

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° 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

vollständig wiedergewonnen werden; die Condensation erfolgt nur durch die Salzsäure, denn Spuren von Salzsäure wirken beim Erhitzen auf Aldehyd ganz ebenso ein wie Chlorzink. Auch dieser kritische Versuch\*) hatte das oben angedeutete Schicksal, er ist in der Zwischenzeit von Krämer und Pinner mit demselben Resultat angestellt worden, zu dem auch ich gekommen war. Vermuthlich haben auch Paterno und Amato bereits Gelegenheit gehabt, dieselbe Erfahrung zu machen, wenigstens wenn sie ihre Versuche in der früher angedeuteten Weise fortgeführt haben.

Auch eine andere hierher gehörige Arbeit muss kurz besprochen werden. Stackewitz giebt an, er habe durch Erhitzen eines Gemenges von Chloraceten, Monochloressigsäure und Silber eine flüssige Modification der Crotonsäure erhalten. Nun besitzt aber das Chloraceten, wie ich, in Gemeinschaft mit Dr. Zincke gezeigt habe, neben anderen merkwürdigen Eigenschaften auch noch die der Nichtexistenz, und es ist daher jedenfalls klar, dass die Crotonsäure, deren Silbersalz analysirt wurde, nicht nach der von Stackewitz angegebenen Bildungsgleichung entstanden sein kann. Ich vermute, dass weder die Monochloressigsäure noch das Silber eine Rolle gespielt haben, dass vielmehr Aldehyd durch Salzsäure zu Crotonaldehyd condensirt wurde. Da Stackewitz eine Säure erwartet hatte, so mag er den leicht oxydirbaren und deshalb sauer reagirenden Crotonaldehyd für flüssige Crotonsäure angesehen haben. Aus dem Aldehyd stellte er das Silbersalz dar; hätte er aus diesem die Säure wieder abgeschieden, so würde er wohl feste Crotonsäure erhalten haben.

Die zahlreichen in neuerer Zeit angestellten Versuche über Synthese des Crotonaldehyds und der Crotonsäure (Hr. Geuther wird die einmal gebräuchlichen Namen wohl vorläufig noch gestatten müssen, selbst wenn es sich bestätigen sollte, dass im Crotonöl niemals Crotonsäure enthalten ist) haben nun zu noch zahlreicheren theoretischen Speculationen Veranlassung gegeben, von welchen sich die von Paterno und von Lwow zwar durch Ausführlichkeit, aber nicht gerade durch Schärfe auszeichnen. Dass alle auf die Constitution des vermeintlichen Chloracetens basirten Schlüsse nicht sehr beweiskräftig sind, bedarf jetzt nicht mehr des Nachweises. Eine kritische Beleuchtung der übrigen Argumente scheint mir dermalen nicht geboten, ich will nur bemerken, dass ich das „Gesetz der Spaltung“ vorläufig für nicht mehr und nicht weniger bewiesen erachte als das „Gesetz der Condensation“, und ich kann weiter die Bemerkung nicht unterdrücken, dass mir alle Betrachtungen, welche die Allylverbindungen als Grundlage benutzen, auf nicht ganz sicherem Boden zu stehen scheinen, weil in der Geschichte der Allylverbindungen gewisse Widersprüche

\*) Mitgetheilt der Niederrheinischen Gesellschaft am 12. Februar.

vorhanden sind, die erst durch neue Versuche beseitigt oder aufgeklärt werden müssen.

Ich halte es für geeignet, bei dieser Gelegenheit die Vorstellung mitzuthellen, die ich mir über die Wirkungsweise des Chlorzinks, und zahlreicher anderer Substanzen, bei der Aldehydcondensation und bei vielen anderen Reactionen gebildet habe. Das Endresultat solcher Condensationen ist Wasserentziehung und dadurch veranlasste Kohlenstoffbindung; aber der Wasseraustritt wird durch sehr geringe Mengen der einwirkenden Agentien hervorgebracht, er erfolgt selbst, wenn sehr beträchtliche Mengen von Wasser zugegen sind. Der jetzige Stand unserer Kenntnisse berechtigt nun zu der Annahme, dass in einer wässrigen Lösung von Chlorzink neben einer grossen Anzahl wasserhaltiger auch eine gewisse Anzahl wasserfreier Chlorzinkmolecüle enthalten sei. Dabei findet eine fortwährende Bewegung statt, durch welche wasserfreie Molecüle Wasser aufnehmen, während wasserhaltige ihr Wasser verlieren, so jedoch, dass der mittlere Gleichgewichtszustand stets derselbe bleibt. Sind nun Körper zugegen, welchen Wasser entzogen werden kann, so wird eine gewisse Anzahl der wasserfreien Molecüle, welche gerade Wasser aufzunehmen im Begriff sind, dieses Wasser den anwesenden Substanzen entnehmen, während andere, und wohl die grössere Zahl, das vorhandene Wasser benutzen. So wird, unter Mitwirkung der Zeit, von sehr geringen Mengen eines anwesenden Agens eine sehr beträchtliche Arbeit vollbracht. Man könnte sogar noch weiter gehen und die Wirkung des Chlorzinks auf die der Salzsäure zurückführen; denn dass eine wässrige Lösung von Chlorzink stets freie Salzsäure und freies Zinkoxyd enthält, wird jetzt wohl nicht mehr bezweifelt werden.

Dieselbe Vorstellung giebt von sehr zahlreichen Vorgängen Rechen-schaft und ich zweifle nicht daran, dass derartige Reactionen bei der chemischen Thätigkeit des Pflanzenlebens eine wichtige Rolle spielen. Dass bei der vegetabilischen Synthese der Ameisenaldehyd häufig als Baumaterial dient, kann wohl kaum bezweifelt werden, und ich habe diese Vermuthung, ebenso wie andere hierher gehörige Ansichten wiederholt gegen Freunde und Fachgenossen ausgesprochen. Eine Veröffentlichung meiner Ansichten über den Chemismus der Pflanzenthätigkeit scheint mir noch jetzt verfrüht, weil unsere thatsächlichen Kenntnisse zu unvollkommen sind, und weil ich es für nutzlos halte, auf an sich nicht hinlänglich festgestellte Beobachtungen ganze Systeme von Hypothesen aufzubauen. Zur Erklärung der Pflanzenthätigkeit müssen die in der Pflanze stattfindenden Reactionen experimentell auf ihre Principien zurückgeführt und der Aufbau der complicirten Verbindungen durch den Versuch schrittweise verfolgt werden.