Ueber die Umwandlung organischer Säuren in die entsprechenden Aldehyde;

von R. Piria.

(Aus einem Schreiben vom 22. August 1855*).

Herr Cannizzaro hat eine Entdeckung gemacht, welche mir von hoher wissenschaftlicher Bedeutung zu sein scheint. Er hat gefunden **), daß das einfach-gechlorte Toluol mit dem Chlorbenzyl identisch ist, und daß man durch Zersetzung des gechlorten Toluols mittelst Kali den Benzylalkohol erhält. Das gechlorte Toluol giebt bei Destillation mit Cyankalium Cyanbenzyl, und dieses bei der Zersetzung durch Kali Ammoniak und Toluylsäure oder wenigstens eine Säure von der Zusammensetzung der letzteren. Toluol $C_{14}H_8$ giebt also mit Chlor $C_{14}H_7Cl$, letztere Verbindung läßt sich zu Cyanbenzyl $C_{14}H_7(C_2N)$ umwandeln, und dieses mittelst Kali zu Toluylsäure $C_{16}H_8O_4$. Es ist dies der erste Fall, wo man von einem Kohlenwasserstoff ausgehend bis zu einer Säure aufsteigt, und diese Thatsache scheint mir ein lebhaftes Licht auf die Constitution dieser Körper zu werfen.

*) Am 18. August des vorigen Jahres trat ich eine Reise nach England an und fand den Brief des Hrn. Piria erst nach meiner Zurückkunft vor; da zwischen der Absendung und dem Empfang ein Zeitraum von $2\frac{1}{2}$ Monaten lag, so wurde der Brief in den Annalen nicht abgedruckt in der Voraussetzung, daß inzwischen die Notiz in andere Journale übergegangen sei; ich bedauere dies jetzt um so mehr, da die sofortige Aufnahme desselben die wohlbegründeten Prioritätsansprüche, welche Herr Piria in dem Septemberheft der Annales de chim. et de phys. p. 115 erhoben hat, auf die Entdeckung einer allgemeinen Methode zur Ueberführung der Säuren in ihre entsprechenden Aldehyde unzweifelhaft gesichert haben würde.

J. v. Liebig.

**) Vergl. diese Annalen XCVI, 246.

D. R.

Von demselben Gesichtspunkt ausgehend hatte ich gesucht, die Säuren aus dieser Kategorie an die Aldehyde und die Acetone anzuknüpfen, und es ist mir gelungen die Benzoësäure in Bittermandelöl, die Zimmtsäure in Cinnamylwasserstoff, die Anissäure in Anisylwasserstoff umzuwandeln. Der Versuch gelingt sehr gut, indem man benzoësauren oder zimmtsauen Kalk mit ameisensaurem Kalk destillirt, und das Destillat mit einer Lösung von saurem schwefligsaurem Natron schüttelt, welches mit dem Aldehyd eine krystallinische Verbindung bildet. Diese Resultate knüpfen sich unzweifelhaft an die von Williamson bezüglich der s. g. gemischten Acetone erhaltenen, aber ich ziehe aus ihnen eine andere Schlussfolgerung auf die Constitution dieser Körper, und es scheint mir, daß man zu Mitscherlich's Ansichten zurückkehren oder sich mindestens ihnen wieder nähern muß: nämlich der Kohlensäure in den natürlichen Verbindungen dieselbe Rolle zuzugestehen, welche die Schwefelsäure und die Salpetersäure bei der Bildung künstlich dargestellter gepaarter Verbindungen spielen. Man würde haben:

C_2O_4 Kohlensäure (zweibasisch)

$C_2O_3(C_{12}H_5) + HO$ Benzoësäure (einbasisch)

$C_4O_2(C_{12}H_5)_2$ das Aceton (neutral)

$C_2O_2(H)(C_{12}H_5)$ Benzoylwasserstoff (neutral).

Es versteht sich, daß dieselbe Betrachtungsweise auf die Säuren $C_nH_nO_4$ und ihre Aldehyde und Acetone anzuwenden wäre. In der letzteren Klasse von Verbindungen wäre, die Kohlensäure mit den homologen Kohlenwasserstoffen C_2H_4 , C_4H_6 , C_6H_8 u. s. w. gepaart. Das erste Glied dieser Reihe, H_2 , gäbe durch Paarung mit der Kohlensäure die Ameisensäure, und hieraus würde sich erklären, weshalb bei der Destillation eines Gemenges von ameisensaurem und benzoësaurem Kalk ein Product entsteht, welches die Kohlensäure gleichzeitig mit H_2 aus der Ameisensäure und mit $C_{12}H_6$ aus

der Benzoësäure gepaart enthält, wobei jeder dieser Körper 1 Aeq. Wasserstoff verloren hat um mit Sauerstoff aus der Kohlensäure Wasser zu bilden.

Ueber einen bedeutenden Eisen- und Mangangehalt der Asche einer Wasserpflanze;

von E. v. Gorup-Besanez.

(Briefliche Mittheilung.)

Während eines Besuches in Nürnberg und Erlangen ersuchte mich mein Freund Prof. Sendtner, die Asche einer von ihm selbst gesammelten, in unserer Gegend in Teichen vorkommenden Wasserpflanze : *Trapa natans* (O. Haloragae), in meinem Laboratorium analysiren zu lassen.

Eine vorläufige qualitative und quantitative Analyse, durch Hrn. Cand. pharm. H. Rofshirt ausgeführt, ergab bezüglich des Eisen- und Mangangehalts und der Vertheilung der Aschenbestandtheile in den über und unter dem Wasserspiegel liegenden Organen so merkwürdige Resultate, daß ich um so mehr Anstand nehmen mußte, dieselben ohne Weiteres zu veröffentlichen, als Herr Rofshirt durch seinen Abgang von der Universität verhindert wurde, die Analyse zu wiederholen. Eine kleine Menge Asche von den unter dem Wasserspiegel liegenden Organen war nach der Ausführung der Analyse noch übrig. Ich benutzte sie, um eine Controlanalyse der wichtigeren Bestandtheile auszuführen. Dieselbe, in diesen Tagen beendet, bestätigte die ersten Resultate vollständig.

Diese Asche ist ganz dunkelbraun gefärbt und enthält außer den gewöhnlichen Bestandtheilen der Pflanzenaschen so