

Aus Mangel an Material konnte ich bis jetzt mit dem beschriebenen Aether weiter nur folgende vorläufige Versuche anstellen. In zugeschmolzenen Röhren 30—40 Stunden mit Wasser auf 160° erhitzt, zersetzt er sich vollständig. Es wird dabei Salzsäure frei und ein weisser, amorpher Körper scheidet sich aus, der in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich, in ätzenden, auch kohlen-sauren Alkalien aber leicht löslich ist. Der flüssige Inhalt der Röhren, mit Kalk gesättigt, giebt beim Abdampfen, ebenso bei Zusatz von Alkohol ein amorphes Salz. Mit Kalkmilch oder Barytwasser gekocht, zersetzt sich der Aether sehr leicht, wobei sich Chlormetalle und organische Salze bilden, von denen das Kalksalz amorph ist, das Barytsalz aber in Warzen zu krystallisiren scheint.

Ich hoffe über diese Reactionen bald ausführlicher berichten zu können.

136. A. Kekule und Th. Zincke: Ueber die polymeren Modificationen des Aldehyds.

(Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Bonn. Eingegangen am 18. Mai, verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Gelegentlich unserer Untersuchung über das sogenannte Chloraceten und gelegentlich der Versuche, welche der Eine von uns über die Bildung von Crotonaldehyd aus Aldehyd angestellt hat, hatten wir wiederholt Gelegenheit, Beobachtungen über die polymeren Aldehydmodificationen zu sammeln und wir haben es für geeignet gehalten, dieselben durch specielle Versuche noch weiter zu ergänzen.

Die älteren Angaben über diese polymeren Modificationen des Aldehyds zeigen so wenig Uebereinstimmung, dass ausführliche Werke neben dem gewöhnlichen Aldehyd bis zu 5 Modificationen anzuführen genöthigt waren: 1) Eine flüssige bei 81° siedende Modification, die Liebig durch Zufall erhalten hat (Chem. Briefe). 2) Den bei + 2° schmelzenden und bei 94° siedenden Elaldehyd, welchen Fehling zufällig erhielt, als er Aldehyd der Winterkälte aussetzte*). 3) Eine flüssige, bei 125° siedende Modification, die Weidenbusch**) durch Einwirkung sehr verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure auf Aldehyd darstellte und für welche Gerhardt den Namen Paraldehyd vorgeschlagen hat. 4) Den nicht schmelzbaren aber sublimirbaren Metaldehyd, von Liebig entdeckt und von Fehling und Weidenbusch wieder beobachtet. 5) Den bei Einwirkung von Chlorzink auf Glycol oder Aldehyd entstehenden Acraldehyd, dessen Bildung Wurtz beobachtete und den Bauer näher untersuchte.

*) Annal. 27. 319.

**) Annal. 66. 152.

Der. Acraldehyd ist vor Kurzem von dem Einen von uns als wasserhaltiger Crotonaldehyd erkannt worden. Ueber die andere Modification liegen neuere Untersuchungen von Geuther und Cartmell*) und von Lieben**) vor. Die Ersteren gewannen durch Sättigen von Aldehyd mit SO_2 eine bei 124° siedende und bei $+10^\circ$ schmelzende Modification, welche sie Elaldehyd nannten; der Letztere erhielt durch Erhitzen von Jodaethyl mit Aldehyd und durch Einwirkung von Cyan auf Aldehyd eine bei $123-124^\circ$ siedende Modification, welche in dem einen Fall bei $+12^\circ$, im andern bei $+4^\circ$ schmolz. Die genannten Chemiker sind der Ansicht, die von Fehling und Weidenbusch erhaltenen Körper seien unter sich und mit den von ihnen dargestellten Substanzen identisch; unsere Versuche führen mit Sicherheit zu dem Resultat, dass es in der That ausser dem gewöhnlichen Aldehyd bis jetzt nur zwei aus demselben entstehende Modificationen giebt: 1) den schmelzbaren und destillirbaren Paraldehyd und 2) den unschmelzbaren sublimirbaren Metaldehyd.

In Uebereinstimmung mit Geuther und Cartmell haben auch wir beobachtet, dass sorgfältig gereinigter Aldehyd weder bei längerem Erhitzen noch bei anhaltendem Abkühlen, noch auch bei langem Aufbewahren für sich Aenderung erleidet. Polymere Umwandlung ist immer an die Gegenwart gewisser Substanzen geknüpft, die eine fermentartige Wirkung auszuüben scheinen. In den meisten Fällen werden beide Modificationen gebildet. Der Metaldehyd entsteht vorzugsweise in der Kälte, der Paraldehyd namentlich bei mittlerer und höherer Temperatur. Wenn ein rein dargestellter Aldehyd, ohne dass ihm absichtlich eine fremde Substanz zugesetzt wäre, dennoch spontane Umwandlung erleidet, wie auch wir öfter zu beobachten Gelegenheit hatten, so muss nach unserer Erfahrung angenommen werden, dass trotzdem ein fermentartiger Körper zugegen gewesen sei.

I. Paraldehyd. Sehr viele Substanzen haben, wie wir schon in unserer Abhandlung über das Chloraceten erörtert haben, die Eigenschaft, den Aldehyd zum grössten Theil in Paraldehyd umzuwandeln. Spuren von COCl_2 , HCl oder SO_2 bewirken diese Umwandlung in kurzer Zeit und unter starker Erwärmung. Ein Tropfen concentrirter Schwefelsäure wirkt noch energischer; bei verdünnter Säure ist dagegen die Einwirkung langsamer. Chlorzink wirkt ähnlich wie Salzsäuregas. Mit Chlorcalcium, Kaliumacetat u. s. w. haben wir keine Paraldehyde erhalten, bei Essigsäure überhaupt keine Wirkung beobachten können.

Dass die erwähnten Körper eine ziemlich vollständige Umwandlung des Aldehyds in Paraldehyd hervorbringen, zeigt das specifische

*) Annal. 112. 116.

**) Annal. Suppl. I. 114.

Gewicht der Rohproducte, welches sich stets dem des reinen Paraldehyd sehr näherte. Die Reindarstellung des Paraldehyd gelingt nicht durch einfache Rectification, weil dabei stets Rückbildung von Aldehyd stattfindet. Man muss also entweder mit Wasser schütteln und das obenauf schwimmende Oel destilliren, oder man lässt zweckmässiger den Paraldehyd ausfrieren und reinigt ihn durch Rectification. Wir haben uns durch besondere Versuche davon überzeugt, dass der nach Weidenbusch's Vorschrift dargestellte Paraldehyd mit dem durch die angegebenen Reactionen erzeugten Producte völlig identisch ist. Auch der durch spontane Umwandlung aus Aldehyd entstehende Körper, den wir öfter und in grösseren Mengen unter Händen hatten, hat genau dieselben Eigenschaften.

Der Paraldehyd hat bei $+15^{\circ}$ das spec. Gewicht 0,998; er erstarrt bei Temperaturen unter $+10^{\circ}$, schmilzt bei $10,5^{\circ}$ und siedet bei 124° . Siedepunkt sowohl als Schmelzpunkt werden durch geringe Beimengungen von Wasser oder Aldehyd stark verändert; Wassergehalt erniedrigt wesentlich den Schmelzpunkt, Aldehydgehalt den Siedepunkt. So erklärt sich manche der ältern Angaben. Der Paraldehyd ist auffallender Weise in warmem Wasser weniger löslich als in kaltem, so dass die kalt bereitete Lösung beim Erhitzen etwa die Hälfte der gelösten Substanz wieder ausscheidet. Die älteren Angaben über die Dampfdichte können wir nach Versuchen, die im Hofmann'schen Apparat angestellt wurden, bestätigen.

In Uebereinstimmung mit Weidenbusch haben auch wir gefunden, dass der Paraldehyd bei der Destillation mit wenig Schwefelsäure sich vollständig in Aldehyd verwandelt. Ganz ähnlich wirken HCl , COCl_2 und ZnCl_2 , wie wir dies früher bereits angegeben haben. Auch Geuther's Angabe, bei Einwirkung von PCl_5 entstehe Aethylidenchlorid*), haben wir bestätigt gefunden. Durch Behandeln mit HCl erhielten wir dasselbe Aethylidenoxychlorid, welches Lieben aus gewöhnlichem Aldehyd dargestellt hat.

II. Der Metaldehyd ist bisher nur durch Zufall erhalten worden. Er entsteht nach unseren Erfahrungen immer, wenn wenig HCl , COCl_2 , SO_2 oder verdünnte Schwefelsäure zu Aldehyd kommt und dann einige Zeit unter 0° abgekühlt wird. Auch kleine Mengen von CaCl_2 und ZnCl_2 bewirken die Bildung von Metaldehyd, beide sogar bei mittlerer Temperatur. Stets wird nur ein kleiner Theil des Aldehyd in Metaldehyd umgewandelt und die Menge desselben nimmt bei längerem Stehen nicht zu. Schon erzeugter Metaldehyd kann sogar verschwinden, wenn Temperaturerhöhung eintritt. Aus diesen Angaben ergibt sich leicht eine Methode zur Darstellung des Metaldehyd. In fast allen Fällen scheidet sich der Metaldehyd in Form

*) Zeitschr. f. Chem. 1865. 32.

feiner weisser Nadeln aus; nur auf Chlorcalcium entstehen, wie schon Fehling fand, grössere durchsichtige und wohl ausgebildete Prismen.

Der Metaldehyd ist unlöslich im Wasser; auch in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff löst er sich in der Kälte wenig, leichter beim Erhitzen. Heisse Lösungen scheiden ihn beim Erkalten in Form feiner aber bisweilen sehr langer Nadeln aus. Bei raschem Erhitzen sublimirt der Metaldehyd plötzlich in Form feiner, weisser, zu verworrenen Flocken vereinigter Nadeln. Bei 112—115° findet diese Sublimation noch deutlich, wenn auch langsam statt; sie erfolgt sehr allmählig sogar schon bei 100°. Hierbei wird stets neben dem sublimirenden Metaldehyd gewöhnlicher Aldehyd erzeugt. Nimmt man das Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren vor, so entsteht natürlich nur Aldehyd; bei 112—115° ist die Umwandlung in wenigen Stunden beendet. *)

Eine Dampfdichtebestimmung konnte bei diesem Verhalten zu keinem Resultate führen.

Bemerkenswerth ist, dass auch der Metaldehyd bei der Destillation mit wenig Schwefelsäure in gewöhnlichen Aldehyd übergeht, und dass er bei Einwirkung von CO Cl_2 oder HCl jenes Gemenge von Aldehyd und Paraldehyd giebt, dessen eigenthümliches Verhalten wir früher beschrieben haben. PCl_5 erzeugt auch mit Metaldehyd Aethylidenchlorid.

Da die Dampfdichte des Metaldehyds nicht bestimmt, und die Moleculargrösse überhaupt aus keiner bis jetzt bekannten Thatsache hergeleitet werden kann, so lässt sich über seine Constitution nichts Bestimmtes sagen. Die Bildung von Aethylidenchlorid und die leichte Rückverwandlung in Aldehyd lassen es wahrscheinlich erscheinen, dass mehrere Aldehydmoleküle (vielleicht zwei) durch Sauerstoffbindung zu einem complicirten Molecül vereinigt sind.

Dem Paraldehyd kommt ohne Zweifel die Molecularformel $\text{C}_6 \text{H}_{12} \text{O}_3$ zu. Aus seinem Verhalten zu PCl_5 , zu Essigsäureanhydrid**), zu HCl , zu Schwefelsäure und zu den fermentartigen Substanzen, die ihn leicht in Aldehyd verwandeln, kann mit Sicherheit geschlossen werden, dass in ihm drei Aldehydmoleküle durch Sauerstoffbindung ringförmig verkettet sind, wie dies von verschiedenen Chemikern schon seit längerer Zeit angenommen wird.

Die von Lieben ausgesprochene Ansicht, der Paraldehyd sei wohl eine dem Acetal entsprechende Verbindung, also ein Acetyl-Aethyläther des Aethylidenglycols wird durch die Thatsachen widerlegt. Ein

*) Geuther beobachtete dieselbe bei 180°. *Annal.* 106. 252.

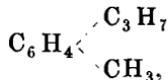
**) Geuther, *Zeitschr. f. Chem.* 1865. 32.

so constituirter Körper müsste mit Essigsäureanhydrid neben dem von Geuther beobachteten Diacetat Essigsäure-Aethyläther, er müsste mit PCl_5 neben Aethylidenchlorid Aethylchlorid und Acetylchlorid geben.

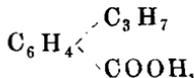
137. Ed. Czumpelik: Ueber Nitrobenzylcyanid und amidirtes Benzylcyanid.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn. Eingegangen am 9. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

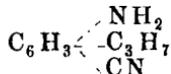
Vor einem Jahre habe ich in dem Laboratorium des Hrn. Prof. A. W. Hofmann in Berlin eine neue Base aus der Cuminsäure von der Zusammensetzung $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2$ dargestellt, welche ihrer rationellen Formel nach $\text{C}_{10}\text{H}_{10}(\text{NH}_2)\text{N}$ demnach amidirtes Cumonitril ist. Da nun die Cuminsäure selbst ein Derivat des Cymols, des Propylmethylbenzols:



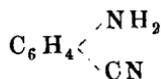
also Propylphenylameisensäure ist:



so wird die Formel des amidirten Cumonitrils den Ausdruck:



erhalten müssen und ist dasselbe als Amidopropylcyanbenzol aufzufassen. Wie meine rationelle Formel zeigt, ist die von mir dargestellte Base ein Benzolabkömmling mit drei Seitenketten, von denen ausser der Amidogruppe die eine das Cyan, die andere das Alkoholradical bildet und ein directer Verwandter der von Prof. Hofmann zuerst dargestellten Base aus der Benzoesäure, welche



ist.

Es war daher für mich interessant zu erfahren, ob auch diejenigen aromatischen Nitrile, in welchen das Cyan nicht an dem Benzolkerne, sondern an dem alkoholischen Reste der Seitenkette hängt, diese Metamorphose durchmachen, oder mit anderen Worten, ob ausser den Nitrilen der Phenylameisensäure und ihrer Homologen auch diejenigen Nitrile aromatischer einbasischer Säuren, welche sich ihrer Constitution nach den Fettsäurenitrilen anschliessen, in Amido-