

farbloses, aromatisches Oel erhalten. Das aus dem Chlortoluol dargestellte kochte bei $273-278^{\circ}$ und gab ebenfalls der Formel $C_{14}H_{14}$ entsprechende Zahlen ($C = 91,62$ pCt., $H = 7,81$ pCt.). Es ist vielleicht identisch mit dem von Fittig aus rohem Bromtoluol erhaltenen Ditolyl.

Einen sichern Aufschluss über die Natur dieser verschiedenen Producte wird man jedoch nur durch Oxydation, welche Säuren geben muss, erhalten können. Nach meinen bisherigen Beobachtungen, gehen die flüssigen Ditolye mit Leichtigkeit bei der Oxydation in Säuren über, die mir interessante Isomeriefälle zu versprechen scheinen, und mit deren Studium ich augenblicklich beschäftigt bin. Auch das feste Ditolyl werde ich zu oxydiren suchen, denn die ausserordentliche Verschiedenheit desselben von den flüssigen Producten ist mir einigermaassen auffällig. Leider wird die Untersuchung durch die geringe Ausbeute bei allen Darstellungen der Ditolye eine sehr schwierige; auch aus rohem Bromtoluol und aus Chlortoluol entsteht in grosser Menge der erwähnte gelbe Körper und regenerirt sich zugleich Toluol: Thatsachen, die auf eine nicht ganz einfach verlaufende Reaction schliessen lassen, und die bei der Bestimmung der Constitution der Ditolye zu beachten sein werden.

120. Adolf Schröder: Untersuchungen über den Valeraldehyd. (I. Theil.)

(Aus dem Berliner Univ.-Laborat. LXXVII; vorgetr. von Hrn. A. W. Hofmann.)

Darstellung und Eigenschaften des Valeraldehyds.

Der zu dieser Arbeit benutzte Valeraldehyd war nach der Parkinson'schen Methode dargestellt. Die Rectification des mit Natriumcarbonatlösung aus dem Valeraldehyd-Natriumsulfit abgeschiedenen Aldehyds ergab folgenden Siedpunkt. Von dem 200 Gr. betragenden Destillat gingen 18 Gr. von $91-92,5^{\circ}$ C. über; 132 Gr. bei $92,5^{\circ}$ C.; der Rest von 50 Gr. bis zu 94° C. (Höher siedende Producte traten absolut nicht auf.) Eine nochmalige Rectification der bei $92,5^{\circ}$ destillirten Portion lieferte 128 Gr. constant bei $92,5^{\circ}$ C. siedenden Valeraldehyd. Barometer $758,2^{mm}$, kalte Quecksilbersäule 4^{mm} , Thermometer im Dampfe. (Kopp giebt $93,6-93,8^{\circ}$ C. bei 760^{mm} an.

Das spec. Gewicht wurde aus 3 Versuchen bei $12,5^{\circ}$ C. zu 0,768 gefunden.

Eine Dampfdichtebestimmung des Valeraldehyds im Alkoholdampfe (sämmliche in dieser Arbeit angeführten Dampfdichtebestimmungen

sind in der Barometerleere genommen) führte zur Zahl 43,06; Rechnung 43,00.

Einwirkung des Chlors auf den Valeraldehyd.

Die durch Einwirkung gasförmigen Chlors auf den Valeraldehyd erzeugten Derivate desselben sind verschieden je nach der kürzeren oder längeren Action des Chlors.

Leitet man Chlor in Valeraldehyd, so lange der letztere solches noch absorbiert (indem man die Einwirkung zuletzt durch Erwärmen der Flüssigkeit im Chlorcalciumbad auf 145° C. unterstützt) und nimmt nach beendeter Reaction das überschüssige Chlor durch einen Kohlensäurestrom hinweg, so erhält man ein zwischen 180 und 215° C. siedendes Rohproduct aus dem durch häufige Rectification eine zwischen 203 und 204° C. siedende Flüssigkeit gewonnen wird. Die Analyse derselben ergab 33,27 p. C. Kohlenstoff, 3,31 p. C. Wasserstoff, 58,70 p. C. Chlor; entsprechend der Formel $C_{10}H_{12}Cl_6O$. Die Verbindung ist offenbar entstanden durch Chlorirung zweier Mol. Aldehyd unter Austritt eines Mol. Wasser.

$2(C_5H_{10}O) + 6(ClCl) = C_{10}H_{12}Cl_6O + H_2O + 6HCl$
und kann betrachtet werden als das Chlorsubstitutionsproduct des Körpers $C_{10}H_{18}O$, einer Verbindung, die schon früher durch Einwirkung von Kalk auf Valeraldehyd (Fittig, Ann. Chem. Pharm. 117, 68) von Zinkaethyl auf Valeraldehyd (Rieth und Beilstein, Ann. Chem. Pharm. 126, 242) und auch durch Erhitzen von Valeraldehyd auf 240° C. unter Druck (Borodin, Berichte II. 552; III. 423) erhalten worden ist.

Der Körper $C_{10}H_{12}Cl_6O$ ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether; mit Wasser geht er keine Verbindung ein, ebenso nicht mit Alkalisulfit; er besitzt einen äusserst widerlichen Bockgeruch; spec. Gewicht bei 14° C. = 1,397.

Kalte Salpetersäure verändert ihn nicht; rauchende verwandelt ihn bei längerem Kochen in ein Nitroproduct (nicht in eine Säure); constatirt ward dies durch Behandeln der Nitroverbindung mit Zink und Salzsäure und durch das hierbei erfolgende Auftreten einer Base.

Kochendes alkoholisches Natriumhydrat zerlegt den Körper $C_{10}H_{12}Cl_6O$; Chlornatrium wird in reichlicher Menge ausgeschieden und aus dem Filtrat sondert sich auf Wasserzusatz ein Oel ab. Die Rectification desselben ergibt ein Product, das constant zwischen 208. und 210° C. siedet; die Analyse liess folgende Zusammensetzung erkennen: 41,53 p. C. Kohlenstoff, 3,58 p. C. Wasserstoff, 49,08 p. C. Chlor, entsprechend der Formel $C_{10}H_{10}Cl_4O$; diese Verbindung ist aus dem ursprünglichen Körper $C_{10}H_{12}Cl_6O$ durch Abspaltung zweier Mol. Salzsäure entstanden. Sie ist von einem angenehmen

menthaartigem Geruch; spec. Gewicht bei 14° C. = 1,272; unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

Sättigt man Valeraldehyd unvollkommen mit Chlorgas (Einleiten eines langsamen Chlorstromes während 24 Stunden in eine Menge von 200 Grammen Valeraldehyd, die in einer Kältemischung stand), so tritt ein niedriger siedender Körper von geringerem Chlorgehalt als im ersten Falle auf.

Die Rectification des so erhaltenen, zwischen 120 — 215° C. siedenden Rohproductes ergab einerseits die aus dem Vorhergehenden schon bekannten hochsiedenden Producte (zwischen 180 — 215° C.), andererseits nach wiederholter Destillation des zwischen 120 — 140° C. übergegangenen Antheils, einen constant zwischen 134 — 135° C. siedenden Körper. Die Analyse desselben führte zu folgenden Werthen. 49,51 p. C. Kohlenstoff, 7,21 p. C. Wasserstoff und 29,58 p. C. Chlor, entsprechend der Formel C_5H_9ClO ; die Dampfdichtebestimmung ergab den Werth 59,93; die Rechnung verlangt 60,25.

Alkohol und Ammoniak greifen den Körper mit Leichtigkeit an; in ersterem löst er sich unter beträchtlicher Wärmeentwicklung. Mit Wasser zerlegt er sich nicht in Salzsäure und Valeriansäure, ist also nicht identisch, sondern nur isomer mit dem aus Kaliumvalerat durch Phosphoroxchlorid entstehenden Chlorvaleryl C^5H^9ClO .

Mit Alkalibisulfit giebt er eine gut krystallisirte Verbindung, welche der Analyse unterworfen wurde. Der Körper C_5H_9ClO ist hierdurch als ein Aldehyd, in dem ein Atom Wasserstoff durch ein Atom Chlor vertreten ist, d. h. als Monochlorvaleraldehyd charakterisirt.

Derselbe ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether spec. Gewicht bei 14° C. = 1,108.

Das Einschleben eines Wasserrestes an die Stelle des Chlors im monochlorirten Valeraldehyd muss eine der Valeriansäure isomere Verbindung ergeben; der Ersatz dieses Wasserrestes durch die Aethoxylgruppe einen dem Aethylvalerat isomeren Körper; durch Einführen der Amidgruppe an die Stelle des Hydroxyls endlich wird man zu einem Isomeren des Valeramids gelangen. Ich beabsichtige diese Reactionen zum Gegenstand eines eingehenden Studiums zu machen.

Sulfovaleraldehyd und Selenovaleraldehyd.

Durch Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas auf trockenen Valeraldehyd entsteht keine Verbindung beider Körper; die Gegenwart von Wasser ist hierzu nöthig. Eine Lösung von 1 Theil Valeraldehyd in 25 Theilen Wasser ward durch einen Schwefelwasserstoffstrom zuerst milchig getrübt, dann nach einiger Zeit in einen Krystallbrei verwandelt. Die abgepresste und getrocknete Verbindung ergab bei der

Analyse die Zahlen 58,91 p. C. Kohlenstoff, 9,93 p. C. Wasserstoff und 31,32 p. C. Schwefel; entsprechend der Zusammensetzung $C_3H_{10}S$.

Eine Dampfdichtebestimmung derselben führte zu der Zahl 50,76; die Rechnung erfordert 51,00.

Der so gebildete Sulfovaleraldehyd, entstanden durch den Ersatz des Sauerstoffatoms im Valeraldehyd durch Schwefel, ist demnach eine monomoleculare Verbindung, nicht eine trimoleculare, wie dies von Hrn. Prof. Hofmann (Berichte III. 588) für den Sulfaldehyd der Aethyl- und Methylreihe nachgewiesen worden ist.

Wie die Darstellung ergibt, tritt diese Verbindung gleich als der reine Sulfovaleraldehyd auf, ohne vorher ein ölförmiges Product, sei es mit Schwefelwasserstoff, sei es mit Valeraldehyd, erzeugt zu haben (wie solches die Eigenschaft des Aldehyds der Aethylreihe ist).

Der Sulfovaleraldehyd ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether; er krystallisiert aus heissem Aether in schneeweissen asbestartigen Krystallformen. Schmelzpunkt 69° C. Er ist von einem ausserordentlich widerlichen, auf das Hartnäckigste anhaftendem Geruche. Ueber seinen Schmelzpunkt erhitzt, stösst er, unter Zersetzung, weisse Dämpfe von unbeschreiblichem Geruche aus und verbrennt schliesslich mit blauer Flamme. Im Vacuum ist er unzersetzt sublimirbar.

In analoger Weise entsteht der Selenovaleraldehyd beim Durchleiten eines Stromes von Selenwasserstoffgas durch eine Lösung von Valeraldehyd in Wasser. Die Flüssigkeit trübt sich hierbei und lässt ein Oel zu Boden fallen, welches, einige Zeit der Kälte ausgesetzt, zu einer Krystallmasse erstarrt. Die Analyse der getrockneten und abgepressten Krystalle ergab 52,78 p. C. Selen, entsprechend der Zusammensetzung $C_3H_{10}Se$. Schon bei gewöhnlicher Temperatur ist dieser Körper in einem Gasstrom mit Wasserdämpfen flüchtig; das in oben erwähneter Darstellung zur Ableitung überschüssigen Selenwasserstoffgases dienende Rohr war nach Beendigung der Reaction mit einer krystallinischen Schicht von Selenvaleraldehyd bedeckt. Eine Analyse desselben wies 53,06 p. C. Selen darin nach. Die Formel $C_3H_{10}Se$ erfordert 53,18.

Schon bei 30° C. zerlegt sich der Selenvaleraldehyd mit metallischem Quecksilber; eine Dampfdichtebestimmung war desshalb unausführbar. Gleichermassen ist er nicht umzukrystallisiren; die Lösung desselben in Aether, Alkohol, Methylalkohol zerlegt sich nach kurzer Zeit unter Zurücklassung eines Selenspiegels. Nur durch Sublimation bei gewöhnlicher Temperatur, wie oben erwähnt, ist eine Reinigung möglich. Man erhält ihn dadurch in schönen weissen Krystallkrusten. Der Schmelzpunkt ist $56,5^{\circ}$ C. Er ist von einem furchtbaren Geruch und das Arbeiten mit ihm erzeugt Athembeschwerden und Herzklopfen.

Trockenes Ammoniakgas verwandelt ihn in Selenvaleraldin.

Wegen der zu erwartenden völligen Analogie desselben mit dem Thiovaleraldin habe ich mich mit dem qualitativen Nachweis seines Auftretens begnügt.

121. W. Proyer: Quantitative Spectralanalyse.

(Eingegangen am 2. Mai.)

In der Sitzung vom 27. März d. J. hat Hr. R. Vierordt der Gesellschaft eine Mittheilung „Ueber die Anwendung des Spectral-Apparates zur quantitativen Bestimmung von Farbstoffen“ vorge-
tragen, welche den Schein erwecken könnte, als sei diese Anwendung des Spectroskops neu. Hr. Vierordt schreibt: Die nächste Aufgabe bei der quantitativen Bestimmung farbiger Körper auf spectralanalytischem Wege — eine Aufgabe, die man sich bisher in den chemischen Laboratorien bekanntlich noch nicht gestellt habe — bestehe darin, in irgend welcher Region des Spectrums die Absorption des Lichtes durch den diaphanen Körper zu messen. Schon im Jahre 1866 habe ich mir die Aufgabe in meinem damaligen physiologisch-chemischen Laboratorium in Bonn gestellt und gelöst. Die Methode nebst Versuchen ist veröffentlicht in den Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 140. S. 187—200. 1866. Sie hat sich inzwischen in mehreren Laboratorien als brauchbar bewährt. Sie beruht auf der Messung des absorbirten Lichtantheils eines beliebig gewählten Spectralabschnittes durch Verdünnung der Farbstofflösung mit Wasser, während Hr. Vierordt die Lichtabsorption durch Bestimmung der Intensitätsverminderung des Lichtes in einem beliebig gewählten Spectralbezirk misst. Das Princip der Methode, aus dem Grade der Verdunkelung eines Spectralabschnittes durch einen transparenten Farbstoff die Menge dieses letzteren zu bestimmen, ist demnach schon vor fünf Jahren mit dem besten Erfolge verwerthet worden.

122. Sima M. Losanitsch aus Belgrad: Notiz über das vierfach nitrirte Diphenyl.

(Aus dem Berl. Univ.-Lab. LXXVIII; vorgetragen von Hrn. A. W. Hofmann.)

Die verhältnissmässig kleine Anzahl hochamidirter Kohlenwasserstoffe, welche bisher bekannt geworden ist, hat Veranlassung zu einigen Versuchen gegeben, über welche, obwohl sie den gewünschten Erfolg nicht hatten, mir einige Bemerkungen gestattet seien.

Unter den Körpern, welche in dem angedeuteten Sinne eine Ausbeute versprachen, mussten vor Allem die polyphenylirten Kohlen-