

verwandelte, während sich dieser Körper aus dem Benzidin, also aus einem Dibenzolderivate, so leicht und so reichlich gewinnen lässt, dass man letzteres nicht unzweckmässig als Material für die Darstellung des Chinons benutzen könnte. Dieses auffallende Verhalten würde verständlich, wenn das Chinon wirklich zwei Benzolreste enthielte.

Mit einer Reihe von Versuchen über Gasvolumgewichte beschäftigt, deren Aufgabe zumal die weitere Prüfung der im Schoosse der Gesellschaft mehrfach besprochenen Dampfdichtebestimmung in der Barometerleere war, schien es mir von Interesse, auch die Dichte des Chinongases zu bestimmen.

Dieser Körper verflüchtigt sich vollständig bei der Temperatur des siedenden Anilins; sein Gas ist schwach gelb gefärbt, und verdichtet sich beim Abkühlen wieder zu langen gelben Nadeln, welche keine Spur von Zersetzung zeigen.

Die Versuche, die ich mit dem Chinon angestellt habe, sind der Auffassung der HH. Baeyer und Ador, welche aus dem angeführten Grunde auch für mich einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit gewonnen hatte, nicht günstig. Bei der im Anilindampf ausgeführten Dampfdichtebestimmung, deren Details ich später mittheilen werde, ergaben sich Zahlen, welche das Chinon unzweideutig als ein Monobenzolderivat charakterisirten.

	Theorie:		Versuche:	
	$C_{12}H_8O_4$	$C_6H_4O_2$	I.	II.
Gasvolumgewicht				
auf Wasserstoff bez. .	108	54	54.7	53.73
auf Luft bezogen . .	7.5	3.75	3.79	3.72.

Die geringe Ausbeute an Chinon, welche man aus dem Anilin erhält, muss daher einen anderen Grund haben. Vielleicht rührt sie von der Leichtigkeit her, mit der sich Chinon und Anilin verbinden. Auch verdient hier bemerkt zu werden, dass das Betaphenylen-diamin, welches doch auch ein Monobenzolderivat ist, das Chinon ohne Schwierigkeit liefert.\*)

Ich habe bei dieser Gelegenheit auch versucht, die Dampfdichte des Chloranils und schliesslich des Anthrachinons zu bestimmen. Es ist mir aber nicht gelungen, diese Körper vollständig zu vergasen.

### 163. A. W. Hofmann: Noch ein Wort über den Methylaldehyd.

(Aus dem Berliner Univ.-Laboratorium, LIV. Vorgetr. vom Verf.)

Einige Versuche über die Wasserstoffabkömmlinge des Schwefelkohlenstoffs, welche Hr. Aimé Girard\*\*) vor Kurzem der franz. Aka-

\*) Hofmann, Lond. R. Soc. Proc. XII, 643.

\*\*) Aimé Girard, Compt. Rend. LXX, 623.

demie vorgelegt hat und welche auch in unserer Pariser Correspondenz\*) flüchtig erwähnt worden sind, veranlassen mich nochmals auf einen Gegenstand zurückzukommen, über den ich der Gesellschaft bereits mehrfach Mittheilung gemacht habe.\*\*)

Nachdem ich gezeigt hatte, dass sich der bei der flammelosen Verbrennung des Methylalkohols entstehende gasförmige Körper durch sein ganzes Verhalten, und zumal durch sein Gasvolumengewicht als normaler Methylaldehyd charakterisirt, mithin durch die Formel  $\text{CH}_2\text{O}$  ausgedrückt werden muss, habe ich auch die Frage zu beantworten gesucht, welche Moleculargrösse dem isomeren starren Körper angehören möge, in welchen sich das Methylaldehydgas nach einiger Zeit verwandelt, und welchen Hr. Butlerow früher in Folge einer von ihm seitdem als irrig erkannten Dampfdichtebestimmung als Dioxymethylen angesprochen hatte. Da sich keine directen Anhaltspunkte für die Bestimmung der Moleculargrösse dieses Körpers boten, so glaubte ich einige Schlüsse rückwärts aus der Zusammensetzung des durch die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf das feste Product gebildeten Schwefelkörpers ziehen zu dürfen, und habe deshalb einige Verbindungen, welche der letztgenannte Körper mit Silber- und Platinsalzen erzeugt, der Analyse unterworfen.

Der Silbersalze, welche untersucht wurden, waren zwei, nämlich die Verbindungen  $\text{C}_3\text{H}_6\text{S}_3$ ,  $\text{AgNO}_3$  und  $\text{C}_3\text{H}_6\text{S}_3$ ,  $3\text{AgNO}_3$ .

Das Platinsalz wurde nach der Formel  $2\text{C}_3\text{H}_6\text{S}_3$ ,  $\text{PtCl}_4$  zusammengesetzt gefunden. Ich nahm auf diese Ergebnisse gestützt für den Schwefelkörper die Formel  $\text{C}_3\text{H}_6\text{S}_3$  an und bemerkte weiter, dass mit der Annahme dieses Ausdrucks auch die Formel  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$  für die starre Modification des Methylaldehyds, für den Methylmetaldehyd, einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit erhalte.

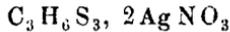
Bei den oben erwähnten Versuchen, welche von Hrn. Girard über den Schwefelkörper, den er ursprünglich bei der Einwirkung des Wasserstoffs *in condicione nascendi* auf den Schwefelkohlenstoff erhalten hatte, angestellt wurden, hat derselbe zunächst einen neuen Beweis für die Beziehung zwischen der Schwefelverbindung und dem starren Methylaldehyd beigebracht. Während ich früher die Sauerstoffverbindung in den Schwefelkörper übergeführt hatte, ist es Hrn. Girard nunmehr gelungen, umgekehrt den Schwefelkörper wieder in die Sauerstoffverbindung umzuwandeln. Bei der Analyse der Silber- und Platinsalze dagegen ist er zu Ergebnissen gelangt, die von den meinigen mehrfach abweichen.

Ueber die erste der Silberverbindungen, welche bei überschüssigem Schwefelkörper gebildet wird, kann kein Zweifel sein; Hr. Girard

\*) Friedel, Diese Berichte, III, 326.

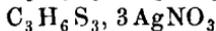
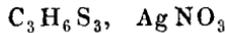
\*\*) Hofmann, Diese Berichte, II, 152.

hat sie mit denselben Eigenschaften und von derselben Zusammensetzung erhalten, die ich angegeben habe. Dagegen hat er das zweite Silbersalz nicht darstellen können; wohl aber eine Verbindung, deren Zusammensetzung, wenn ich den im alten Styl geschriebenen Ausdruck in die neuere Notation übersetze, durch die Formel



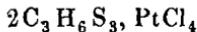
ausgedrückt wird.

Bei einer Wiederholung der Versuche habe ich in der That für das mit überschüssigem Silbernitrat dargestellte Salz genau die von Hrn. Girard angegebenen Zahlen erhalten. Man könnte also versucht sein, die Existenz der drei Verbindungen

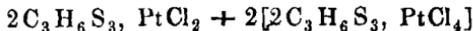


anzunehmen; ich habe aber trotz mehrfacher Anläufe bei meinen neuen Versuchen das dritte in dieser Reihe figurirende Salz nicht wieder erhalten können. Ich muss daher, zumal auch meine Annahme auf einer einzigen Silberbestimmung beruht, die Existenz eines Silbersalzes mit 3 Mol. Silbernitrat selbst in Zweifel ziehen; jedenfalls sind neue Versuche nöthig, um diese Verbindung zu rehabilitiren.

Auch bei der Analyse der Platinverbindung ist Hr. Girard zu abweichenden Resultaten gelangt. Auf die Bestimmung des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und Platins gestützt, hatte ich derselben, wie bemerkt, die Formel



zugeschrieben. Hr. Girard hat auch das Chlor bestimmt und gefunden, dass der Körper etwas weniger Chlor enthält, als dieser Formel entspricht, und er nimmt desshalb an, dass ein Theil des Platins, und zwar ein Drittheil, in der Form von Chlorür in der Verbindung vorhanden sei. Die Analyse liefert ihm schliesslich Resultate, welche sich in der Formel



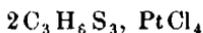
wiedergeben lassen.

Die Formel, welche ich für die Platinverbindung aufgestellt habe, und welche sich zumal durch ihre Einfachheit empfiehlt, stützt sich auf eine Reihe von Analysen, deren Procente ich mit den theoretischen Werthen der beiden vorgeschlagenen Formeln zusammenstelle.

	Theorie.		Versuche.			
	Girard:	Hofmann:	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff .	12.2	11.69	12.02	—	—	—
Wasserstoff .	2.0	1.95	2.10	—	—	—
Platin . . .	33.3	32.14	—	32.17	32.35	32.13.

Da diese Zahlen bei der Analyse von Producten verschiedener Darstellungen erhalten wurden, — der für I., II. und III. verwendete

Methylsulfaldehyd war aus Methylaldehyd, der für IV. verwendete aus Schwefelcyankalium dargestellt worden, — so glaube ich, dass die Existenz der Verbindung



nicht zu bezweifeln ist. Ich bin aber vollkommen mit Hrn. Girard einverstanden, dass sich je nach der Darstellungsweise verschiedene Verbindungen bilden, unter denen auch die von ihm angenommene auftreten mag. Ich habe nämlich in Versuchen, welche seit der Veröffentlichung von Hrn. Girard's Abhandlung angestellt wurden, ebenfalls höhere, aber keineswegs constante Platinprocente in verschiedenen Darstellungen gefunden. In vier Salzen verschiedener Darstellungen wurden folgende Werthe erhalten:

	I.	II.	III.	IV.
Platin-Procente . .	33.20	33.37	34.75	35.00.

Der steigende Platingehalt kann nur von einer Reduction des Platinchlorids zu Platinchlorür herrühren, allein es dürfte schwer sein, unter diesen Umständen ganz bestimmte Verbindungen zu erhalten. Angesichts der hier zu Tage tretenden Reductionerscheinungen lag der Gedanke nahe, den Methylsulfaldehyd statt mit Platinchlorid, mit Platinchlorür zu verbinden. In der That liefert eine salzsaure Lösung von Platinchlorür mit einer alkoholischen von Methylsulfaldehyd einen blassgelben alkoholischen Niederschlag, der, mehrmals bereitet, dieselbe Zusammensetzung, nämlich



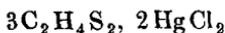
zeigt. Diese Verbindung scheint in der That geeigneter für die Bestimmung der Moleculargrösse des Sulfomethylaldehyds als das nur wenig constante Platinchloridsalz.

Vergleicht man die hier mitgetheilten Ergebnisse meiner Versuche mit denen, welche Hr. Girard erhalten hat, so findet man, dass sie im grossen Ganzen übereinstimmen.

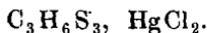
Dagegen kann ich mich den Schlüssen, welche Hr. Girard aus seinen Versuchen zieht, nicht anschliessen. Obwohl er die Moleculargrösse des Schwefelkörpers nicht als definitiv festgestellt betrachtet, so glaubt derselbe doch, dass sich die mehrfach genannten Salze am einfachsten darstellen, wenn man in ihnen den Schwefelkörper mit dem Werthe  $C_2H_4S_2$  und nicht, wie ich ihn auffasse, mit dem Werthe  $C_3H_6S_3$  fungiren lässt. Mich will es dagegen bedünken, dass die neuen Versuche des Hrn. Girard und zumal auch die Analyse der Quecksilberverbindung, die ich nicht untersucht hatte, unzweideutig für die letztere Auffassung sprechen. Eine Vergleichung der Formeln der Verbindungen im Sinne der beiden Auffassungen geschrieben, dürfte in dieser Beziehung kaum einen Zweifel lassen.

## Quecksilberverbindung.

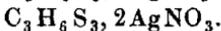
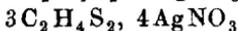
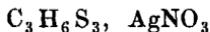
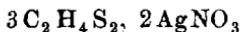
Nach Girard:



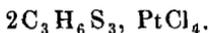
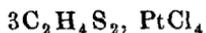
Nach Hofmann:



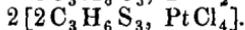
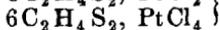
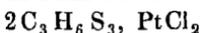
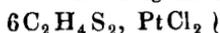
## Silberverbindungen.



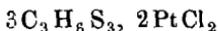
## Verbindung mit Platinchlorid.



## Verbindung mit Platinchlorür und Platinchlorid.



## Verbindung mit Platinchlorür.



Man sieht also, dass die Annahme einer trimolecularen Constitution für den geschwefelten Methylmetaldehyd zu weit einfacheren Formeln führt, als die dimoleculare Auffassung desselben. Offenbar hat auch Hr. Girard die dimolecularen Formeln nur deshalb gewählt, weil der Schwefelkörper zweifellos dem starren Methylmetaldehyd entspricht, welchen man früher als Dioxymethylen  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$  zu betrachten gewohnt war, eine Ansicht, welche Hr. Butlerow, der sie ursprünglich aufgestellt, alsbald aber wieder verlassen hat, nachdem er meine Versuche über das Verhalten der Körper unter dem Einflusse der Wärme wiederholt hatte.

Obwohl nun die Versuche des Hrn. Girard für meine Ansicht, dass der Schwefelkörper der trimoleculare und nicht der dimoleculare Schwefelaldehyd der Methylreihe sei, weitere Stützen geliefert haben, so schien es mir gleichwohl wünschenswerth, noch eine bestimmtere experimentale Grundlage für dieselbe zu gewinnen. Zu dem Ende habe ich versucht, die Dampfdichte des Schwefelkörpers zu nehmen. Diese Substanz schmilzt allerdings erst bei  $216^\circ$ , allein sie beginnt schon bei weit niedriger Temperatur zu verdampfen. Im Anilindampf lässt sich der Körper nicht vergasen, wohl aber, obwohl auch nur mit grosser Schwierigkeit, bei  $212^\circ$  im Xylidindampf. Das gefundene Gasvolumgewicht, obwohl etwas hoch, erhebt die Formel  $\text{C}_3\text{H}_6\text{S}_3$  über jeden Zweifel.

Gasvolumgewicht	Theorie:		Versuche:	
	$\text{C}_2\text{H}_4\text{S}_2$	$\text{C}_3\text{H}_6\text{S}_3$	I.	II.
auf Wasserstoff bezogen . . . . .	46	69	72	73.17
auf Luft bezogen . . . . .	3.19	4.79	5	5.08.

*Nachschrift.***Zür Kenntniss des Sulfaldehyds der Aethylreihe.**

Die immerhin etwas hohe Zahl, welche bei der Dampfdichtebestimmung des geschwefelten Methylmetaldehyds gefunden worden war, hat mich bestimmt, auch das Gasvolumgewicht des geschwefelten Aethyl-

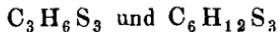
aldehyds zu bestimmen. Bisher hat man die Moleculargrösse desselben in der Regel durch die Formel  $C_2H_4S$  ausgedrückt. Die in der Methylreihe ermittelten Verhältnisse liessen aber mit Sicherheit voraussetzen, dass auch dieser Körper ein höheres Moleculargewicht besitzen werde. Der Versuch hat denn auch diese Voraussetzung in erfreulicher Weise bestätigt. Die geschwefelte Aethylverbindung ist, ebenso wie der Körper in der Methylreihe, trimolecular, wird also durch die Formel  $C_6H_{12}S_3$  ausgedrückt. Die Gasvolumgewichtsbestimmung, welche ebenfalls im Xylidindampf ausgeführt wurde, ergab folgende Werthe.

	Theorie: $C_6H_{12}S_3$	Versuche:	
		I.	II.
Gasvolumgewicht			
auf Wasserstoff bezogen . . . . .	90	89.43	90
auf Luft bezogen . . . . .	6.27	6.21	6.29.

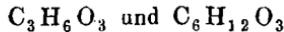
Es verdient bemerkt zu werden, dass sich die Aethylverbindung wesentlich leichter verdampfen lässt, als die Methylverbindung.

Da der Sulfaldehyd der Aethylreihe nach den angeführten Versuchen ganz unzweifelhaft eine trimoleculare Verbindung ist, so kann man annehmen, dass sich bei seiner Bildung zunächst Paraldehyd erzeugt, der sich alsdann einfach schwefelt. Der Versuch hat gezeigt; dass sich der Paraldehyd in der That mit der grössten Leichtigkeit in den in Rede stehenden Schwefelkörper verwandelt.

Dürfen wir nun nach den Versuchen, die vorliegen, die beiden Schwefelverbindungen

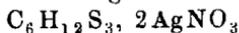


und die ihnen gegenüberstehenden Sauerstoffverbindungen



als analoge Aldehydmodificationen in der Methyl- und Aethylreihe betrachten?

Was zunächst die Schwefelverbindungen anlangt, so stehen sie ihrer Bildungsweise sowohl als ihrer Dampfdichte nach einander so nahe, dass man versucht ist, sie als Analoge aufzufassen. Hierzu kommt noch die Aehnlichkeit der Silberverbindungen. Die von Weidenbusch analysirte Silberverbindung



entspricht in der That ihrer Zusammensetzung nach genau dem Silbersalze des geschwefelten Methylaldehyds, welches bei einem Ueberschusse von Silbernitrat entsteht. Wahrscheinlich existirt auch die Verbindung mit 1 Mol. Silbernitrat, obwohl sie bis jetzt, der viel grösseren Unbeständigkeit der Salze in dieser Reihe halber, nicht erhalten worden ist.

Vergleicht man andererseits den starren Methylaldehyd mit dem Paraldehyd der Methylreihe, so stellen sich schon weit tiefergehende Unterschiede heraus. Der auffallendste Unterschied ist immer, dass

sich der starre Methylaldehyd beim Vergasen alsbald in normalen Methylaldehyd verwandelt, welcher nach kurzer Frist wieder in die starre Modification übergeht, während sich der Paraldehyd der Aethylreihe unverändert vergasen lässt, so dass über seine Moleculargröße kein Zweifel obwalten kann. Allerdings lässt sich der Paraldehyd durch Destillation mit etwas Schwefelsäure sehr leicht wieder in den normalen Aethylaldehyd zurückführen.

Fast näher noch als der Aethylparaldehyd steht indessen dem starren Methylaldehyd der Aethylmetaldehyd, die von Liebig beobachtete starre, unschmelzbare Modification des Aethylaldehyds, welche durch Sublimation in schönen Krystallen erhalten wird. Im gasförmigen Zustande ist dieser Körper, wie Hr. Geuther und neuerdings noch die HH. Kekule und Zincke nachgewiesen haben, ebenso wenig bekannt als der starre Methylaldehyd. Es war in der That dieses ähnliche Verhalten unter dem Einflusse der Wärme, welches mich veranlasste, den starren Aldehyd der Methylreihe mit dem Namen Methylmetaldehyd zu bezeichnen.

Uebrigens weicht auch der Aethylmetaldehyd von dem Metaldehyd der Methylreihe wieder in vieler Beziehung wesentlich ab. Der Methylkörper verwandelt sich beim Erhitzen vollständig in normalen Aldehyd, der beim Erkalten sehr langsam aber seiner ganzen Masse nach wieder in den starren Aggregatzustand übergeht. Bei der Einwirkung der Wärme auf den Aethylmetaldehyd andererseits bleibt stets eine kleine Menge unverwandelt und der gebildete normale Aldehyd erhält sich alsdann Tage lang unverändert, und wird wahrscheinlich erst wieder Metaldehyd, wenn er die Bedingungen findet, unter denen der Aldehyd überhaupt in Metaldehyd übergeht. Dies Verhalten lässt sich bequem bei der Dampfdichtebestimmung in der Barometerleere beobachten. Die Bestimmungen, welche theilweise von den HH. Krämer und Pinner (I. II.), theilweise von Hrn. Hobrecker (III) ausgeführt wurden, ergaben folgende Zahlen:

	Theorie:	Versuche:		
	$C_2H_4O$	I.	II.	III.
Gasvolumgewicht				
auf Wasserstoff bezogen . . . . .	22	25.8	24.7	24.4
auf Luft bezogen . . . . .	1.52	1.79	1.71	1.69.

Aus diesen Zahlen ersieht man, dass der Metaldehyd nahezu, aber nicht vollständig in den normalen Aldehyd übergegangen war, obwohl die Versuche bei ziemlich hoher Temperatur, nämlich theilweise im Anilin- (I u. III), theilweise im Xylidindampfe (II) ausgeführt wurden. Beim Erkalten des Apparates zeigte sich alsbald der obere Theil der Barometerröhre mit langen Nadeln des unveränderten Metaldehyds durchsetzt, allein bei weitem die grössere Menge desselben war und blieb in normalen Aldehyd umgewandelt.