

- von Voit, Carl. Ueber die Entwicklung der Erkenntnisse. München 1879. (Vom Verf.)
 Menschutkin, N. Recherches sur l'influence exercée par l'isomérisation des alcools et des acides sur la formation des éthers composés. Sep. Abdr. St. Pétersbourg 1877. (Vom Verf.)
 Böttger, R. Polytechnisches Notizblatt. Jahrgang 1878, No. 15 bis Schluss, und Jahrgang 1879, No. 1—4. (Von Hrn. Prof. Böttger.)

Der Schriftführer:
 A. Pinner.

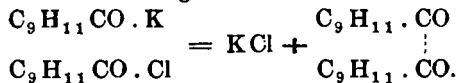
Der Vorsitzende:
 C. Liebermann.

Mittheilungen.

81. J. W. Brühl: Darstellung des Divaleryls.

(Eingegangen am 17. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Der Erste, welcher es versuchte, das Radical einer Säure oder vielmehr das verdoppelte darzustellen, war Chiozza¹⁾. Derselbe liess auf die Kaliumverbindung des Cuminaldehyds Cuminylchlorid einwirken und erhielt so neben Chlorkalium ein zähes Oel, schwerer als Wasser, welches in der Wärme nach Geranium roch und über 300° unter Zersetzung siedete. Die Analysen dieses Körpers stimmen ziemlich gut für die Formel $(C_{10}H_{11}O)_2$. Die Reaction findet demnach statt nach der Gleichung:



Gerhardt²⁾ giebt an, bei Einwirkung von Zink auf Chloracetyl nur theerige Producte erhalten zu haben.

Freund³⁾ versuchte auf ähnliche Weise das Diacetyl darzustellen, indem er Natrium oder das Amalgam auf Chloracetyl einwirken liess, jedoch gleichfalls mit negativem Erfolg, da entweder gar keine Reaction eintrat, oder dieselbe so stürmisch verlief, dass nur harzartige Substanzen resultirten. Dagegen gelang es ihm (a. a. O.) aus dem Chlorür der normalen Buttersäure mit Natriumamalgam ein zwischen 245—260° unter Zersetzung siedendes Oel, von obstartigem Geruch, zu gewinnen, dessen Elementaranalysen die Zusammensetzung $(C_4H_7O)_2$ hinreichend genau bestätigen.

Das Dibenzoyl will Alexeyeff⁴⁾ durch Einwirkung von Natrium auf Benzaldehyd gewonnen haben. Es beruht diese ganz unverständliche Angabe indessen wahrscheinlich auf Irrthum.

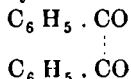
¹⁾ Compt. rend. 35, 225.

²⁾ Ann. Chem. u. Pharm. 87, 57.

³⁾ Ebendas. 118, 33.

⁴⁾ Loc. cit. 129, 347.

Briegel¹⁾ hat aus ätherischer Chlorbenzoyllösung mit Natriumamalgam einen krystallinischen Körper vom Schmelzpunkt 146° dargestellt, welchen er, den Analysen nach, für das Dibenzoyl:

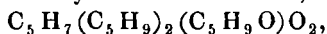


hält.

Jena²⁾ hat die obigen Versuche Briegel's wiederholt, aber ausser Harzen nur Benzoësäure erhalten.

Olewinsky³⁾ stellte durch Einwirkung von Chlorbenzoyl auf das Reactionsprodukt des Natriums und Benzaldehyds einen krystallinischen, „bei 90—100°“ schmelzenden Körper dar, der nach ihm Dibenzoyl sein soll. Der Schmelzpunkt dieser Substanz stimmt indessen nicht mit dem von Briegel für sein Präparat angegebenen überein.

Wanklyn's⁴⁾ Mittheilung, dass durch Erhitzen von Natrium mit valeriansaurem Aethyl Divaleryl entstehe, ist durch die Untersuchungen von Geuther und Greiner⁵⁾ widerlegt worden, welche nachwiesen, dass sich hierbei neben Valero-Valeriansäureäther, dem Acet-Essigäther entsprechend, noch Divalerylen-Divaleriansäure,



und eine Anzahl anderer, wenig studirter Körper bilde, unter welchen keine mit der Formel des Divaleryls übereinstimmende Substanz vorhanden ist.

Lippmann⁶⁾ endlich wiederholte die Versuche Olewinsky's und die Chiozza's, erhielt aber weder des Ersteren Dibenzoyl, noch das Dicuminyll. Er bezweifelt auch die Identität von Freund's Dibutylrol und erklärt daher „die Existenz sauerstoffhaltiger Radicale als isolirter Verbindungen für höchst unwahrscheinlich“.

Ich glaube indessen, dass Hr. Lippmann hierin zu weit geht. Abgesehen davon, dass seine Behauptung jeglicher theoretischen Grundlage entbehrt (denn aus welchem Grunde sollten solche, als Doppelketone aufzufassenden Körper nicht existenzfähig sein?), wird man bei der Lectüre der Abhandlungen von Chiozza, Freund und Briegel den Eindruck nicht empfangen, als hätten die genannten Chemiker andere Substanzen in Händen gehabt, als die von ihnen für die verdoppelten Radicale der betreffenden Säuren gehaltenen.

Uebereinstimmend geht aus den cit. Arbeiten nur hervor, dass diese Klasse von Körpern wenig beständig ist und sich nicht ohne

1) A. a. O. 185, 171.

2) A. a. O. 155, 104.

3) Zeitschr. f. Chem. 1861, 625.

4) Chem. Soc. J. 2, 371.

5) Jahresber. 1865, 819 und 1866, 320.

6) Journ. f. pr. Ch. 91, 43.

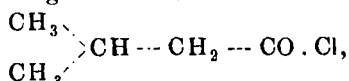
Zersetzung destilliren lässt. Zieht man diesen Umstand in Betracht, so kann es nicht Wunder nehmen, dass die Resultate der Analysen nur den Formeln der betreffenden Substanzen angenäherte, übrigens zum Theil recht befriedigend stimmende Werthe ergaben.

Es ist bekannt, wie leicht sich manche Aldehyde und Ketone verändern, zumal in polymere Produkte übergehen oder sich unter Wasseraustritt condensiren. Die äussere Veranlassung solcher Vorgänge ist häufig so geringfügig, dass sie sich ganz der Controle entzieht. Ich hatte mehrfach Gelegenheit, derartige Erfahrungen bei Darstellung von Acrolein zu machen. Es gelingt zuweilen, das Acrolein Wochen und sogar Monate lang ziemlich unverändert aufzubewahren, während andere, anscheinend unter genau gleichen Bedingungen dargestellte Präparate sich innerhalb einer Stunde polymerisiren. Ebenso erleidet der normale Butylaldehyd in ganz kurzer Zeit tiefgreifende Zersetzung, wenn man ihn mit Kaliumcarbonat zu trocknen versucht¹⁾.

Dass Körper, in welchen zwei mit Kohlenstoff doppelt verbundene Sauerstoffatome sich benachbart sind, die Eigenschaft sich zu condensiren und zu polymerisiren in besonders auffallendem Maasse zeigen werden, kann somit wenig befremden. Es erklärt dieser Umstand die negativen Resultate Lippmann's und Jena's. Sie könnten nur dann entscheidend sein, wenn die Genannten unter genau denselben Bedingungen gearbeitet hätten wie die Darsteller, und dafür fehlt jede Garantie.

Es ist mir gelungen, das Divaleryl zu erhalten und zwar auf ähnliche Weise wie Freund das Dibutyryl. Hierbei hatte ich Gelegenheit, mich davon zu überzeugen, wie delicat diese Körper behandelt sein wollen.

Das zur Darstellung verwandte Chlorid der Valeriansäure,



wurde durch Einleiten von Wasserstoff in die siedende Flüssigkeit von absorbirter Salzsäure befreit und dann fractionirt. Zwischen 112—117° ging fast die ganze Menge über, und dieser Antheil wurde zur Reaction verwandt.

Wird ein Stückchen Natrium in Valerylchlorid geworfen, so erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur keine Veränderung, erwärmt man aber nur wenig, so kommt eine sehr heftige Einwirkung zu Stande, das Chlorid geräth unter Zischen zum Sieden, und das Natrium wird in das Chlorid verwandelt. Setzt man zu dem Produkt Wasser, so

¹⁾ Vergl. auch Einwirkung von Kaliumcarbonat auf Valeraldehyd: C. Hell und Gäss, diese Berichte VIII, 369, auf Isobutylaldehyd: F. Urech, ebendas. XII, 191. Condensation und Polymerisation der Aldehyde: Lieben und Rossi, Kekulé, Borodin, Riban u. A.

schwimmt über der Salzlösung ein gelblich gefärbtes, angenehm obstartig riechendes Oel auf.

Um die Einwirkung zu mässigen, wurde das Valerylchlorid mit etwa dem fünffachen Volumen absol. Aether verdünnt und das Natrium in langen, dünnen Scheiben eingetragen und zwar auf ein Molekül des Chlorids etwas mehr als ein Atom Metall.

Die Reaction geht dann schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich, sie ist nicht heftig, wenn man das Natrium nach und nach, in dem Maasse als es verzehrt wird, einträgt. Das Metall wird rasch in Chlorid verwandelt. Es schwimmt auf oder in der Flüssigkeit, welche in seiner nächsten Umgebung ins Sieden geräth, während das gebildete Chlornatrium in Form feinen Pulvers zu Boden fällt. Wird das Metall zu rasch eingetragen, so erwärmt sich die Mischung so lebhaft, dass es nöthig ist, das Gefäss in kaltes Wasser zu stellen.

Es wurden so 100 g Valerylchlorid mit 20 g Natrium behandelt. Nach beendigter Einwirkung wurde die ätherische Lösung abgegossen, der feste Rückstand mit Aether ausgezogen und die vereinigten Flüssigkeiten mit verdünnter Sodalösung geschüttelt. Das ätherische Extract hinterliess nach dem Trocknen und Abdestilliren des Aethers ein gelbliches, dickflüssiges Oel von schwachem, obstartigen Geruch.

Durch Destillation mit Wasserdämpfen lässt sich das Rohprodukt nicht reinigen. Es geht zwar etwas gelbes Oel über, aber nur ganz langsam unter Zersetzung. Noch weniger gelingt es, die Substanz für sich, ohne tiefer eingreifende Veränderung, bei gewöhnlichem Druck zu destilliren. Das meiste geht zwar zwischen 270—280° über, jedoch nur sehr langsam. Das Destillat reagirt sauer, ist bräunlicher gefärbt, und in der Retorte bleibt ein dicker, brauner Syrup zurück.

Das Valeryl durch Verbindung mit Natriumbisulfit zu gewinnen, gelingt ebenfalls nicht, da eine ätherische Lösung des Rohprodukts mit einer gesättigten Auflösung des Bisulfits keine feste Abscheidung giebt.

Wird der ätherische Auszug mit gasförmigem Ammoniak behandelt, so setzt sich am Boden des Gefässes ein dickes Oel ab, während der Aether nach dem Abdunsten eine halb feste, krystallinische Masse zurücklässt.

Da keine dieser Methoden sich zur Reinigung empfahl, so wurde ein Theil des Rohprodukts ca. 12 Stunden im Wasserstoffstrom auf 100° erhitzt und dann der Analyse unterworfen.

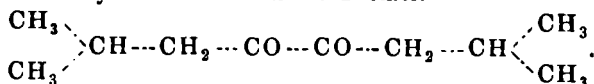
Es zeigte sich jedoch, dass diese Substanz weit entfernt davon war, reines Divaleryl zu sein.

	Gefunden		Berechnet für $(C_5 H_9 O)_2$
C	68.69	68.17	70.59
H	10.98	10.99	10.59.

Bei vermindertem Druck gelingt es jedoch, die Substanz fast ohne Zersetzung zu destilliren, und die zwischen 210—220° aufgefangene Fraction, welche weitaus die überwiegende Menge bildet, besteht aus nahezu chemisch reinem Divaleryl.

	Gefunden			Berechnet
C	71.08	71.08	70.88	70.59
H	10.85	—	10.77	10.59.

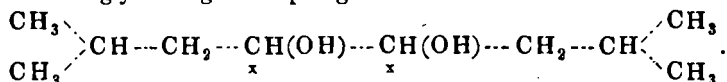
Das Divaleryl besitzt sonach die Formel:



Es stellt ein gelbliches Oel dar, leichter als Wasser, von angenehmem, an Obst und zugleich entfernt an Amylalkohol erinnernden Geruch. Bei gewöhnlichem Luftdruck siedet es zwischen 270—280° unter theilweiser Zersetzung. Im luftverdünnten Raume ist es, wie erwähnt, ohne Veränderung destillirbar und siedet zwischen 210—220° unter einem Druck von ca. 80—100 mm. Es konnte mit der Wasserpumpe kein ganz constanter Druck erhalten und daher eine genaue Siedepunktsbestimmung nicht ausgeführt werden.

Das Divaleryl ist ein leicht veränderlicher Körper und seine Darstellung daher keine ganz leichte. Als bei Wiederholung der Versuche grössere Quantitäten von Valerylchlorid auf einmal in Reaction geführt und der ätherische Auszug statt mit Soda mit Natronlauge gewaschen wurde, ergab sich, dass das Produkt sich erheblich verschlechtert hatte und beim Destilliren in viel höherem Grade verharzte.

Es bot einiges Interesse, die Einwirkung von Reductionsmitteln auf das Valeryl zu untersuchen, da erwartet werden konnte, dass hierdurch ein glycolartiger Körper gebildet wird:



Eine solche Substanz möchte 2 asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten, da die mit x bezeichneten ein jedes mit 4 verschiedenen Atomen resp. Gruppen vereinigt sind. — Nach der Le Bel-van't Hoff'schen Hypothese könnte eine derartige Substanz Circularpolarisation ausüben. Leider wird aber jener Körper nicht erhalten, sondern das Anhydrid desselben, welches asymmetrische Kohlenstoffatome nicht, oder wenigstens nicht in der nach jener Regel erforderlichen Weise enthält.

Ein Theil des durch Fractionirung im verdünnten Raum gewonnenen Divaleryls wurde in Alkohol gelöst und mit vierprocentigem Natriumamalgam behandelt, wobei die Flüssigkeit durch Zusatz von Eisessig sauer erhalten wurde. Nach Beendigung der ziemlich starken Einwirkung wurde Wasser hinzugefügt, das aufschwimmende Oel in Aether

gelöst und dieser ätherische Auszug im Polarisationsapparat untersucht. Die Flüssigkeit war optisch inactiv. — Nach Entfernung des Aethers wurde das Zurückbleibende destillirt. Es ging bei ca. 220° über; eine Fractionirung konnte aus Mangel an Substanz nicht vorgenommen werden. Die Analysen ergaben:

	Gefunden	Berechnet
C	75.18	74.76
H	12.25	12.10.

Für $C_4 H_9 \text{ --- } CH(OH) \text{ --- } CH(OH) \text{ --- } C_4 H_9 = C_{10} H_{22} O_2$
berechnet sich:

	C	68.97	H	12.64;
für $C_4 H_9 \text{ --- } CH \text{ --- } O \text{ --- } CH \text{ --- } C_4 H_9 = C_{10} H_{20} O:$				
	C	76.92	H	12.82.

Wenn die gefundenen Zahlen auch nur der letzteren Formel ziemlich angenäherte Werthe ergaben, so kann doch an der Natur der Substanz nicht wohl gezweifelt werden, da eine Reinigung wegen der kleinen Menge nicht ausführbar war, und besser stimmende Zahlen für das Rohprodukt daher kaum erwartet werden durften.

Nach der Darstellung des Divaleryls sind jetzt also mit Sicherheit vier Repräsentanten dieser Klasse von Körpern bekannt: das Dibutyryl, Dicuminyll, Dibenzoyl und Divaleryl.

Ein näheres Studium derartiger Doppelketone bietet manches Interesse, und es würde mich freuen, wenn ich durch diese Notiz den Fachgenossen hierzu eine Anregung gegeben haben wollte.

Aachen, chem. Laborat. d. Polytechn., im Februar.

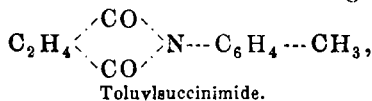
82. G. v. Bechi: Ueber Succinylverbindungen der Toluidine.

(Eingegangen am 18. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor Kurzem¹⁾ habe ich erwähnt, dass durch Einwirkung von Bernsteinsäure auf Orthotoluidin das Orthotoluylsuccinimid entsteht.

Doch hat Hr. Michael in einer Abhandlung²⁾, welche meiner Aufmerksamkeit bis jetzt gänzlich entfallen war, den von mir erhaltenen Körper schon beschrieben, und seine Angaben stimmen mit den meinigen überein.

Ich habe nun einige Derivate desselben dargestellt, sowie auch die entsprechenden Verbindungen der Parareihe und erlaube mir das Resultat meiner Versuche der Gesellschaft im Folgenden mitzutheilen.



¹⁾ Diese Berichte XII, 25.

²⁾ Ebendasselbst X, 579.