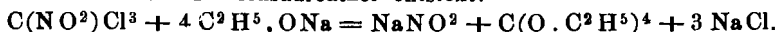


die erwartete Propionsäure in zur Analyse genügender Menge zu gewinnen, da ich die richtige Reactionstemperatur noch nicht festgestellt, — häufig explodiren die Röhren. Ebenso verhielt es sich mit Nitropentan (salpetrigsaurem Amyl).

Wenn in den salpetrigsauren Aethern und in den Nitrokörpern die Gruppe  $\text{NO}^2$  dieselbe Structur besitzt, so muss jedenfalls angenommen werden, dass die Bindung von  $\text{NO}^2$  mit dem Kohlenstoff durch das Stickstoffatom vermittelt wird, wobei noch dahingestellt bleibt, ob der Stickstoff hier drei- oder fünfwerthig wirkt. Alsdann muss auch im salpetrigsauren Kali das Metall mit dem Stickstoff verbunden sein. Es stellt dies bei näherer Betrachtung nichts besonders Abnormes dar, da erstens das salpetrigsaure Silbersalz  $\text{AgNO}^2$  (wie auch Bleisalz) mit dem Chlorsilber  $\text{AgCl}$  in der Schwerlöslichkeit einige Aehnlichkeit zeigt, und da zweitens wir ja auch in den schwefligsauren Salzen die Bindung eines Metallatoms mit Schwefel annehmen  $\text{KSO}^2\text{OK}$ , — wie ich dies ausführlicher in meinem „Lehrbuch der organischen Chemie, begründet auf der Constitutionstheorie, 1870“ an den Aethern der schwefeligen Säure (Sulfosäuren) entwickelt.

Es fragt sich ferner, wie erklärt sich bei dieser Anschauung das Verhalten der wahren Nitrofettkörper, des Nitroforms, Nitroformens, Chlorpikrins, welche mit Kalilauge nicht reagiren. Wir wissen aber, dass das Chlorpikrin mit Natriumäthylat die Nitrogruppe als salpetrigsaures Kali ausscheidet (Basset, Zeitschr. f. Chem. 1864, 281), wobei der vierbasische Kohlensäureäther entsteht:



Für das Nitroform und Nitroformen  $\text{C}(\text{NO}^2)^4$  ist meines Wissens diese Reaction noch nicht versucht; die Beständigkeit der Nitrogruppen in denselben ist aber die nämliche, wie die des Chlors im Chloroform  $\text{CHCl}^3$ , welches durch wässriges Kali und Silberoxyd nicht ausgetauscht wird, während  $\text{CH}^3\text{Cl}$  leicht reagirt; — der weitere Eintritt von negativen Gruppen verhindert die Reactionsfähigkeit der ersten.

Jedenfalls wäre es wichtig, durch weitere Versuche diese Anschauung zu prüfen.

St. Petersburg, April 1871.

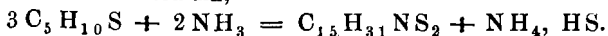
### 138. Adolf Schröder: Untersuchungen über den Valeraldehyd.

(II. Theil.)

(Aus dem Berl. Univ.-Lab. LXXXI; vorgetr. von Hrn. A. W. Hofmann.)

Valeraldin.

Durch Ueberleiten trockenen Ammoniakgases über Sulfovaleraldehyd entsteht Valeraldin,



So dargestellt ist es mit überschüssigem Ammoniak gesättigt. Man kann dieses durch einen Wasserstoffstrom fortnehmen, oder durch Lösen des Products in der fünffachen Menge Aethers und Verdunsten des letzteren im Vacuum neben Schwefelsäure. Bleibt das so völlig rein aber ölförmig erhaltene Valeraldin längere Zeit im Vacuum neben Schwefelsäure und wird dann kurze Zeit der Einwirkung der Luft und des in ihr enthaltenen feinen Staubes überlassen, so krystallisirt dasselbe. Auch als ein Strom von Blausäure über Valeraldin geleitet wurde, ging das ölförmige in krystallisirtes über, wahrscheinlich nur durch Entfernung einer kleinen Menge flüchtiger Producte. Eine Analyse ergab die Zahlen 62,24 p. C. Kohlenstoff, 10,79 p. C. Wasserstoff, 4,78 p. C. Stickstoff, 22 p. C. Schwefel, entsprechend der Formel  $C_{15}H_{31}NS_2$ . Eine Dampfdichtebestimmung führte zu der Zahl 144,58; die Rechnung verlangt 144,50. Schmelzpunkt =  $41^{\circ}C$ .

Das Valeraldin ist ein ziemlich indifferenten Körper. Versuche durch Cyanwasserstoffgas, Cyangas oder Chlorcyan, Cyan in dasselbe einzuführen, liessen das Valeraldin unverändert, wie sich aus der Dampfdichtebestimmung der Reactionsproducte alsbald ergab.

Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Aus letzterem krystallisirt es in weissen farrenkrautartigen Blättern von der Härte des Waxes. Der Geruch erinnert sehr an den des Acetamids. In freier Luft destillirt es unter Zersetzung; im Vacuum ist es unzerlegt sublimirbar.

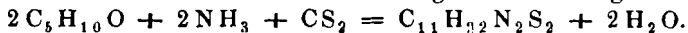
#### Carbovaleraldin.

Versuche, eine Verbindung von Valeraldehyd mit Schwefelkohlenstoff herzustellen, misslangen. Beide Körper blieben bei verschiedenen Versuchen, selbst beim Erhitzen auf  $200^{\circ}C$ . im zugeschmolzenen Rohr unverändert dieselben.

Versetzt man ein Gemenge von Schwefelkohlenstoff und Valeraldehyd mit überschüssigem wässerigem Ammoniak und schüttelt, so sammelt sich das entstehende Carbovaleraldin sehr rasch als ein Krystallkuchen an der Oberfläche der Flüssigkeit; in gleicher Weise, aber langsamer, scheidet es sich aus einer weingeistigen Lösung von Valeraldehydammonium auf Zusatz von Schwefelkohlenstoff aus.

Die Analyse der auf beiden Wegen erhaltenen Verbindung führte zu den Zahlen 53,54 p. C. Kohlenstoff, 8,98 p. C. Wasserstoff, 26,13 p. C. Schwefel, entsprechend der Formel  $C_{11}H_{22}N_2S_2$ .

Das Carbovaleraldin entsteht nach folgender Gleichung:



Zwei Dampfdichtebestimmungen desselben ergaben die Werthe 60,08 und 60,04 (im Wasserdampf und Terpentindampf). Die Rechnung erfordert 120,3. Das Carbovaleraldin dissociirt sich mithin zwischen  $100$  und  $160^{\circ}C$ . zu 4 Volumen Dampf. Der Schmelzpunkt wurde bei

den Producten zweier Darstellungen zu 115,5° und 117° C. gefunden. Das Carbovaleraldin ist unlöslich in Wasser, löslich in kaltem Alkohol und Aether; aus letzterem beim Verdunsten in weissen Krystallwäzchen anschliessend. In der Luft über 117° C. erhitzt, zersetzt es sich; im luftleeren Raum ist es sublimirbar.

#### Valeraldehydammonium.

Ich habe versucht, über die Constitution des Valeraldehydammoniums, durch Ermittlung seines spec. Gewichtes im Dampfzustande, einige nähere Aufschlüsse zu gewinnen.

Die Dampfdichtebestimmung der wasserfreien Verbindung  $C_5H_9(NH_4)O$  bei 160° genommen gab 52,16; die Rechnung verlangt 51,5. Das Valeraldehydammonium zeigt also die normale Dampfdichte. Eine nicht uninteressante Bestätigung des beobachteten Werthes ergab sich bei der Untersuchung der krystallwasserhaltigen Verbindung  $C_5H_9(NH_4)O, 7H_2O$ . Ihre Dampfdichte wurde zu 14,31 gefunden. Wenn man bedenkt, dass in diesem Falle neben 1 Mol. Aldehydammonium (2 Vol.) 7 Mol. Wasser (14 Vol.) verdampfen, so ist offenbar  $16 \times 14,31 = 228,96$  das Moleculargewicht der Verbindung, und  $228,96 - 7 \times 18 = 228,96 - 126 = 102,96$ , das Moleculargewicht des Aldehyds und  $\frac{102,96}{2} = 51,48$  das Gasvolumgewicht desselben.

Rechnung 51,5. Also auch im wasserhaltigen Zustande zeigt das Valeraldehydammonium die normale Raumerfüllung von 2 Volumen.

Ganz ähnliche Verhältnisse werden bei dem Acetaldehydammonium beobachtet. Zwei Dampfdichtebestimmungen bei 100 und 160° C. ausgeführt, ergaben die Zahlen 30,33 und 30,36. Die Rechnung erfordert 30,5. Mithin erfüllt auch dieser Körper zwischen 100 und 160° C. einen Raum von 2 Volumen im Dampfzustande und muss als dem Valeraldehydammonium analog constituirt angesehen werden.

Eine dritte Bestimmung des Acetaldehydammoniums bei 185° C. der Temperatur des siedenden Anilins, führte zu der Zahl 27,77 statt 30,5. Bei 185° C. tritt also bereits eine partielle Dissociation der Verbindung ein.

Wenn man die genannten Verbindungen als Aldehyde auffasst, in denen 1 Wasserstoffatom durch die einwerthige Gruppe  $NH_4$  ersetzt ist, wenn man ihnen also eine der des Salmiaks analoge Constitution beilegt, so lässt sich annehmen, dass es auch für das Chlorammonium ein Temperaturintervall (zwischen 185—300° C. liegend) geben werde, innerhalb dessen sein Dampf 2 Volume erfüllt, dass hier wie dort ein Punkt anzutreffen ist, bei dem die Dissociation beginnt, bis sie schliesslich bei 350° zu einer Raumerfüllung von 4 Volumen gelangt ist. Mittelst des Hofmann'schen Apparates wäre vielleicht eine Untersuchung dieser Frage ausführbar.

Dass die Gegenwart des Wassers bei dieser Methode der Dampfdichtebestimmung ohne störenden Einfluss ist, erhellt aus der Bestimmung des specifischen Gewichtes des wasserhaltigen Valeraldehyd-ammoniums im Dampfzustande zur Geasse. Die Allgemeinheit dieser Erfahrung habe ich durch einige weitere Versuche constatirt. Die Untersuchung des Acetochloralhydrates  $C_2Cl_2HO, H_2O$  führte zu der Zahl 41,08. Die Rechnung erfordert für die hier normale Raumerfüllung von 4 Volumen den Werth 41,37. Eine gleiche Bestimmung der Dampfdichte des Terpinhydrates  $C_{10}H_{20}O_2, H_2O$  ergab die Zahl 47,29. Einer Raumerfüllung gleichfalls von 4 Volum entspricht die Zahl 47,5.

Die Leichtigkeit, mit welcher sich jetzt die Dampfdichtebestimmungen ausführen lassen, haben Veranlassung zu dem Versuche gegeben, das Krystallwasser in verschiedenen Salzen statt nach dem Gewicht, dem Volum nach zu bestimmen.

Sämmtliche krystallwasserhaltige Salze geben, in die Leere des Apparates gebracht, bei höherer Temperatur ihr Wasser aus. Das Volum des Wassergases, der Druck, welcher auf ihm lastet, die Temperatur, sind die Daten, welche in bekannter, leicht auszuführender Rechnung die Bestimmung der absoluten Menge des Wassers in der angewendeten Quantität Substanz ermöglichen. Eine neue Art der Wasserbestimmung in anorganischen und organischen Salzen, welche unter besonderen Umständen Anwendung finden könnte, ist hiermit gegeben. Folgende Zahlen, den Wassergehalt verschiedener Salze betreffend, mögen als analytische Belege dienen.

	Rechnung	Versuch
Natriumcarbonat . . . . .	62,93	62,58
Kaliumalaun . . . . .	45,52	45,30
Magnesiumsulfat . . . . .	51,22	50,93
Kaliumoxalat . . . . .	9,78	9,62
Natrium-Kaliumtartrat . . . . .	25,53	25,41
Saures Natriumphosphat . . . . .	60,33	60,04

Salze, die in höherer Temperatur als  $185^{\circ}C$ . den letzten Rest ihres Wassergehaltes erst ausgeben, lassen nach dieser Methode nur das bis zu  $185^{\circ}C$ . verdampfende Wasser erkennen, sind also nur mit Berücksichtigung dieses Umstandes nach dieser Methode zu untersuchen.

	Rechnung	Versuch
Kupfersulfat: (5 Mol. Wasser) (4 Mol. Wasser)		
	36,13	28,91
		28,73

Noch mögen hier schliesslich einige Beobachtungen Platz finden, welche ich gelegentlich der zahlreichen Dampfdichtebestimmungen gemacht habe, welche im Laufe dieser Arbeit ausgeführt wurden.

Der Siedepunkt von Körpern, deren Dampfdichte im Anilin-

dampfe ermittelt werden soll, darf bis zu 270° C. steigen, wie folgender Versuch zeigt. Cumarin, Siedepunkt 270° C., wurde auf seine Dichte im Anilindampfe untersucht. Gefunden 74,28. Berechnet 73,00.

In gleicher Weise ist im Wasserdampfe die Dampfdichte von Körpern noch zu bestimmen, deren Siedepunkt 182° C. nicht überschreitet. Ein derartiger Versuch mit 0,0059 Gr. reinen, bei 181,5° C. siedenden Anilins ergab eine Dichte von 46,02; ein gleicher mit 0,0122 G. derselben Verbindung angestellt, führte zu dem Werth 46,07. Rechnung 46,5. Eine Quantität von 0,0189 Gr. in einem dritten Versuche erwies sich als zu gross, um noch völlig zu verdampfen. Der Druck wurde ein zu hoher, die gefundene Dampfdichte fiel zu hoch aus.

Diese letzten Versuche lassen überdies erkennen, wie ausserordentlich kleine Mengen Substanz genügen, um bei der Dampfdichtebestimmung in der Barometerleere noch brauchbare Resultate zu erhalten.

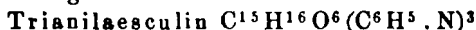
### 139. Hugo Schiff: Zur Constitution des Aesculins.

(Eingegangen am 15. Mai.)

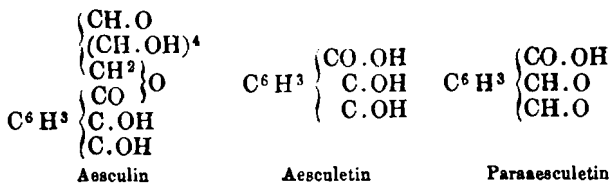
In einer kurzen Anzeige (diese Berichte III. S. 366) habe ich angegeben, dass das Aesculin  $C^{15}H^{16}O^9$  sich bei Einwirkung von Acetanhydrid in



und bei Einwirkung von Anilin in



verwandle. Letztere Formel wurde durch die Analyse eines Chloroplatinats bestätigt. Diese und einige andere Resultate liessen mir für Aesculin und Aesculetin die Constitutionsformeln:



als wahrscheinlich erscheinen, Formeln, welche durch weitere Untersuchungen über das Aesculetin geprüft werden sollten.

Bezüglich des Aesculins habe ich bei wiederholten Versuchen meine früheren Angaben nochmals verificirt. — Für Aesculetin habe ich gefunden, dass bei Einwirkung von Acetanhydrid oder Chloracetyl das bereits früher von Nachbaur (Ann. Chem. Ph. 107 S. 248) erhaltene wohlkrystallisirte Acetylderivat entsteht, für welches ich mittelst direkter acidimetrischer Probe dargethan habe, dass es

