

die sich schnell steigerte; am 5ten Tage wurde der Apparat auseinandergenommen, gewogen und darauf in der Flüssigkeit Alkohol und Hefe bestimmt. Letztere wurde ausserdem mikroskopisch auf ihre Reinheit geprüft und erwies sich als vollkommen frei von jeder Beimengung. Die Alkohol- und Hefebestimmungen ergaben die folgenden Zahlen: Alkohol 3.3 Vol. pCt., Hefe 0.759 gr. Die Flüssigkeit hatte während dieser Zeit um mehr als 30 gr. abgenommen, worin freilich auch der Gewichtsverlust durch Verdunstung mit enthalten ist.

Apparat B bestand aus einem Kolben, der mit einem einfach durchbohrten Pfropfen versehen war; dieser trug ein am Ende dünn ausgezogenes Rohr, welches unter Quecksilber mündete. Die Höhe der Quecksilberhaube über der Mündung des Rohres betrug höchstens 2—3 Millimeter, konnte also keinen nennenswerthen Druck im Innern des Apparates erzeugen. Dieser Kolben wurde nun zu derselben Zeit, wie A genau mit derselben Menge Most beschickt, gewogen, dann eine minimale Hefeaussaat vorgenommen, der Apparat zusammengestellt und unter demselben Temperaturverhältniss, wie A sich selbst überlassen. Auch hier trat die Gährung bereits am anderen Tage merkbar auf; allein sie schritt, wie schon ein flüchtiger Blick lehrte, nur langsam vorwärts. An dem gleichen Tage, unmittelbar nachdem A gewogen, wurde auch das Gewicht von B bestimmt, und es ergab sich ein Gewichtsverlust von nur 3.5 Gr. Alkohol hatte sich nur 1.8 Vol. pCt. gebildet, obgleich hier kein bedeutender Verlust durch Verdunstung stattfinden konnte. Die Hefe wog 0.696 Gr., also um 0,063 Gr. weniger, als bei A. — Auch hier ergab die mikroskopische Untersuchung vollkommen reine Hefe.

Diese Versuche, in Verbindung mit der grossen Anzahl der in den Annalen der Oenol. veröffentlichten, scheinen ganz bestimmt zu beweisen:

- 1) dass die oben citirten Sätze von Brefeld auf einem Irrthum beruhen;
- 2) dass Hefenwachsthum und Gährung in einer gewissen directen Proportionalität zu einander stehen, wie dieses auch schon von A. d. Mayer a. a. O. ausgesprochen worden ist.

53. M. Nencki: Ueber einige Verbindungen des Aldehyds.

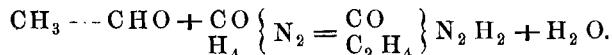
(Eingegangen am 7. Februar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In seinen Untersuchungen über die Einwirkung der Aldehyde auf den Harnstoff gelangte H. Schiff ¹⁾ zur Darstellung einer Reihe von Verbindungen, deren Entstehung darauf beruht, dass der Sauer-

¹⁾ H. Schiff. Annal. Chem. Pharm. Bd. 151, S. 186.

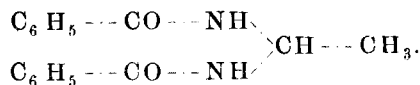
stoff der CHO-Gruppe der Aldehyde mit den Wasserstoffen des Harnstoffs zu Wasser sich vereinigt und an die Stelle der ausgetretenen Wasserstoffe der zweiwerthige Aldehydrest eintritt. Kurz darauf machte Strecker ¹⁾ die Beobachtung, dass auch andere Säureamide mit den Aldehyden Verbindungen, unter Austritt von Wasser, eingehen, und es wurden hierauf in seinem Laboratorium von den HH. Roth ²⁾, Schuster ³⁾ und Medicus ⁴⁾ die Verbindungen mehrerer aromatischer Aldehyde und des Oenanthols mit dem Benzamid, Acetamid und Oxamid dargestellt und näher untersucht. In den meisten hierher gehörigen Substanzen werden unter Austritt von einem Molekül Wasser zwei Moleküle Amid durch den Aldehydrest zusammengekettet. Es lassen sich jedoch, nach den Untersuchungen H. Schiff's, die Aldehyde unter Austritt von zwei oder mehr Molekülen Wasser wenigstens mit dem Harnstoff auch zu complicirteren Verbindungen vereinigen.

Ein verschiedenes Verhalten gegenüber dem der anderen Aldehyde zeigte der Acetaldehyd zu Harnstoff. Bringt man nach den übereinstimmenden Angaben von Schiff und Reynolds ⁵⁾ Harnstoff oder Sulfoharnstoff mit Aldehyd zusammen, so entsteht kein aldehydisches Diurëid, sondern ein Substitutionsprodukt: der Aethylidenharnstoff.



Ausser dem Aethylidenharnstoff ist von den Amidverbindungen des Acetaldehyds nur noch das von Berthelot und Péan de St. Gilles ⁶⁾ durch die Einwirkung des Cyans auf wässrigen Aldehyd erhaltene Aethylidendioxamid genauer bekannt. Ich will in Folgendem einige Verbindungen beschreiben, die sich an die bekannten Amidverbindungen des Aldehyds anschliessen, und die namentlich in Bezug auf ihre Bildung bemerkenswerth sind.

Aethylidenbenzamid. Benzamid wird von reinem Aldehyd nur wenig gelöst; setzt man jedoch nur wenige Tropfen verdünnter Salzsäure hinzu, so löst es sich in dem Letzteren unter Temperaturerhöhung leicht und vollständig auf. Beim Erkalten erstarrt dann die Flüssigkeit zu einer weissen krystallinischen Masse, dem Aethylidenbenzamid:



¹⁾ Strecker. Zeitschr. f. Chemie 1868, S. 650.

²⁾ Roth. Annal. Chem. Pharm. Bd. 154, S. 72.

³⁾ Schuster. Dasselbst Bd. 154, S. 80.

⁴⁾ Medicus. Dasselbst Bd. 157, S. 44.

⁵⁾ Reynolds. Diese Berichte IV, S. 800.

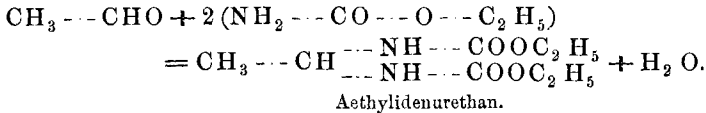
⁶⁾ Annal. Chem. Pharm. Bd. 128, S. 358.

Die so erhaltene Substanz wurde auf dem Filter mit kaltem Wasser ausgewaschen, zwischen Fliesspapier abgepresst und nach zweimaliger Krystallisation aus heissem 90 pCt. Alkohol im Vacuo über Schwefelsäure getrocknet. Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

Es wurde gefunden:	Die Formel $C_{16}H_{16}N_2O_2$ verlangt:
C 71.63 pCt.	C 71.64 pCt.
H 6.38 -	H 5.97 -
N 10.30 -	N 10.44 -
	O 11.95 -

Das Aethylidenbenzamid ist in heissem Wasser nur sehr wenig löslich, leicht löslich in Aether und heissem Alkohol und krystallisirt aus der alkoholischen Lösung beim Erkalten in weissen rhombischen Nadeln. Mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure gekocht, geht es leicht unter Aufnahme von Wasser in Aldehyd und Benzamid über. Auf Platinblech erhitzt, schmilzt es zunächst zu einer farblosen Flüssigkeit und verbrennt leicht mit russender Flamme. Im capillaren Röhrchen schmilzt es bei $188^{\circ}C$. (uncorrigirt).

Aethylidenurethan. Aehnlich wie mit den Amiden, verbindet sich Aldehyd auch mit dem Carbaminsäureäther. Es tritt auch hier der Sauerstoff des Aldehyds mit zwei Wasserstoffatomen zweier Urethanmoleküle in Form von Wasser aus, und es werden die zwei Moleküle Urethan durch die zweiwerthige Aethylidengruppe zusammengebunden:



Zur Darstellung von Urethan benutzte ich mit Vortheil die Beobachtung von Bunte ¹⁾, wonach salpetersaurer Harnstoff, mit absolutem Alkohol in zugeschmolzenem Rohre einige Stunden auf $120\text{--}130^{\circ}C$. erhitzt, sich zu salpetersaurem Ammonium und Urethan umsetzt. Das Reactionsprodukt wurde mit Aether ausgeschüttelt und die nach dem Verdunsten des Aethers erhaltenen Krystalle durch Destillation gereinigt.

Urethan löst sich schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Leichtigkeit im Aldehyd auf. In verschlossenen Gefässen beobachtet man dann öfters erst nach mehreren Tagen an den Gefässwänden die Krystallisation des Aethylidenurethans. Rascher erfolgt die Bildung der Krystalle, wenn man eine Lösung von Urethan in Aldehyd mit wenig Wasser versetzt und offen an der Luft stehen lässt. Setzt man

¹⁾ Bunte. Annal. Chem. Pharm. Bd, 151, S. 181.

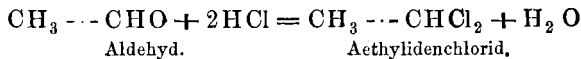
aber zu der Lösung einige Tropfen verdünnter Salzsäure, so erfolgt ebenfalls, wie beim Benzamid, unter starker Erwärmung die sofortige Bildung der neuen Substanz, welche nach dem Erkalten durch Wasserzusatz in schönen, atlasglänzenden, weissen Nadeln gefällt werden kann.

Das Aethylidenurethan ist in Aether, Alkohol und heissem Wasser leicht löslich, weniger in kaltem, und lässt sich gut aus heissen wässerigen Lösungen umkrystallisiren. In trockenem Zustande sind die Krystalle geschmack- und geruchlos. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 126°C .; sie lassen sich aber nicht ohne Zersetzung überdestilliren. Als in einem Versuche 12 Grm. des Aethylidenurethans in einer kleinen Retorte im Oelbade erhitzt wurden, begann die Substanz bei 182°C . zu sieden, und es ging, indem das Thermometer fortwährend bis auf 250°C . stieg, neben der unveränderten Substanz auch ein schweres, im Wasser untersinkendes Oel von stechendem Geruch über, welches aber nicht weiter untersucht wurde. Bei der Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Aethylidenurethans erhielt ich folgende Zahlen:

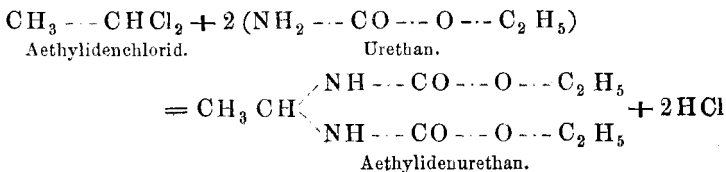
	Versuch.		Theorie.
C	47.06 pCt.	C_8	47.05 pCt.
H	8.30 -	H_{16}	7.84 -
N	14.08 -	N_2	13.72 -
		O_4	31.39 -

Auch diese Substanz mit verdünnten Säuren erwärmt, nimmt ein Molekül Wasser auf und zerfällt rasch in Urethan und Aldehyd.

Eine interessante Erscheinung bei der Bildung der beiden beschriebenen Körper ist die fermentartige Wirksamkeit der verdünnten Salzsäure. Eine kleine Spur der Letzteren ist im Stande, grosse Quantitäten Aldehyd in Aethyliden zu verwandeln. In einem Versuche wurden 10 Grm. Benzamid durch einen einzigen Tropfen Salzsäure mit Aldehyd zu Aethylidenbenzamid umgesetzt. Man kann nicht annehmen, dass die Salzsäure selbst hier in die Verbindung eintritt und die Bildung des Aethylidenurethans z. B. etwa nach folgender Gleichung erfolgt:



und in der zweiten Phase:



und die so gebildete Salzsäure wieder auf ein zweites, drittes u. s. w. Aldehydmolekül nach dem obigen Schema einwirkt, da, wie ich mich durch einen besonders angestellten Versuch überzeugte, Aethylidenchlorid mit Urethan im zugeschmolzenen Rohr mehrere Stunden bis auf 120° C. ohne die mindeste Veränderung erhitzt werden kann. Die Bildung des Aethylidenurethans erfolgt ausserdem auch ohne Salzsäurezusatz, indem schon durch blosses Stehen an der Luft die Vereinigung der beiden Substanzen erfolgt. Für jetzt kann nur constatirt werden, dass Säurezusatz den Verlauf der Reaction ausserordentlich beschleunigt, und die richtige Einsicht in diesen Process muss der späteren Forschung vorbehalten bleiben. Aehnlich wie die Salzsäure, wirken auch Spuren von verdünnter Schwefel- oder Salpetersäure; Alkalien und verdünnte Essigsäure sind dagegen unwirksam.

Diäthylidensulfoharnstoff. Während die beiden obigen Verbindungen die Eigenthümlichkeit der Aldehyde, zwei Amidmoleküle mit einander zu verketten, bestätigen, zeigt die folgende Substanz, dass dem Acetaldehyd die besondere Eigenschaft zukommt, die Wasserstoffe des Harnstoffs durch das Aethyliden zu substituiren, ohne dass dadurch zwei oder mehrere Harnstoffmoleküle condensirt werden.

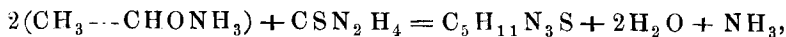
Durch Erwärmen von Schwefelharnstoff mit Aldehyd in verschlossenen Gefässen hat Reynolds den Aethylidensulfoharnstoff:

$$\left. \begin{array}{l} \text{CS} \\ \text{C}_2 \text{H}_4 \end{array} \right\} \text{N}_2 \text{ dargestellt.}$$
 Erwärmt man aber in einer Schale ziemlich

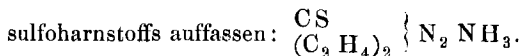
concentrirte wässerige Lösungen von Sulfoharnstoff und Aldehydammoniak, so erstarrt die Flüssigkeit, sobald sie zu kochen beginnt, zu einem Krystallbrei von schwer löslichen kleinen Nadeln. Die von der Lauge abfiltrirten und mit kaltem Wasser ausgewaschenen Krystalle wurden aus viel 90 pCt. Weingeist umkrystallisirt und im Vacuo über Schwefelsäure getrocknet. Die Analyse der Substanz zeigte, dass sie nach der Formel $\text{C}_5 \text{H}_{11} \text{N}_3 \text{S}$ zusammengesetzt ist:

	Es wurde gefunden:		Die Formel $\text{C}_5 \text{H}_{11} \text{N}_3 \text{S}$ verlangt:
C	41.13 und 41.66 pCt.	C	41.37 pCt.
H	7.84 7.98 -	H	7.51 -
N	28.77 28.69 -	N	28.9 -
S	22.02 21.82 -	S	22.06 -

Die Entstehung dieser Verbindung erfolgt demnach nach der Gleichung:



und man kann sie als eine Ammoniakverbindung des Diäthylidensulfoharnstoffs auffassen:



Diese Substanz ist nur wenig löslich in siedendem Wasser, noch weniger in heissem 90 pCt. Alkohol, unlöslich in kaltem Alkohol und Aether. Ihre Lösungen haben einen intensiv bitteren Geschmack. Sie schmilzt bei 180° C. Beim fortgesetzten Kochen ihrer wässerigen Lösung zerfällt sie allmählich in Aldehyd, Sulfoharnstoff und Ammoniak. Viel rascher wird die Spaltung im obigen Sinne durch verdünnte Säuren bewirkt. Als in einem Versuche 20 Grm. der Substanz in Wasser suspendirt und mit etwas mehr als der äquivalenten Menge Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt wurden, begann bei ungefähr 50° C. die Flüssigkeit sich zu lösen; es destillirte reiner Aldehyd über, und der auf dem Wasserbade verdunstete Rückstand bestand nur aus Salmiak und Sulfoharnstoff. Durch wiederholte Krystallisation aus absolutem Alkohol wurde der Letztere von dem Salmiak getrennt und in das Platindoppelsalz übergeführt. Die Platinbestimmung ergab 42.92 pCt. Platin, während nach Reynolds ¹⁾ die Platinverbindung des Sulfoharnstoffs 43.15 pCt. Pt verlangt.

Bern, im Februar 1874.

54. Jul. Post und Fr. Brackebusch; Ueber substituirte Phenol-sulfosäuren.

(Eingegangen am 7. Februar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Vor fast einem Jahre hat der eine von uns ²⁾ vorläufige Mittheilungen über eine Reihe von Untersuchungen gemacht, über welche seitdem kein Bericht erstattet worden ist, weil noch keine derselben zum Abschluss gekommen war.

Bei der Nitrirung von Phenol schien ein drittes bislang unbekanntes Nitrophenol von sehr niedrigem Schmelzpunkt entstanden zu sein. Die geringe Menge, welche damals zu Gebote stand, erlaubte keinen sicheren Schluss auf die Existenz dieser neuen Verbindung. Wir haben, in der Hoffnung, grössere Mengen zu erhalten, Phenol in Eisessiglösung nitrirt und dabei durch Anwendung des früher erwähnten Verfahrens (Befreiung des entstandenen flüssigen Nitrophenols von dem festen durch wiederholte Behandlung mit heissem Wasser) eine zur Untersuchung hinreichende Quantität eines sehr niedrig schmelzenden Nitrophenols erhalten. Bei der Analyse zeigte sich aber, dass dasselbe so sehr von höheren Homologen des Nitrophenols, welche von dem angewandten Phenol herrührten, wahrscheinlich Nitrokresol, verunreinigt war, dass eine Trennung fast unmöglich wurde. Man muss sich daher

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. Bd. 150, S. 234.

²⁾ Diese Berichte VI, S. 395.