

Systems der chemischen Elemente vor. Der Abdruck circulirt unter den Anwesenden und wird darauf dem Bibliothekar zur Aufbewahrung übergeben.

Für die Bibliothek sind folgende Zeitschriften im Austausch eingegangen:

- 1) Jahrbuch der K. K. geolog. Reichsanstalt zu Wien. 1873. Januar—März.
- 2) Verhandlungen der K. K. geolog. Reichsanstalt zu Wien. No. 9. Ferner auf Wunsch des Bibliothekars nachträgl. 1870. No. 1—4, 11 und 1871. No. 11.
- 3) Deutsche Industriezeitung. No. 29, 30.
- 4) Chemisches Centralblatt. No. 25, 26.
- 5) *Revue scientifique*. No. 3, 4.
- 6) *Bulletin de la Société chimique de Paris*. XX. No. 2.
- 7) *American Chemist*. 1873. June.
- 8) *Annalen der Chemie u. Pharm.* Bd. 168. 1.
- 9) *Revue hebdomadaire*. 1872. No. 50. 1873. No. 26.
- 10) *Annalen der Landwirthschaft*. No. 58, 59.
- 11) *Archives des sciences phys. et nat.* Juillet.
- 12) *Journal of the Chemical Society*. July 1873.

Durch Kauf:

- 1) *Dingler's polytechnisches Journal*. Bd. 208. 6.
- 2) *Comptes rendus*. 25.

## Mittheilungen.

### 266. A. Borodin: Ueber einen neuen Abkömmling des Valerals.

(Eingegangen am 18. Juli; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In der Sitzung der Russ. Chem. Gesellschaft zu St. Petersburg vom 4. Mai 1872 habe ich berichtet, dass ich, durch Einwirkung von festem Kali auf Valeral und Oenanthol bei 0°, — polymere Verbindungen der entsprechenden Aldehyde erhalten habe. Nach ihren physikalischen Eigenschaften und dem Verhalten in der Hitze — müssen die Körper dem Würtz'schen Aldol an die Seite gestellt werden. Es sind farblose, sehr dicke und zähe Flüssigkeiten, welche beim Erhitzen leicht unter Wasserverlust in entsprechende Condensationsprodukte übergehen. Die dem Valeral polymere Verbindung giebt dabei — ein Aldehyd  $C_{10}H_{18}O$  und einen neutralen Körper  $C_{20}H_{38}O_3$ ; die dem Oenanthol polymere — entsprechende Condensationsprodukte  $C_{14}H_{26}O$  und  $C_{28}H_{54}O_3$ . Sie unterscheiden sich von dem Würtz'schen Aldol aber in der Beziehung, dass das letztere, nach Würtz's Angabe, sich glatt in Wasser und den entsprechenden condensirten Aldehyd (Crotonaldehyd) spaltet, während die von mir erhaltenen Verbindungen beim Erhitzen dabei auch noch die ursprünglichen Aldehyde, aus denen sie entstanden sind, erzeugen. Dieser

Unterschied ist aber kein wesentlicher, da ich ein ähnliches Verhalten auch beim gewöhnlichen Aldol beobachtet habe. Namentlich das von mir (unabhängig von Würtz und fast gleichzeitig) erhaltene, mit dem Aldol offenbar identische Condensationsprodukt des gewöhnlichen Aldehyd<sup>1)</sup> — lieferte bei der Destillation sehr viel vom letzteren. Woran dieser Unterschied liegen mag, lasse ich unentschieden; denn ich habe meine nur eben angefangenen Versuche mit dem Aldol, nach der Veröffentlichung der bedeutend weiter vorgerückten schönen Untersuchungen von Würtz, nicht fortgesetzt.

Ich will nun jetzt noch über einige Punkte berichten, in welchen die von mir erhaltenen polymeren Verbindungen dem Aldol ähnlich sind. Würtz giebt an (diese Ber. VI, 676), dass das Aldol, bei 60° im Luftströme erhitzt, Wasser verliert und so dick wird, dass es beim Erkalten vollständig fest ist.

Etwas Aehnliches habe ich auch bei meinem aus Valeral erhaltenen Polymeren beobachtet. Beim Abdampfen der ätherischen Lösung des Körpers einfach an der Luft, ist der Rückstand zuweilen so zähe, dass er, dem Ansehen nach, fest erscheint.

Ferner berichtet Würtz, dass sein Aldol mit der Zeit eine Veränderung erleidet und nach und nach farblose Krystalle absetzt, während der nicht krystallisirende Theil flüssiger wird.

Auch die vom Valeral abstammende Verbindung verhält sich in ähnlicher Weise, obgleich unter etwas verschiedenen Bedingungen. In reinem Zustande, für sich aufbewahrt, erlitt der Körper im Verlaufe von mehr als 3 Jahren keine Veränderung und gab keine Spur Krystalle. Diejenigen Portionen aber, welche mit etwa gleichem Volum einer sehr verdünnten Sodalösung lange Zeit in Berührung standen, zeigten eine Veränderung in dem Sinne, dass die ursprünglich trübe und zähe Flüssigkeit sich allmählig aufklärte und verflüchtigte, indem sie feine vierseitige, wasserhelle Nadeln absetzte. Die Bildung der Krystalle geht aber nur bis zu einer gewissen Grenze, und hört mit der Zeit auf, trotzdem, dass noch viel von der dicken Flüssigkeit vorhanden ist. Die Dauer der Zunahme und das Mengenverhältniss der sich bildenden Krystalle ist sehr verschieden. In einigen Portionen dauerte die Zunahme nur 4 bis 5 Monate, und das Mengenverhältniss war etwa 8 bis 10 Proc. von dem ursprünglichen Polymeren. In andern Portionen bildeten sich im Verlaufe von mehr als  $1\frac{1}{2}$  Jahr nur Spuren von Krystallen. Ja in einzelnen Portionen, die scheinbar in denselben Verhältnissen sich befanden, wurde gar keine Krystallisation beobachtet. Ueberhaupt ist es mir noch nicht gelungen, eine Methode zu finden, die Krystalle mit Sicherheit und nach Belieben zu erhalten.

<sup>1)</sup> Diese Ber. V, 481.

In der unterstehenden wässerigen Flüssigkeit findet man stets eine kleine Menge baldriansaures Natron; sonst wurden aber keine Nebenprodukte aufgefunden.

Die Krystalle wurden von der zähen Mutterlauge getrennt, zwischen Fliesspapier abgepresst, mit etwas Weingeist abgespült und aus starkem Alkohol durch freiwillige Verdampfung der Lösung umkrystallisirt. Der Körper krystallisirt sehr leicht in ziemlich starken wohlausgebildeten, farblosen, vierseitigen Prismen. Die Krystalle sind spröde, lassen sich leicht zerreiben und sind im höchsten Grade elektrisch. Sie lösen sich nicht in Wasser, dagegen leicht in Alkohol und noch leichter in Aether. Heissgesättigte weingeistige Lösung kann nach dem Erkalten sehr lange stehen ohne Krystalle abzusetzen. Bei etwa  $65^{\circ}$  fangen die Krystalle an zusammenzusintern, und bei etwa  $70^{\circ}$  schmelzen sie langsam zu einer farblosen Flüssigkeit, welche — wenn sie nicht zu lange erhitzt worden ist — beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Wird der Körper in zugeschmolzener Röhre bei  $100^{\circ}$  einige Stunden lang gehalten, so verwandelt er sich in eine zähe Flüssigkeit, die der ursprünglichen polymeren Verbindung vollkommen ähnlich ist. Beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt siedet er unter Zersetzung, indem zuerst Valeral, dann der Aldehyd  $C_{10}H_{18}O$  und zuletzt das Condensationsprodukt  $C_{20}H_{38}O_3$  überdestilliren, ohne irgend einen Rückstand zu hinterlassen: Verkohlung, Verharzung, selbst Bräunung — wird dabei niemals beobachtet und die überdestillirten Produkte sind stets farblos. — In demselben Sinne geht die Zersetzung vor sich, wenn der Körper mit Wasser oder sehr verdünnter Schwefelsäure gekocht wird. Dabei scheint aber doch immer ein Theil des Körpers der Zersetzung zu entgehen. Ueberhaupt sind die Krystalle nicht sehr beständig. Schon beim blossen Aufbewahren im verkorkten Glase verbreiten sie einen Geruch nach Valeral. Auch können sie nicht über Schwefelsäure getrocknet werden. In Pulverform, im Exsiccator über Schwefelsäure stehend, zersetzen sie sich unter Wasserverlust in einigen Tagen. Das Pulver sintert zusammen, bedeckt sich mit Tropfen von flüssigen Condensationsprodukten, und stösst einen starken Geruch nach Valeral und dem Aldehyd  $C_{10}H_{18}O$  aus; die Schwefelsäure im Exsiccator wird von den absorbirten Dämpfen der flüchtigen Produkte stark gebräunt.

Lufttrocken analysirt, gaben die Krystalle vollkommen übereinstimmende Resultate, die der Formel  $C_{20}H_{42}O_5$  entsprechen.

Die Formel $C_{20}H_{42}O_5$ fordert:	Gefunden.		
	1.	2.	3.
C 66.30 pCt.	C 66.32 pCt.	66.44 pCt.	66.53 pCt.
H 11.60 -	H 11.69 -	11.65 -	11.71 -

Nimmt man an, dass die ursprüngliche Verbindung durch Verdopplung des Valerals entstanden ist — wofür auch die Spaltung des

Körpers in Wasser und die Condensationsprodukte  $C_{10}H_{18}O$  und  $C_{20}H_{38}O_3$  sprechen — so müssen die Krystalle als ein Hydrat der polymeren Verbindung, von der Zusammensetzung  $(C_{10}H_{20}O_2)_2H_2O$  betrachtet werden. Diese Betrachtungsweise findet ihre Bestätigung in dem Verhalten des Körpers beim Erhitzen und in seiner Entstehungsweise.

Ueber ein ähnliches krystallinisches Produkt aus der Oenanthylreihe, das ich durch Einwirkung von festem Kali auf Oenanthol bei  $0^\circ$  bekommen habe, ist von mir bereits im vorigen Jahre berichtet worden. Es scheint noch weniger beständig zu sein und geht ungewöhnlich leicht in die dem Oenanthol polymere zähe Flüssigkeit über. Beim Erhitzen giebt es wie diese letztere Oenanthol und die durch Wasserverlust erzeugten Condensationsprodukte. Demnach scheint es dem aus Valeral abstammenden krystallinischen Körper analog zu sein. Ich habe dasselbe übrigens nicht näher untersucht.

Moskau, den 3. Juli 1873.

## 267. Guido Goldschmidt: Ueber die Verbindungen von Bromal und Chloral mit Benzol.

(Eingegangen am 19. Juli; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

### Diphenyltribromäthan.

Bringt man Bromal und Benzol, im Verhältniss von einem zu zwei Molekülen, mit etwa dem doppelten Volumen concentrirter Schwefelsäure zusammen, so färbt sich das Gemenge zunächst orange-gelb und geht durch Braun in ein schmutziges Grün über. Gleichzeitig findet, besonders wenn kein Ueberschuss von Benzol angewandt wurde, welches die entstandene Verbindung in Lösung erhält, eine Ausscheidung von manchmal ziemlich grossen Krystallen statt. Die Reaction ist meistens erst nach zwei bis drei Tagen beendet, woraus es sich erklärt, dass dabei keine Wärmeentwicklung bemerkbar wird; gegen Ende derselben entweicht Bromwasserstoffsäure. Nachdem die Masse breiig geworden ist, wird sie in Wasser gegossen, der sich ausscheidende Krystallkuchen zuerst mit kaltem, dann mit warmem Wasser gewaschen und aus absolutem Alkohol, unter Anwendung von Thierkohle, umkrystallisirt. Die dabei erhaltenen Krystalle bestehen aus Nadeln oder Blättchen; zur Analyse wurden dieselben nochmals umkrystallisirt und über Schwefelsäure getrocknet.

	Gefunden.		Berechnet für $C_{14}H_{11}Br_3$ .	
C	40.27	40.20	—	40.09
H	2.92	2.79	—	2.62
Br	—	—	57.16	57.28