

Inhalt der drei Kaliapparate jeder einzeln vorsichtig in viel kaltes Wasser geschüttet, die Lösungen mit kohlen-saurem Baryt in der Kälte neutralisirt, filtrirt und destillirt. In keiner der drei Flüssigkeiten bildete sich dabei schwefelsaurer Baryt, aber alle drei lieferten Aceton und enthielten nachher ein lösliches Baryumsalz. Bei der ersteren verdünntesten Säure war die Quantität des Acetons so gering, dass es trotz aller Sorgfalt nicht gelang dasselbe anders als durch den Geruch nachzuweisen, durch kohlen-saures Kali konnte nach mehrmals wiederholtem Abdestilliren keine Schicht abgeschieden werden. Aus dem Destillat der in dem mittleren Kaliapparat enthaltenen Säure, wurde durch kohlen-saures Kali eine kleine Acetonschicht abgeschieden, deren Gewicht aber höchsten 0,2 Grm. betrug, aus der concentrirten Säure dagegen wurden mehr als 5 Grm. reines Aceton gewonnen. In ungefähr dem gleichen Verhältniss standen die Quantitäten des gebildeten löslichen Baryumsalzes zu einander.

Durch diesen Versuch kann die dritte der obigen Annahmen wohl als bewiesen angesehen werden, denn wenn die zweite Annahme richtig wäre, hätte sich das Aceton vorzugsweise in den beiden ersten Kaliapparaten bilden müssen.

Dass diese neuen Beobachtungen unsere frühere Annahme, das Mesitylen entstehe aus der beständigeren Allylensulfosäure in Frage stellen, braucht wohl kaum bemerkt zu werden. Wir werden darauf später zurück kommen und dann auch unsere Versuche über die Einwirkung von Schwefelsäure auf das Aceton mittheilen.

Die von Berthelot als Allylenhydrat, Isoallylalkohol u. s. w. beschriebenen Körper dürfen nach diesen Versuchen wohl dem Gebiet der nicht existirenden Verbindungen überwiesen werden.

Tübingen, d. 18. März 1875.

### 107. Franz Gäss und Carl Hell: Einwirkung des kohlen-sauren Kalis auf Amylaldehyd.

(Eingegangen am 22. März.)

Vor längerer Zeit hatte der Eine von uns die Beobachtung gemacht, dass bei der Destillation von Amylaldehyd über entwässerter Potasche etwa die Hälfte des Aldehyds in einen höher siedenden Körper von angenehmem, an Valeriansäureamylester erinnernden Geruch verwandelt wurde. Da wir anfänglich vermutheten, dass hierbei in der That eine Polymerisation des Amylaldehyds zu Valeriansäureamylester stattgefunden habe, eine Annahme, die an und für sich nicht unmöglich schien, und in der wir noch durch den dem Valeriansäureamylester nahe liegenden Siedepunkt der erhaltenen Verbindung, sowie durch den Umstand, dass beim Erwärmen mit alkoholischem

Kali eine beträchtliche Menge Valeriansäure entstand, bestärkt wurden, so glaubten wir das Verhalten des kohlen-sauren Kalis gegen Amyl-aldehyd näher prüfen zu müssen. Denn wirkte das kohlen-saure Kali in der angedeuteten Weise polymerisirend ein, so war damit auch zu gleicher Zeit eine Erklärung für das immerhin auffallende Verhalten des alkoholischen Kalis manchen Aldelyden wie Bittermandelöl, Furfurol etc. gegenüber, dieselben einerseits in Alkohol, andererseits in Säure zu spalten, gewonnen. Es war dann wahrscheinlich, dass auch das Kalihydrat zunächst nur polymerisirend wirkt, und erst in zweiter Linie den gebildeten Ester durch Verseifung in seine Componenten zerlegt. Eine nähere Untersuchung ergab indessen, dass unter Wasser-entziehung Condensation stattfindet und Verbindungen entstehen, welche schou Borodin <sup>1)</sup>, Riban <sup>2)</sup> und Kekulé <sup>3)</sup> unter den Händen gehabt und zum Theil näher beschrieben hatten.

Obleich wir so gewissermassen auf das Untersuchungsgebiet Anderer gerathen sind, so glaubten wir doch unsere Beobachtungen weiter fortsetzen zu dürfen, einmal weil wir die Anwendung des kohlen-sauren Kalis als uns eigenthümlich betrachten, auch schon längere Zeit über diesen Gegenstand nichts mehr veröffentlicht worden ist, und dann weil uns vor Allem das Oxydationsprodukt der Verbindung  $C_{10}H_{18}O$ , die Säure  $C_{10}H_{18}O_2$  als homolog mit der Säure  $C_{11}H_{20}O_2$ , welche der Eine von uns in Gemeinschaft mit E. Medinger in dem wallachischen Rohpetroleum aufgefunden zu haben glaubte, interessirte.

Die Einwirkung des kohlen-sauren Kalis ist wesentlich verschieden, je nachdem dieselbe bei gewöhnlicher Temperatur oder in der Hitze am aufsteigenden Kühler vor sich geht. Beim Stehen des Amyl-aldehyds über frisch geglühtem, chemisch reinen Kaliumcarbonat bei gewöhnlicher Temperatur, oder schneller bei  $40-50^{\circ}$ , wird der Aldehyd immer dicker und dicker und nach einigen Tagen hat er sich in einen dicken, farblosen Syrup von der Consistenz eines guten Honigs verwandelt, welcher durch Waschen mit warmem Wasser vom kohlen-sauren Kali befreit, und durch Stehen über Chlorcalcium getrocknet werden kann. Dieser Körper, den Borodin gleichfalls schon beobachtet hatte, ist ein polymerer Aldehyd vielleicht von dem 3fachen Molekulargewicht, was daraus hervorgeht, dass er bei der Destillation oder beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf  $180^{\circ}$  wieder in gewöhnlichen Aldehyd zerfällt. Seine Consistenz ist abhängig von der Temperatur; bei  $60-70^{\circ}$  ist er verhältnissmässig dünnflüssig, bei niederen Temperaturen wird er immer dickflüssiger und bei  $-45^{\circ}$  ist er so zähe, dass er nicht mehr fliesst, ohne jedoch völlig zu er-

<sup>1)</sup> Diese Berichte II, 552; III, 423; V, 480.

<sup>2)</sup> Jahresber. 1870, 616.

<sup>3)</sup> Diese Berichte III, 135.

starren. Er ist nicht flüchtig und oxydirt sich auch nicht an der Luft; wir haben denselben mehrere Monate lang im offenen Uhrglas an der Luft stehen lassen, ohne eine merkbare Abnahme seines Gewichts oder eine Oxydation wahrzunehmen. Es ist uns auch nicht gelungen, irgend welche krystallisirte Verbindung daraus darzustellen. Mit Ammoniak, sei es in wässriger oder alkoholischer Lösung, verbindet er sich nicht, ebensowenig mit sauren schwefligsauren Alkalien. Mit alkoholischem Schwefelammonium entsteht eine schwefelhaltige Verbindung, welche gleichfalls nicht krystallisirt, sondern noch bedeutend zäher ist als er, und sich durch ihren penetranten, widrigen, von Haut und Kleidern fast nicht zu entfernenden Geruch auszeichnet.

Ganz anders verläuft die Einwirkung des kohlen-sauren Kalis in der Hitze. Wird reiner Amylaldehyd vom Siedepunkt  $90 - 92^{\circ}$  mit frisch entwässertem, reinen kohlen-sauren Kali so lange am aufsteigenden Kühler erhitzt, bis das anfänglich pulverförmige und in feinsten Vertheilung in der Flüssigkeit enthaltene kohlen-saure Kali sich etwas zusammengeballt hat, und die trübe Flüssigkeit klar geworden ist, was etwa nach zweistündigem Erhitzen eintritt, so zeigt sich bei nachheriger Destillation, dass etwa die Hälfte unverändert geblieben, nicht ganz die Hälfte in höher siedende Produkte übergeführt und ein kleiner Theil in Valeriansäure verwandelt worden ist, welche als Kalisalz in der obigen Flüssigkeit gelöst enthalten, bei fortgeschrittener Destillation gallertartig sich abzuscheiden beginnt. Ein weiterer, kleiner Theil scheint auch in Amylalkohol übergeführt worden zu sein; doch können wir dies nicht mit Sicherheit behaupten, weil wir es unterliessen, den Aldehyd vorher durch Ueberführung in seine Natriumbisulfidverbindung zu reinigen, und so möglicherweise der Amylalkohol schon in dem Aldehyd vorhanden gewesen sein konnte, obgleich dies bei dem niedrigen Siedepunkt des Aldehyds wenig wahrscheinlich ist. Der überdestillirte, unveränderte Amylaldehyd wurde aufs neue mit kohlen-saurem Kali behandelt u. s. f., bis der grösste Theil des uns zur Verfügung stehenden Aldehyds in höher siedende Produkte umgewandelt war. Wir machten dabei die Betrachtung, dass stets und wie es scheint unabhängig von der Menge des zugesetzten kohlen-sauren Kalis, etwas mehr als die Hälfte des angewandten Aldehyds unverändert blieb, während die kleinere Hälfte in der angegebenen Weise verändert wurde.

Die höher siedenden Produkte wurden hierauf einer genauen, fractionirten Destillation unterworfen, wobei zunächst etwa die Hälfte unterhalb  $200^{\circ}$ , ein Drittel von  $200 - 300^{\circ}$  überging und der Rest oberhalb dieser Temperatur siedete. Durch sehr häufig wiederholte, genaue Fractionirung des unterhalb  $200^{\circ}$  übergehenden Produkts wurde der grösste Theil zwischen  $185 - 195^{\circ}$  siedend abgeschieden, und daraus gelang es schliesslich durch weitere Fractionirung eine Ver-

bindung von dem Siedepunkt  $187-191^{\circ}$  zu erhalten, der auch bei wiederholter Destillation constant blieb. Eine damit ausgeführte Elementaranalyse führte genau zu der Formel  $C_{10}H_{18}O_2$ .

Da es nun nach dieser Methode gelang, grössere Mengen jenes interessanten Condensationsprodukts zu erhalten — 600 Grm. Valeraldehyd geben ungefähr 100 Grm. der ganz reinen Verbindung — so waren wir im Stande, genaue Bestimmungen seiner Eigenschaften vorzunehmen. Dieselben stimmen mit wenigen Ausnahmen mit denjenigen überein, welche von Borodin, der diese Verbindung durch Einwirkung von Natrium oder Natronhydrat oder höherer Temperatur auf Valeraldehyd, und von Kekulé, der sie durch Condensation des Valeraldehyds mittelst Salzsäure erhalten hatte, angegeben wurden.

Frisch bereitet ist es eine gelblich gefärbte, öltartige Flüssigkeit, welche jedoch bei längerem Stehen am Licht fast vollkommen farblos wird. Bei niederen Temperaturen wird es dickflüssiger, erstarrt jedoch selbst bei  $-45^{\circ}$  nicht völlig. Sein Siedepunkt liegt bei  $187-191^{\circ}$  ( $189.9-194^{\circ}$  corr.) bei  $742^{\text{mm}}$  Bar. (Borodin giebt  $195^{\circ}$  an.) Sein spec. Gew. wurde bei  $0^{\circ} = 0.861$ , bei  $14^{\circ} = 0.851$  bezogen auf Wasser von  $0^{\circ}$  gefunden. (Borodin fand  $0.862$  bei  $0^{\circ}$ .) Es besitzt einen starken, an Valeriansäureamylester erinnernden Geruch, löst sich nicht in Wasser, dagegen leicht in Alkohol und Aether auf. Es verbindet sich nicht mit wässrigem Ammoniak, auch gelang es uns nicht, entgegen den Angaben von Borodin, eine Verbindung mit saurem schwefligsauren Natron oder Ammoniak zu erhalten, obgleich die betreffenden Reagentien frisch bereitet wurden und bei controlirenden Versuchen mit gewöhnlichem Valeraldehyd leicht und rasch die krystallisirte Verbindung entstand. Wahrscheinlich ist die grosse Unlöslichkeit der Verbindung in wässrigen Flüssigkeiten Schuld an diesem negativen Resultat, denn ihre Aldehydnatur wird durch die eintretende Reduction beim Kochen mit Silberoxyd oder einer ammoniakalischen Silberlösung, sowie durch ihre Oxydationsprodukte mittelst chromsaurem Kali und Schwefelsäure ausser alle Frage gestellt.

Beim Zusammenbringen mit Phosphorsäureanhydrit entsteht eine heftige Reaction, das Produkt erhitzt sich zum Sieden, und bei der Destillation gehen, wie eine Analyse ergab, Kohlenwasserstoffe von der allgemeinen Form  $n(C_5H_8)$  über, welche jedoch ganz gleichmässig zwischen  $100-300^{\circ}$  siedeten, so dass an die Isolirung einer bestimmten Verbindung vorderhand nicht zu denken war.

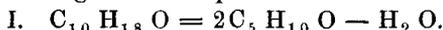
Von Brom wird es gleichfalls lebhaft angegriffen unter Bildung eines schweren, öltartigen, noch nicht näher untersuchten Produkts. Mit Wasser im geschlossenen Rohr bis auf  $250^{\circ}$  erhitzt, bleibt es vollkommen unverändert. Beim Kochen mit alkoholischem Kali wird es zum Theil in Valeriansäure zum grösseren Theil in ein braunes, dickes, zähes, nicht saures Condensationsprodukt verwandelt, welches

nicht unzersetzt flüchtig und auch mit Wasserdämpfen nicht destillierbar ist, und welches mit Wasser gewaschen und im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet und analysirt zu der Formel  $C_{30}H_{52}O_2$  führte, was einer Condensation von 3 Mol. Gewicht der Verbindung unter Austritt von 1 Mol. Gewicht Wasser entspricht. Wir legen jedoch auf diese Formel bis jetzt noch wenig Werth, weil es uns nicht gelang, auf andere als die beschriebene Weise dasselbe rein zu erhalten.

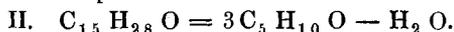
Die höher als  $200^{\circ}$  siedenden Einwirkungsprodukte des kohlen-sauren Kalis auf Amylaldehyd wurden gleichfalls der fractionirten Destillation unterworfen, wobei es nach einigen ausgeführten Destillationen den Anschein gewann, als ob ein Produkt vom Siedepunkt  $265-270^{\circ}$  isolirt werden könne. Dasselbe wurde analysirt und gab Zahlen, welche sehr annähernd mit der von Borodin für dieses höhere Condensationsprodukt aufgestellten Formel  $C_{20}H_{38}O_3$  übereinstimmen. Bei weiter fortgesetzter Fractionirung zeigte sich jedoch, dass dasselbe allmählig unter Wasserabscheidung in die Verbindung  $C_{10}H_{18}O$  und höher siedende Produkte zerlegt wird. Ausserdem scheint sich auch ein Produkt von dem Siedepunkt  $234-240^{\circ}$  uncorr. abzusondern, welches bei der Analyse der Formel  $C_{15}H_{28}O_2$  entsprechende Zahlen lieferte, und das, wie wir beobachteten, bei der Destillation nicht mehr weiter zerlegt wird.

Die Einwirkung des kohlen-sauren Kalis auf Amylaldehyd in der Hitze scheint demnach in mehrfacher Weise stattzufinden.

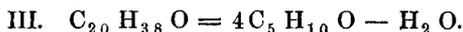
In grösster Menge und am leichtesten darstellbar bildet sich die beständige Verbindung vom Siedepunkt  $187-191^{\circ}$



In weitaus geringer Menge und noch etwas zweifelhaft entsteht der Körper vom Siedepunkt  $235-240^{\circ}$



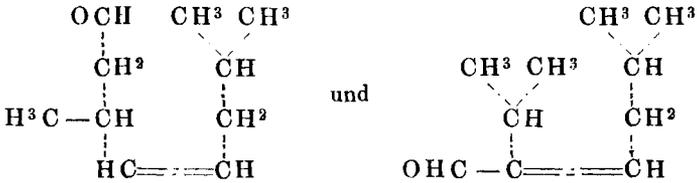
Drittens scheint eine bei  $265-270^{\circ}$  siedende, bei der Destillation aber allmählig in I und II und höhere Produkte sich zersetzende Verbindung zu existiren



Ausserdem bilden sich noch Condensationsprodukte von nicht mehr bestimmbarem Siedepunkt, welche ihre Existenz entweder einer in ähnlicher Weise weiter fortschreitenden Condensation oder was wahrscheinlicher ist, einer Condensation der schon gebildeten, höheren Condensationsprodukte verdanken.

Was nun die Erklärung des Mechanismus der hierbei stattfindenden Reactionen anbelangt, so ist eine solche für I und II nicht besonders schwer zu geben. Wir glauben, dass in Berücksichtigung des analogen Vorgangs bei der Condensation des Aethylaldehyds zu Crotonaldehyd, der mitgetheilten Eigenschaften der Verbindung, namentlich der Spaltung in Valeriansäure durch alkoholisches Kali, und

des Verhaltens gegen Oxydation, über das wir demnächst berichten werden, nur folgende zwei Formeln in Betracht kommen können.



In ähnlicher Weise wird auch die Bildung der Verbindung II zu erklären sein. Welche dieser beiden Formeln der Verbindung I in Wirklichkeit zukommt, das bleibt vorderhand unentschieden, ebenso wie die Frage, ob die Verbindungen I und II direct aus Amylaldehyd entstehen, oder erst aus Verbindung III und höheren Condensationsprodukten gebildet werden.

Schwieriger ist es, eine Erklärung für das Condensationsprodukt III zu geben. Wir glauben zwar auch hierfür eine solche gefunden zu haben, welche sich in einfacher Weise den bis jetzt bekannten Thatsachen anschliesst, halten jedoch mit deren Mittheilung noch so lange zurück, bis wir uns durch wiederholte Versuche von der Existenz dieser Verbindung vollständig überzeugt und über weitere Eigenschaften derselben ins Klare gesetzt haben.

(5) Stuttgart. I. chem. Laborat. März.

### 108. C. Böttinger: Zur Kenntniss des Zusammenhangs zwischen Bi- und Triderivaten des Benzols.

(Mittheilung aus dem chemischen Institute zu Bonn.)

(Eingegangen am 22. März.)

Durch meinen Abgang von der Universität sehe ich mich genöthigt, die in diesen Berichten VII, 1778 angekündigte Arbeit abzubrechen. Für deren weitere Ausführung im hiesigen Laboratorium habe ich Sorge getragen, und erlaube mir gegenwärtig über die bis jetzt erzielten Resultate in kurzen Zügen zu referiren.

Im Allgemeinen glaube ich schliessen zu dürfen, dass die von mir eingeschlagenen Reactionen zur Erforschung der Stellung der Seitenketten nicht ausreichen, dass, beeinflusst durch die Höhe der Temperatur und die Natur des Reagens, Umlagerungen statthaben. Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefern sowohl die Sulfometa- als parabrombenzoësäure die bereits von Sennhofer und Barth aus der Disulfobenzoësäure auf gleichem Wege erhaltene Dioxybenzoësäure. Dieselbe wurde an ihrer Krystallform, ihrem Wassergehalte (es entweichen  $1\frac{1}{2}$  Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $110^\circ$ ), ihrer Löslichkeit in Wasser erkannt.