Ueber die Constitution des Aldehyds und des Elaylchlorürs;

von Dr. *Anton Geuther.*

Wie bekannt hat man früher die Aldehyde den Alkoholen gleich constituirt betrachtet, und wenn man den Alkohol ansah als C^4H^4 , $HO + HO$, hat man sie als C^4H^2 , $HO + HO$ zusammengesetzt annehmen müssen. Später zählte die Gerhardt'sche Schule die Aldehyde zu dem Typus $\begin{smallmatrix} H \\ | \\ H \end{smallmatrix}$, unter Annahme der Ersetzung des einen Wasserstoffs durch das sauerstoffhaltige Radical $C^4H^3O^2$, und damit stand im Einklang, dafs nach Kopp's Untersuchungen der Sauerstoff im Aldehyd ein anderes spec. Volum besitzt, als im Alkohol. Ich kann mich aus Gründen, die ich später zu entwickeln Gelegenheit nehmen werde, nicht zu dieser Ansicht bekennen, und habe defshalb Untersuchungen über das Verhältnifs des Aldehyds zum Elaylchlorür unternommen, zu dem Zwecke, die wahre Constitution des Aldehyds zu ergründen, so wie die des Elaylchlorürs.

Auf den ersten Blick scheinen beide Körper ihren Formeln gemäß ganz nahe verwandt, indem man an eine Substitution des Sauerstoffs im Aldehyd durch Chlor denken kann. Wäre diefs der Fall, so sollte man zu dem Glauben berechtigt sein, das Chlor des Elaylchlorürs liefse sich wieder durch Sauerstoff austauschen, z. B. bei seiner Behandlung mit Silberoxyd. Elaylchlorür wirkt bei der Siedhitze desselben auf Silberoxyd nicht ein; wurde dasselbe aber im verschlossenen Rohr mit 2 Aeq. AgO bis 120° erhitzt, so fand eine theilweise Zersetzung statt. Es liefs sich die Bildung von Chlorsilber erkennen neben noch unzersetzt Silberoxyd. Die Flüssigkeit in der Röhre selbst schien unverändert, aber beim Oeffnen des Rohrs zeigte sich eine mächtige Span-

nung im Innern, denn es genügte ein einziger Feilenstrich, um die Spitze mit heftigem Knall abzuwerfen, weshalb vorsichtig dabei verfahren werden muß. Die Flüssigkeit war sogleich verschwunden und nur ein lauchartiger Geruch wahrnehmbar, gleich dem, welchen die Verbindung C^4H^3Cl besitzt, die schon bei -15° siedet. Aus dem in der Röhre befindlichen Silberoxyd liefs sich durch Ammoniak eine ziemliche Menge Chlorsilber ausziehen. Auf diese Weise war also keine Substitution des Chlors durch Sauerstoff vor sich gegangen.

Ich versuchte, dieselbe durch Kalihydrat zu bewirken, wobei möglicherweise, wenn eine Ersetzung stattfand, die sich bildende Verbindung $C^4H^4O^2$ durch Aufnahme von 2 At. HO in Glycolalkohol übergehen konnte. Es wäre dies letztere nicht unwahrscheinlich gewesen, da aus der Verbindung eines $C^4H^4O^2$ mit 2 At. Essigsäure durch Kalihydrat Wurtz Glycolalkohol erhalten hatte. Zu diesem Zwecke wurde Elaylchlorür mit überschüssigem Kalihydrat in Röhren eingeschmolzen und im Oelbade erhitzt. Bei einer Temperatur von 130° bis 140° explodirten dieselben regelmäfsig, deshalb konnte nur eine solche, die bis 125° ging, angewandt werden. Im Innern des Rohrs fand sich nach mehrstündigem Erhitzen neben überschüssigem Kalihydrat eine ziemliche Menge einer leichtbeweglichen Flüssigkeit. Trotzdem die Röhre mit Eis abgekühlt worden war, fand beim Oeffnen heftige Explosion statt und augenblicklich war sämmtliche Flüssigkeit aus der Röhre verschwunden: Es war der nämliche lauchartige Geruch bemerkbar, wie bei dem Versuch mit Silberoxyd. Also auch Kalihydrat hatte nur 1 Atom Chlor wegzunehmen vermocht, unter Bildung von C^4H^3Cl , Wasser und Chlorkalium. Es scheint deshalb wahrscheinlich, dafs das Elaylchlorür nicht Aldehyd sei, in dem der Sauerstoff durch Chlor ersetzt gedacht werden kann.

Einige Versuche mit Aldehyd, die ich bald werde mittheilen können, führten darauf, den umgekehrten Weg zu versuchen, zu sehen nämlich, ob Aldehyd sich seiner beiden Atome Sauerstoff berauben und sie durch Chlor ersetzen liefse. Zu dem Ende versuchte ich die Einwirkung von Aldehyd, welches aus krystallisirtem Aldehydammoniak mit Schwefelsäure durch Destillation im Wasserbade dargestellt worden war, auf Sn Cl^2 , in der Meinung, daß sich SnO^2 und $\text{C}^4\text{H}^4\text{Cl}^2$ bilden möchte. Die Einwirkung beider ist heftig, es entsteht aber SnCl und kein SnO^2 , weshalb ich, wenig Hoffnung auf diesen Versuch setzend, mich statt Zinnchlorids des Phosphorsuperchlorids bediente. Beim Zugießen des Aldehyds zu dem in einer Retorte befindlichen Phosphorsuperchlorid trat Wärmeentwicklung ein unter Bildung von wenig Salzsäuregas, welches in so geringer Menge auftrat, daß es nur von Spuren Wassers, welches dem Aldehyd beigemischt war, herühren konnte. Die Retorte wurde durch kaltes Wasser kühl gehalten und so lange Aldehyd in kleinen Portionen zugesetzt, als noch ein Ueberschuß von Phosphorsuperchlorid vorhanden war. Beim Erwärmen löste sich alles zu einer homogenen Flüssigkeit auf, welche nun destillirt wurde. In der Retorte trat allmählig Schwärzung und Abscheidung einer kohligen Masse ein. Als das Thermometer bis 100° gestiegen war, wurde die Vorlage gewechselt. Das jetzt Uebergehende gab sich beim Vermischen mit Wasser als Phosphoroxychlorid zu erkennen. Das erstere Destillat hingegen mit Wasser vermischt liefs einen öligen Körper fallen, welcher durch Waschen mit Wasser von dem anhängenden Phosphoroxychlorid befreit wurde. Nachdem derselbe mit Chlorcalcium entwässert worden war, wurde er von Neuem destillirt. Fast Alles ging bei dem constanten Siedepunkt von 60° über (zwischen 59° und 61°), nur ein geringer Theil von höherem Siedepunkt blieb in der Retorte. Das bei 60° über-

gegangene Destillat stellt eine wasserhelle Flüssigkeit dar, die einen süßlich ätherischen Geruch und Geschmack besitzt, dem des Chloroforms täuschend ähnlich und ein spec. Gewicht bei $4^{\circ},33 = 1,189$.

Eine Chlorbestimmung ergab genau den Chlorgehalt des Elaylchlorürs. Es wurden dazu verwandt: 0,450 Grm. Diese über glühenden reinen Kalk geleitet, wobei nur etwas Geruch nach naphthalinartigen Producten auftrat, lieferten: 1,302 Grm. $\text{AgCl} = 0,322 \text{ Cl}$.

0,539 Substanz mit Kupferoxyd verbrannt, wobei eine Spirale metallischen Kupfers im vordern Theil der Röhre lag, lieferten: 0,2170 Grm. Wasser und 0,4825 Grm. Kohlensäure.

Aus diesen Resultaten berechnet sich folgende Formel:

	berechnet	gefunden
C^4	24,24	— 24,44
H^4	4,04	— 4,47
Cl^2	71,71	71,55 —
	<hr/> 99,99	

Dieser Körper ist also mit dem Elaylchlorür isomer, unterscheidet sich aber von letzterem durch seinen um 22° niedrigeren Siedepunkt, sowie durch sein geringeres spec. Gewicht und sein Verhalten zu alkoholischer Kalilösung, wodurch er in der Kälte fast gar nicht zersetzt wird, beim Erwärmen unter Abscheidung von Chlorkalium ebenfalls nur schwierig, denn selbst nach längerem Kochen war der Geruch der Verbindung noch wahrnehmbar. In ein Rohr mit alkoholischer Kalilösung eingeschmolzen und längere Zeit im Wasserbade erhitzt, lieferte er Chlorkalium und eine flüchtige Chlorverbindung, welche bei der Wärme der Hand daraus entwich und mit heller, grünesäumter Flamme brannte. Er muß vielleicht mit dem

Oenanthylchlorür $\text{C}^{14}\text{H}^{14}\text{Cl}^2$ und dem

Chlorür des Valeraldehyds $\text{C}^{10}\text{H}^{10}\text{Cl}^2$

in eine Reihe gebracht werden, und würde in der Benzoë-säurereihe ein entsprechendes Glied im Chlorbenzol $C^{14}H^6Cl^2$ haben.

Danach ist es sehr wahrscheinlich, daß er der wahre Chloräther des Glycols ist, für welchen Wurtz*) das Elaylchlorür ansieht.

Da nun der Sauerstoff des Aldehyds ein anderes spec. Volum hat, als der der Alkohole, so muß er nothwendig in einer andern Verbindung im Aldehyd enthalten sein, als im Alkohol. In letzterem aber ist er sehr wahrscheinlich mit Wasserstoff verbunden, er muß deshalb im Aldehyd also sehr wahrscheinlich mit Kohlenstoff verbunden sein, und zwar wäre dann die rationelle Formel des Aldehyds: C^2H^4 , C^2O^2 , d. h. eine Verbindung von Sumpfgas mit Kohlenoxyd.

Demnach wäre die rationelle Formel der oben dargestellten Chlorverbindung: C^2H^4 , C^2Cl^2 d. h. sie wäre eine Verbindung von Sumpfgas mit Einfach-Chlorkohlenstoff. Das Elaylchlorür aber müßte betrachtet werden,

als der Chloralkohol des Kohlenwasserstoffs C^4H^2 (Vinyl).

Gewöhnlicher Alkohol	Vinylalkohol	Elaylchlorür
C^4H^4 , HO	C^4H^2 , HO	C^4H^2 , HCl
HO	HO	HCl

Das sogenannte Chlorelayl, welches durch alkoholische Kalilösung aus dem Elaylchlorür entsteht, würde als Chlorwasserstoff-Vinyl C^4H^2 , HCl dem Chlorwasserstoff-Elayl C^4H^4 , HCl (Chloräthyl) analog betrachtet werden müssen.

Man wäre danach nicht zu der Annahme genöthigt, das Elayl sei ein zweibasisches Radical, welches doch gar nicht mit

*) Compt. rend. XLV, 228; diese Annalen CIV, 174.

der Bildungsweise von Bromäthyl aus demselben, durch einfaches Behandeln mit Bromwasserstoff, wie mit der Darstellung des Alkohols aus demselben, welches beides die schönen Versuche Berthelot's uns gelehrt haben, zu reimen wäre. Wollte man aber seine Zuflucht zu 2 isomeren Elaylen nehmen, die in einander übergehen könnten, würde man nur Hypothese auf Hypothese bauen, ohne den innern Zusammenhang, der durch die einfachen Beziehungen so schön dargelegt wird, einzusehen.

Aus der obigen Betrachtungsweise des Aldehyds würden sich leicht die zweibasischen Alkohole ableiten lassen. Die Gruppe C^2H^4 , C^2O^2 würde hier die Stelle des mit einem Atom Wasser verbundenen Elayls (Aether) im gewöhnlichen Alkohol vertreten:

und die Bibasicität nothwendig aus der zweibasischen Natur von (C^2H^4, C^2O^2) folgen:

$$\begin{array}{rcccl}
 C^2H^4 & = & 1\text{-basisch} & ; & C^2O^2 & = & 2\text{-basisch} & & \text{folglich} \\
 1 & & + & & 2 & (-1) & = & 2.
 \end{array}$$

Es ist bis jetzt nicht gelungen, den Aether des Glycolalkohols, falls man einen andern Körper als das Aldehyd darunter versteht, darzustellen; beim Benzolalkohol

trat an dessen Stelle immer nur Bittermandelöl auf. Deshalb scheint es auch ferner wahrscheinlich, daß die Aldehyde selbst die Aether der zweibasischen Alkohole sind, so wie sich von selbst aus der zweibasischen Natur dieser Alkohole ergibt, daß die beiden Atome Wasser, welche sie enthalten, dieselbe Rolle spielen, wie das eine Atom im gewöhnlichen Alkohol.

Diese Betrachtungsweise der Verbindungen wird vielleicht, da sie mit den gegenwärtigen Anschauungen nicht übereinstimmt, etwas auffallend erscheinen, zumal ich sie nicht im nöthigen Zusammenhang hier vortragen kann, sondern nur als Bruchstück späterer Mittheilungen voraus citirt habe; sie wird aber schon bei näherer Betrachtung wohl etwas ihres, wie mir dünkt, rationellen Charakters verrathen, und fließt aus dem allgemeinen Princip, zu welchem die chemische Wissenschaft nöthigt, *alle Verbindungen in binäre aufzulösen*, weil *dann erst* für den forschenden Geist ein Ruhepunkt erreicht ist, von dem aus er weiter in die noch völlig geheimen Verhältnisse der *Isomerieen* und *Allotropieen* vordringen kann.

Zum Schluß dieser Mittheilung knüpfe ich nochmals an die obenerwähnte von Kopp *) entdeckte Thatsache an, daß der Sauerstoff zweierlei spec. Volume besitzt. Betrachtet man alle die sauerstoffhaltigen Verbindungen, für welche genannter Forscher das spec. Volum bestimmt hat, so findet man, daß es in der That sehr wahrscheinlich ist, der Sauerstoff besitze, je nachdem er mit Wasserstoff in diesen Verbindungen verbunden ist, das spec. Volum 3,9 (außerhalb des Radicals), oder je nachdem er mit Kohlenstoff verbunden ist das von 6,1 (im Radical).

Im Wasser, den Alkoholen und den einfachen Aethern ist er mit Wasserstoff zu HO verbunden, hat deshalb das spec. Volum 3,9; in den Aldehyden ist er mit Kohlenstoff zu C²O² verbunden und hat das spec. Volum 6,1; in den Säuren ist er theilweise mit Wasserstoff, theilweise mit Kohlenstoff verbunden. In den fetten Säuren sind 2 At. Sauerstoff mit 2 At. Wasserstoff zu 2 HO und 2 At. Sauerstoff mit 2 At. Kohlenstoff zu C²O² verbunden.

*) Diese Annal. XCVI, 165.

Die Formeln sind:

.

Bei der Benzoësäure findet das nämliche Verhältniß statt:

Ebenso bei den Aethern der fetten Säuren:

.

Bei den wasserfreien fetten Säuren (Anhydriden) verhält sich der mit Wasserstoff verbundene Sauerstoff zu dem mit Kohlenstoff verbundenen wie 1: 2:

Für alle diese Verbindungen berechnet sich das spec. Volum gleich, mag man dem eben Angeführten beipflichten, oder der Ansicht huldigen, nach welcher der Sauerstoff im Radical von dem auferhalb desselben zu trennen und beiden verschiedenes spec. Vol. zuzuschreiben ist. Anders wird es bei den kohlen-sauren und oxalsaur-en Aethern; hier findet eine Differenz in den Formeln statt. Für die verschiedenen Formeln berechnet ist das spec. Volum folgendermaßen:

	ber. spec. Vol.		ber. sp. Vol.	beob. sp. Vol.
I. $\left. \begin{array}{l} \text{C}^4\text{H}^5 \\ \text{C}^2\text{O}^2 \\ \text{C}^4\text{H}^5 \end{array} \right\} \text{O}^2$	137,8	$\left. \begin{array}{l} \text{C}^4\text{H}^4, \text{HO} \\ \text{C}^4\text{H}^4, \text{HO} \end{array} \right\} \text{C}^2\text{O}^4$	142,2	139
II. $\left. \begin{array}{l} \text{C}^2\text{H}^3 \\ \text{C}^4\text{O}^4 \\ \text{C}^2\text{H}^3 \end{array} \right\} \text{O}^2$	117,0	$\left. \begin{array}{l} \text{C}^2\text{H}^2, \text{HO} \\ \text{C}^2\text{H}^2, \text{HO} \end{array} \right\} \text{C}^4\text{O}^6$	121,4	116,3
III. $\left. \begin{array}{l} \text{C}^4\text{H}^5 \\ \text{C}^4\text{O}^4 \\ \text{C}^4\text{H}^5 \end{array} \right\} \text{O}^2$	161,0	$\left. \begin{array}{l} \text{C}^4\text{H}^4, \text{HO} \\ \text{C}^4\text{H}^4, \text{HO} \end{array} \right\} \text{C}^4\text{O}^6$	165,4	167

Die Differenz im spec. Volum der Verbindungen für die verschieden betrachteten Sauerstoffatome beträgt nur 4,4, sie ist also so gering, daß sie innerhalb der Fehlergrenzen, welche sich bei Vergleichung beobachteter und berechneter spec. Volumina herausstellen, selbst liegt, kann daher hierbei nicht maßgebend sein. Bei I. und II. ist die Berechnung nach den andern Formeln übereinstimmender mit der Beobachtung, dagegen bei III. ergibt die Berechnung nach dem oben aufgestellten Satz ein bei weitem besseres Resultat. Mit Hülfe der Sauerstoffverbindungen wird sich über diese Differenz der Ansichten wohl wenig entscheiden lassen, vielleicht eher schon mit Hülfe der Schwefelverbindungen, wo die Differenz der spec. Volumina der beiden verschiedenen Atome Schwefel schon, wie Kopp *) vermuthet, = 3 ist, und von wo aus man durch Analogie von der Constitution des Schwefelkohlenstoffs auf die der Kohlensäure schließen kann.

Göttingen, den 7. Januar 1858.

*) Diese Annalen XCVI, 309.