sich mit keiner anderen Säure als mit Fluorwasserstoffsäure ; 3) das Fluorkalium und das Fluornatrium haben eine solche Tendenz, zu sauren Fluorverbindungen zu werden, daß sie die Hälfte des in ihnen enthaltenen Metalls mit der größten Leichtigkeit selbst an die schwächsten Säuren abgeben ; 4) die organischen Fluorverbindungen nähern sich den entsprechenden Chlorverbindungen mehr, als dieß für die unorganischen Fluor- und Chlorverbindungen der Fall ist ; 5) die Formeln der einfachen Fluorüre und die der Doppel-fluorüre sind nicht vergleichbar, sofern die ersteren einem Molecul entsprechen, welches im Gaszustand 2 Vol. erfüllt, die letzteren aber einem Molecul einer festen oder flüssigen Verbindung, welche Wasser oder Alkohol als näheren Bestandtheil enthält ; 6) die Fluorwasserstoffsäure zeigt dieselbe Eigenthümlichkeit wie das Wasser, sofern sich beide vorzugsweise mit unorganischen fixen Salzen zur Bildung eines festen oder flüssigen Moleculs vereinigen und keine Tendenz haben, sich mit organischen flüchtigen Verbindungen zu vereinigen ; alle Verbindungen, welche Krystallisationswasser oder Fluorwasserstoffsäure enthalten, zersetzen sich beim Erhitzen.

Ueber die directe Bildung des Acetals aus Aldehyd und Alkohol ;

von Prof. *A. Geuther.*

Unter den nächsten Oxydationsproducten des Alkohols erscheint aufser Aldehyd und Essigsäure noch ein Körper, welcher nicht wie die beiden ersten einem einfachen Oxy-

dationsproceß seine Entstehung verdankt, das *Acetal*. Dasselbe steht, wie die Untersuchungen von Wurtz und Frapoli *) gezeigt haben, zu dem Aldehyd in naher Beziehung und kann aus zwei Derivaten des letzteren, dem Aldehydbromid $\text{CH}^4 \cdot \text{CBr}^2$ und der Verbindung des Aldehyds mit salzsaurem Aethylen $\text{CH}^4 \cdot \text{CO}^2 \cdot \text{C}^2\text{H}^4 \cdot \text{HCl}$ durch Alkoholnatron gebildet werden. Wenn nun diese Versuche, in Verbindung mit den Zersetzungsproducten, die das Acetal liefert, außer Zweifel setzen, daß es eine Verbindung des Aldehyds mit Aether ist von der rationellen Formel: $\text{CH}^4 \cdot \text{CO}^2 \cdot \begin{Bmatrix} \text{C}^2\text{H}^4 \cdot \text{HO} \\ \text{C}^2\text{H}^4 \cdot \text{HO} \end{Bmatrix}$, so geben sie doch keinen Aufschluß darüber, wie dessen Bildung bei der Oxydation des Alkohols vor sich geht.

Die im Folgenden beschriebenen Versuche, welche diesen Punkt genügend aufhellen, wurden unmittelbar veranlaßt durch die Untersuchung einer Flüssigkeit, die ich der Güte des Hrn. Dr. C. Schrader verdankte, und welche bei der langsamen Destillation von Rohspiritus erhalten wurde, nachdem derselbe zur Entfuselung durch Kohle filtrirt worden war. Nur wenn sehr große Mengen Spiritus (1000 preufs. Quart) auf einmal in sogenannten Colonnenapparaten destillirt werden, erscheint sie als selbstständiges Glied zwischen dem Alkohol und dem Fuselöl; ihre Menge beträgt dann etwa $\frac{1}{2}$ preufs. Quart. Hr. Alsberg, welcher dieselbe einer Untersuchung unterwarf, fand sie bestehend aus wässerigem Weingeist, Essigsäure, Essigäther, Aldehyd und Acetal **).

*) Diese Annalen CVIII, 223.

**) Zur Untersuchung wurde die etwas bräunliche Flüssigkeit erst aus dem Wasserbade destillirt, wobei nur ein geringer brauner saurer Rückstand (wässrige Essigsäure und Aldehydharz) blieb, das Destillat wiederholt mit concentrirter Kochsalzlösung geschüttelt und die sich abscheidende oben auf schwimmende Flüssigkeit entwässert der fractionirten Destillation unterworfen. Sie

Das Aldehyd, welches sich durch den erstickenden Geruch sogleich bemerklich machte, war in so beträchtlicher Menge darin enthalten, dafs aus $\frac{1}{2}$ preufs. Quart der Flüssigkeit circa 65 Grm. Aldehyd-Ammoniak gewonnen werden konnten. Der Ort, wo diese Oxydationsproducte entstanden sind, war hier offenbar das Kohlenfilter.

Nimmt man an, dafs bei diesen Entstehungsarten des Acetals die Bildung von Aldehyd und Essigsäure vorausgehen, so kann jenes aus diesem auf dreierlei Weise erzeugt worden sein: 1) durch die Einwirkung des Aldehyds auf Alkohol allein unter Wasserabscheidung; 2) durch die Einwirkung des Aldehyds auf Alkohol unter gleichzeitiger Mitwirkung von Essigsäure; und 3) durch die Einwirkung von Aldehyd auf Essigäther. Um diess zu entscheiden, habe ich die im Folgenden beschriebenen Versuche in Gemeinschaft mit Hrn. Alsberg angestellt.

1. *Aldehyd und Alkohol.* — Es wurden etwa 4 Grm. wasserfreier Aldehyd unmittelbar nach seiner Darstellung mit dem Dreifachen seines Volums absoluten Alkohols in einem Glasrohr gemischt und darin sogleich eingeschmolzen. Nach kurzer Zeit trat Erwärmung der Flüssigkeit ein. Das Rohr

begann bei etwa 70° zu sieden und war, als das Thermometer 110° zeigte, völlig übergegangen. Das nach wiederholter Fractionirung bei 70 bis 72° Uebergegangene war, wie sowol die Analyse, als der Geruch, als das Verhalten zu concentrirter Natronlauge zeigte, fast reiner *Essigäther*, das bei 100 bis 104° Ueberdestillirte fast reines *Acetal*. Die zum Waschen benutzte Kochsalzlösung wurde ebenfalls der Destillation unterworfen und so lange fortgefahren, bis die übergelassenen Dämpfe den Siedepunkt des Alkohols zeigten. Die reichliche Menge der so erhaltenen Flüssigkeit wurde zum zweiten Male abermals so weit übergezogen, diess Destillat mit dem doppelten Volum Aether vermischt und trockenes Ammoniakgas eingeleitet. Dabei schieden sich Krystalle in grosser Menge aus, welche die Form, die Zusammensetzung und die Eigenschaften des *Aldehyd-Ammoniaks* zeigten.

wurde in einem Wasserbade 18 Stunden lang erhitzt, dann geöffnet und sein Inhalt, welcher noch Aldehydgeruch besaß, mit concentrirter Chlorcalciumlösung durchgeschüttelt. Das anfangs klar gebliebene Gemische trübte sich bald und schied eine circa 3 Grm. betragende Menge einer Flüssigkeit ab, die den Siedepunkt des Acetals zeigte.

2. *Aldehyd, Alkohol und Essigsäure.* — Vermischt man Aldehyd, wie er durch Destillation von Aldehyd-Ammoniak mit Schwefelsäure aus dem Wasserbade erhalten wird, unmittelbar mit dem dreifachen Volum gewöhnlichen Alkohols und etwa $\frac{1}{2}$ Volum Eisessig, so tritt nach kurzer Zeit ziemlich beträchtliche Erwärmung der Flüssigkeit ein. Ein solches Gemisch wurde in verschlossenen Röhren zum Theil bei gewöhnlicher Temperatur 8 Tage aufbewahrt, zum Theil im Wasserbade während 12 Stunden erhitzt (wobei geringe Bräunung eintrat). Nach dem Oeffnen der Röhren wurde in beiden Fällen auf folgende Weise reines Acetal abgeschieden. Die Flüssigkeit wurde wiederholt mit concentrirter Chlorcalciumlösung geschüttelt, die obenaufschwimmende Schichte getrennt und mit concentrirter Natronlauge im Ueberschuß im verschlossenen Rohr mehrere Stunden unter häufigem Durchschütteln auf 100° erhitzt, wobei gewöhnlich stärkere Bräunung eintrat, und so vom beigemischten Essigäther befreit, hierauf von der Natronlauge getrennt, mit Chlorcalciumlösung geschüttelt, entwässert und destillirt. Die größte Menge zeigte den Siedepunkt des Acetals und gab bei der Analyse folgende Zahlen :

0,188 Grm. Substanz lieferten 0,2044 Grm. Wasser und 0,416 Grm. Kohlensäure, was 12,0 pC. Wasserstoff und 60,4 pC. Kohlenstoff entspricht. Das Acetal verlangt : 11,8 pC. Wasserstoff und 61,0 pC. Kohlenstoff.

3. *Aldehyd und Essigäther.* — Wasserfreier Aldehyd wurde mit seinem dreifachen Volum völlig reinen, über

Natrium rectificirten Essigäther in ein Rohr eingeschlossen. Es trat keine Erwärmung ein. Nach dem 15stündigen Erhitzen im Wasserbade wurde der Inhalt des Rohrs auf gleiche Weise wie im vorigen Falle behandelt; es konnte *kein* Acetal abgeschieden werden.

In geringer Menge erzeugte sich dasselbe als ein Gemisch von Aldehyd, Essigäther und Alkohol angewandt wurde, hierbei ist es jedoch wahrscheinlich, daß es seine Entstehung dem Aldehyd und Alkohol allein verdankt. Aldehyd, Essigäther und Wasser in der Kälte stehen gelassen lieferten ebenfalls kein Acetal.

Die ergiebigste Ausbeute an Acetal, etwa das gleiche Volumen vom angewandten Aldehyd, wurde im zweiten Falle erhalten, allein ein beträchtlicher Theil des Aldehyds blieb doch noch unverbunden, weshalb versucht wurde, ob nicht die Gegenwart einer anderen Säure an Stelle der Essigsäure, wie Salzsäure oder Schwefelsäure, die vollständige Ueberführung des Aldehyds in Acetal bewirke.

Vermischt man das kalte Gemisch von 1 Vol. concentrirter Schwefelsäure und 6 Vol. Alkohol mit 2 Vol. Aldehyd, so tritt sogleich so starke Erwärmung ein, daß man genöthigt ist, um das Sieden des Aldehyds zu vermeiden, gut abzukühlen. Nach dem Durchschütteln ist der Geruch des Aldehyds fast vollständig verschwunden und der des Acetals vorhanden. Genau so verhält sich ein Gemisch von 1 Vol. concentrirter Salzsäure, 4 Vol. Alkohol und 1 Vol. Aldehyd. Nach Verlauf von zwei Stunden wurden die Flüssigkeiten je mit Natronlauge im Ueberschuß versetzt und destillirt. Durch Schütteln des Destillats mit Chlorcalciumlösung schied sich in beiden Fällen eine verhältnißmäßig nur geringe Menge einer nach dem Entwässern den Siedepunkt und Geruch des Acetals zeigenden Flüssigkeit ab. Die Behandlung der Gemische bei 100° liefert nur Aldehyd-

harz neben unverbundenem Aldehyd ohne Acetal. Es ist also nicht vortheilhaft, zur Darstellung des Acetals sich dieser beiden letzten Säuren statt der Essigsäure zu bedienen.

Zu den merkwürdigsten Bildungsweisen des Acetals gehört gewifs die aus Aldehyd und Alkohol allein, wobei ersterer aus letzterem ebenso Wasser abscheidet, wie diefs starke Säuren thun. Wollte man diese Wirkung des Aldehyds einem Gehalt an Essigsäure zuschreiben, so bleibt es nicht minder merkwürdig, da derselbe nur sehr gering sein konnte, indem unmittelbar nach seiner Destillation der Aldehyd verbraucht wurde.

Nach dieser einfachen Methode wird es wahrscheinlich leicht gelingen, die Aether der verschiedenen anderen Alkohole mit dem Aldehyd und seinen Analogen zu vereinigen. Hr. Alsberg ist mit der Ausführung dieser Untersuchung beschäftigt.

Laboratorium zu Göttingen, den 1. December 1862.

Ueber die bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf ameisensaures Blei in der Hitze sich bildende Schwefelverbindung;

von *W. J. Hurst* *).

Limpricht **) veröffentlichte 1856 einige Analysen eines krystallinischen Körpers, welcher sich zugleich mit Ameisensäure bei der Einwirkung eines Stromes von Schwefelwasserstoffgas auf ameisensaures Blei, das auf 200 bis 300° C.

*) Journal of the Chemical Society XV, 278.

**) Diese Annalen XCVII, 361.