst  $100-120^{\circ}$ . Hatte dagegen der Rückstand einige Zeit gestanden, so lieferte er bei der Destillation wieder viel niedrig siedendes Destillat mit allen angegebenen Eigenschaften.

Sehen wir von diesen eigenthümlichen Wärmeerscheinungen ab, so können wir sagen, dass auch wir die Angaben von H.-H. bestätigt gefunden haben. Auch die von Friedel beobachtete freiwillige Zersetzung zeigte sich bei unserm Präparat; in verschlossenen Gefässen aufbewahrt setzte das frisch dargestellte Produkt eine schwerere Flüssigkeit ab und beim Oeffnen des Gefässes entwich viel Gas. Gegen

Wasser verhielt es sich genau wie H-H. angiebt, aber die Menge der gebildeten Salzsäure ist wechselnd und wenn auch bisweilen nicht unbedeutend, so doch jedenfalls zu gering, als dass an einen Chlorgehalt von 57  $\frac{1}{2}$  gedacht werden könnte.

Alle diese Erfahrungen brachten uns auf die Vermuthung, das  $\text{COCl}_2$  trete mit dem Aldehyd nicht nach irgend welchen einfachen Molecularverhältnissen in Wechselwirkung; es wirke vielmehr ähnlich wie ein Ferment. Wir liessen deshalb minimale Mengen von  $\text{COCl}_2$  auf Aldehyd einwirken, meistens so, dass der aus einer mit flüssigem Kohlenoxychlorid gefüllten Flasche ausfliessende Dampf in den den Aldehyd enthaltenden Kolben eintrat. Dabei schied sich in der Kälte stets eine geringe Menge von Metaldehyd aus, der bei längerem Stehen wieder verschwand. Bei mittlerer Temperatur trat rasch Erwärmung des Aldehyds ein, die häufig bis  $40^\circ$ , einmal sogar (in  $\frac{3}{4}$  Stunden) bis  $47^\circ$  stieg. Beim Destilliren und Rectificiren verhielten sich derartige Produkte genau wie das nach H-H. dargestellte Präparat.

Die oben erwähnten merkwürdigen Wärmeerscheinungen, die sich bei jeder Destillation wiederholten, führten uns zu der Ansicht, der Körper erleide eine Art von Dissociation; es destillire Aldehyd über, welcher in der Vorlage durch das gleichzeitig übergegangene  $\text{COCl}_2$  von Neuem verändert werde. Wir richteten jetzt den Destillirapparat so ein, dass das Thermometer im Kochgefäss sowohl in die siedende Flüssigkeit als auch in den Dampf gestellt werden konnte; und dass die Dämpfe zunächst ein aufsteigendes, 1 Meter langes Rohr passiren mussten, in welchem sich oben wieder ein Thermometer befand. Dann folgte eine mit Eiswasser gekühlte Glasspirale von etwa 0,75 Meter Länge und die Vorlage mit einem dritten Thermometer. Bei allen solchen Destillationen zeigte sich, dass das Thermometer oben im Dampf verhältnissmässig niedrig stand, meist nur wenige Grade höher als der Siedepunkt des Aldehyds. Im Destillat trat stets Erhitzung ein, oft bis  $38^\circ$  und selbst bis  $42^\circ$  gehend. Wir wollen beispielsweise die bei einer derartigen Destillation von 5 zu 5 Minuten beobachteten Temperaturen mittheilen:

a	62	62	61	62	73	79	85	90	97
a'	45	45	45,5	47	46,4	44	42	41	41
b	37	39	38,5	38	34	26,5	24,5	24	23
c	—	28	31	33	36	36	36	36	35

a ist die Temperatur der siedenden Flüssigkeit, a' die Temperatur des Dampfes im Kochgefäss, b die Temperatur des Dampfes oben in der langen Röhre und c die Temperatur des Destillats.

Bei allen Destillationen und Rectificationen blieb, wie bereits erwähnt, ein bei höherer Temperatur siedender Rückstand. Wurde derselbe sofort weiter destillirt, so konnte durch mehrmaliges Rectificiren leicht reiner Paraldehyd gewonnen werden; war aber die Operation

unterbrochen worden, so begann das Sieden bei niederer Temperatur und es wurde von Neuem viel niedrig siedendes und sich erwärmendes Product erhalten. Dies führte auf die Vermuthung, dass auch der Paraldehyd durch Kohlenoxychlorid verändert werde. Bringt man Paraldehyd mit wenig Kohlenoxychlorid zusammen und destillirt gleich, so geht unveränderter Paraldehyd über; lässt man dagegen einige Zeit stehen, etwa über Nacht, so verhält sich das Product bei der Destillation genau, als ob Aldehyd angewandt worden wäre.

Alle diese Beobachtungen werden am einfachsten durch folgende Annahme gedeutet: Der Aldehyd geht bei Anwesenheit von Kohlenoxychlorid unter Erwärmung zum Theil in Paraldehyd über; der Paraldehyd wird bei längerer Einwirkung desselben Körpers theilweise in Aldehyd verwandelt, ohne dass hierbei Erwärmung stattfindet. Ein aus Aldehyd oder aus Paraldehyd mit Kohlenoxychlorid gewonnenes Product ist also ein Gemenge der beiden Aldehydmodificationen, in welchen sich je nach den Bedingungen, namentlich der Menge des Fermentes und der Temperatur, ein Gleichgewichtszustand herstellt. Wird durch Erwärmen Aldehyddampf aus diesem Gemenge ausgetrieben, so kann die Hauptmasse desselben als Aldehyd abdestillirt werden; setzt man dasselbe Gemenge einer starken Kälte aus, so krystallisiren reichliche Mengen von Paraldehyd. Wird einem solchen Producte, etwa durch Schütteln mit Bleicarbonat das Ferment entzogen, so erhält man ein dem gerade stattfindenden Gleichgewichtszustande entsprechendes Gemisch von Aldehyd und Paraldehyd, die durch fractionirte Destillation getrennt werden können. Jetzt tritt im Destillate keine Erwärmung mehr ein, weil kein Körper mit übergeht, der eine neue Umwandlung des Aldehyds hervorbringen könnte.

Dasselbe Resultat wird bei der Destillation des kohlenoxychloridhaltigen Productes erhalten, wenn man die Dämpfe desselben über schwach erwärmten Aetzkalk leitet.

Wir müssen jetzt erwähnen, dass das Chlorkohlenoxyd sich in wiederholt destillirten Producten, zwar mehre Tage, aber doch nicht auf die Dauer erhielt. Statt dessen findet sich schliesslich Salzsäure darin, ohne dass dadurch die Präparate ihre Eigenschaften wesentlich geändert hätten. In der That ist auch Salzsäure selbst in sehr geringen Menge im Stande, sowohl den Aldehyd als auch den Paraldehyd in das schon mehrfach erwähnte Gemenge überzuführen; ja es scheint sogar, als wirke die Salzsäure energischer als das Chlorkohlenoxyd.

Auch die Schwefelsäure wirkt ganz in derselben Weise. Aldehyd erhitzt sich schon mit einem Tropfen dieser Säure bis zum Sieden und das erkaltete Product besteht zum grössten Theil aus Paraldehyd. Umgekehrt wird auch Paraldehyd von Schwefelsäure verändert: dieses zeigt die beträchtliche Veränderung des spec. Gew. der Flüssigkeit. Wird das aus Aldehyd oder aus Paraldehyd mittelst Schwefelsäure

erhaltene Product der Destillation unterworfen, so destillirt fast die ganze Menge als reiner Aldehyd über, der natürlich in der Vorlage als solcher verbleibt, da die Schwefelsäure als nicht flüchtiges Ferment nicht mit überdestillirt.

Bei diesen Destillationen zeigt ein in die siedende Flüssigkeit tauchendes Thermometer constant 44 — 45<sup>o</sup>, offenbar weil bei dieser Temperatur aus dem Gemenge von Paraldehyd und Aldehyd der letztere abdestillirt. Der Aldehyddampf ist anfangs überhitzt, zeigt aber, wenn die Destillation in dem früher beschriebenen Apparat ausgeführt wird, an dem obern Thermometer den richtigen Siedepunkt. Ist auf diese Weise Aldehyd entfernt worden, so stellte sich von Neuem Gleichgewicht her und der Paraldehyd geht schliesslich ganz in Aldehyd über. In derselben Weise erklären sich auch die bei Anwendung anderer Fermente (CO<sub>2</sub>, CO Cl<sub>2</sub>) beobachteten Temperaturerscheinungen, und wenn dabei häufig die siedende Flüssigkeit höhere Temperatur zeigt als 45<sup>o</sup>, so beruht dieses offenbar darauf, dass in ihr nur wenig Aldehyd enthalten ist und dass schwächer wirkende Fermente oder zu geringe Mengen derselben den entwichenen Aldehyd nicht rasch genug durch neugebildeten zu ersetzen vermögen.

Schliesslich muss noch hervorgehoben werden, dass die so oft schon beobachtete Condensation des Aldehyds zu Crotonaldehyd auch in dem mit Chlorkohlenoxyd beladenen Aldehyd sowohl beim Stehen als bei der Destillation eintritt. So wird Wasser gebildet, welches das Chlorkohlenoxyd zerlegt und Salzsäure erzeugt, die ihrerseits von Neuem Condensation hervorrufen kann.

Fassen wir alle unsere Beobachtungen zusammen, so bleibt für uns kein Zweifel, dass wir denselben Körper unter Händen gehabt haben, welchen H.-H. als Chloraceten beschrieben hat. Wir wenigstens können dem Gedanken nicht Raum geben, dass es ausser dem Aldehydgemisch, dessen Verhalten wir beschrieben haben, noch eine andere auf dieselbe Weise darstellbare Substanz von denselben Eigenschaften giebt, die nach der Formel C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>Cl zusammengesetzt ist. Alle Eigenschaften, die von dem Chloraceten angegeben werden, finden sich bei unserm Product und erklären sich leicht aus dessen Natur — mit Ausschluss natürlich der 57 pCt. Chlor. Die von Friedel beobachtete spontane Zersetzung ist oben erklärt worden.

Wenn nun aber das vermeintliche Chloraceten nur ein mit Chlorkohlenoxyd oder vielleicht mit Salzsäure beladenes Gemenge von Paraldehyd und Aldehyd ist, wie erklären sich dann die mit ihm ausgeführten Reactionen? Die von H.-H. behauptete Synthese der Zimmtsäure bietet hier keine Schwierigkeit, da sie von Kraut nicht bestätigt wurde. Wenn Stackewitz in der oben angegebenen Weise

Crotonsäure erhielt, so ist dieselbe wohl ohne Mitwirkung des Silbers und der Chloressigsäure entstanden. Ueber die von Friedel ausgeführte Synthese des Acetons sind wir noch nicht völlig im Klaren, das Eine aber können wir jetzt schon mittheilen, dass nämlich das Aceton dem Kaliumpermanganat gegenüber durchaus nicht so beständig ist, als man nach den Angaben von Péan de St. Gilles glauben könnte und wie es Friedel anzunehmen scheint. Das Aceton wird schon durch eine verdünnte Lösung von übermangansaurem Kali (1 Th. Salz und 20 Th. Wasser) beim Erwärmen im Dampfbade vollständig und leicht zu Essigsäure und Kohlensäure verbrannt.

### 39. A. Kekule: Ueber die Condensation der Aldehyde.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn. Eingegangen am 21. Februar.)

Bei jeder chemischen Arbeit setzt man sich, und heut zu Tage weit mehr als früher, der Gefahr aus, dass dieselben Versuche gleichzeitig und selbständig an anderen Orten und von anderen Chemikern ausgeführt werden. Dabei ist natürlich von der in bedauerlicher Weise um sich greifenden Sitte nicht die Rede, davon nämlich, dass Manche es für geeignet halten angefangene und durch vorläufige Mittheilungen bereits bekannt gewordene Untersuchungen Anderer aufzugreifen und weiter fortzuführen.

Als ich vor einiger Zeit den Nachweis lieferte, dass durch Condensation von Aldehyd Crotonaldehyd gebildet wird, hatte ich auch mit Baldrianaldehyd einige Versuche angestellt. Ich hatte einen etwas über  $190^{\circ}$  siedenden Aldehyd gewonnen, aus welchem durch Oxydation eine Säure erhalten werden konnte, welcher nach der Analyse des Silbersalzes die Formel  $C_{10}H_{18}O_2$  zukommt. Vor Kurzem haben nun Riban und Borodine gleichzeitig angegeben, dass sie über denselben Gegenstand zu arbeiten angefangen haben, und ich werde also die Versuche mit Baldrianaldehyd vorläufig nicht weiter fortsetzen. Durch Behandeln eines Gemenges von Aldehyd und Valeral hatte ich ein gemischtes Condensationsproduct erhalten, welches indessen bis jetzt nicht näher untersucht wurde.

Kurz nachdem meine Mittheilung über die Bildung von Crotonaldehyd veröffentlicht worden war, kündigten Paterno und Amato an, dass sie durch Erhitzen von Aethylidenchlorid mit Aldehyd ebenfalls Crotonaldehyd erhalten hätten. Da ich, nach meinen sonstigen Erfahrungen eine derartige Reaction für unwahrscheinlich halten musste, hatte ich den Versuch wiederholt und gefunden, dass reines Aethylidenchlorid auf Aldehyd keine Wirkung ansübt, dass aber Condensation stattfindet, wenn das Aethylidenchlorid Spuren von Salzsäure enthält. Dann kann das angewandte Aethylidenchlorid durch Destillation fast