

Werth sein. Da nämlich diese Hefe reiner ist und weniger klebrige zur Zersetzung geneigte Stoffe enthält, so ist anzunehmen

1. dass diese Hefe selbst weniger zur Zersetzung geneigt und daher leichter aufzubewahren und zu erhalten sein wird,

2. dass die Analyse dieser Hefe einen geringeren Stickstoff-Gehalt und demnach eine Zusammensetzung ergeben wird, die sich mehr derjenigen der Pflanzen nähert.

Ich behalte mir vor über diesen Gegenstand weitere Untersuchungen anzustellen. Ausser den angeführten Versuchen habe ich noch mehrere andere, die Hefe betreffende Untersuchungen angestellt, die ich später veröffentlichen werde.

LXVIII.

Ueber die Einwirkung des Natriums auf Valeraldehyd.

Von

A. Borodin.

(A. d. Bullet. de St. Pétersbourg t. VII.)

Es giebt einzelne Punkte in dem chemischen Verhalten der Aldehyde, die noch sehr wenig studirt worden sind. So ist das Verhalten der Aldehyde zu den Metallen noch vollkommen unklar. Man behauptete gewöhnlich, dass die Aldehyde, den Alkoholen analog, Metallderivate, durch Austausch eines Theils von Wasserstoff gegen Metall, geben können. Die Thatfachen, welche der obigen Anschauungsweise als Basis dienen sollen, sind aber keineswegs genügend. Auch sind die Angaben über einzelne Aldehyde in dieser Hinsicht durchaus nicht übereinstimmend.

Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit war, zu dem Studium der Aldehyde in dieser Richtung beizutragen.

Zu meinen ersten Versuchen habe ich das Verhalten des Natriums zum Valeraldehyd gewählt, da namentlich dieser Gegenstand als Ausgangspunkt für einige Arbeiten diente, welche auf der Annahme eines Natriumvaleraldehyds gegründet sind.

Meine erste Sorge war, durch die Einwirkung des Natriums auf Valeraldehyd ein Product von constantem Natriumgehalt zu bekommen. Es ist mir aber nicht gelungen.

Das Aldehyd, welches ich zu meinen Versuchen gebraucht habe, war von zweierlei Ursprung: das eine war aus dem, von Trommsdorff in Erfurt bezogenen, schwefligsauren Valeryl-Natrium durch Zersetzen mit Sodalösung bereitet, das andere aus chemisch reinem Amylalkohol von mir selbst dargestellt. Ich bin dabei im Wesentlichen der von Parkinson vorgeschlagenen Methode (S. Ann. d. Ch. u. Pharm. XC, 114) gefolgt, nur habe ich das Waschen des rohen Products mit Kalilösung unterlassen, und die ölige Schicht ohne Weiteres mit einer concentrirten Lösung von doppelt schwefligsaurem Natron behandelt. Ich habe für jede Operation 100 Grm. Amylalkohol, 157 Grm. concentrirter Schwefelsäure, zu der ich dann ein gleiches Volum Wasser zusetzte, und 111 Grm. doppelt chromsaures Kali, in 1200 Grm. Wasser gelöst, genommen. Bei Anwendung dieser Quantitäten und beim Gebrauche von reinem Amylalkohol statt Fuselöls, hat man sich nicht vor einer starken Reaction zu fürchten und das Gemisch von Alkohol und Schwefelsäure kann alles auf einmal zum chromsauren Salze zugegossen werden. Das gewonnene Aldehyd macht etwa $\frac{1}{8}$ — $\frac{1}{6}$ von dem Gewichte des Alkohols aus.

Wird Natrium in kleinen Portionen in Valeraldehyd bei gewöhnlicher Temperatur eingetragen, so bewirkt das erste Stückchen eine lebhafte Reaction. Das Gemisch erhitzt sich bis zum Sieden, wenn man nicht für gute Abkühlung sorgt; es entweicht Wasserstoffgas, und das Metall löst sich vollkommen auf. Die Flüssigkeit erhält dabei einen ganz anderen Geruch. Bei weiterem Zusatz von Natrium hat man sich nicht mehr solch einer starken Reaction

zu fürchten, die letztere verläuft ruhig, es wird unter fortwährender Wasserstoffgasentwicklung Natrium aufgelöst, bis endlich die Einwirkung aufhört, indem das Metall mit einer Schicht des gallertartigen Products umhüllt wird. Erwärmt man das Gemisch, so löst sich die gallertartige Hülle auf, und die Einwirkung findet von Neuem statt; sie wird aber stets schwächer und schwächer, und die Masse wird immer dickflüssiger. Will man so viel wie möglich Natrium in Lösung bringen, so muss die Temperatur des Gemisches bis auf 140° — 150° getrieben werden; die Masse nimmt dabei stets eine gelbliche Farbe an. Die Quantität des Metalls, die man auf diese Art lösen kann, beträgt ungefähr $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{8}$ von dem Gewichte des angewandten Aldehyd. Das Gemisch erstarrt beim Erkalten zu einer gelblichen, weichen, nicht krystallinen Masse.

Wendet man ein polymere Verbindungen enthaltendes Aldehyd an, so ist das Product mehr gallertartig; dabei verläuft die Reaction von vorn herein ruhig. Wird reines Aldehyd vorher mit einem gleichen Volum Benzol zusammengemischt, so ist das Product dem oben beschriebenen vollkommen ähnlich, nur findet hier die Einwirkung in der Kälte nicht mehr statt.

Sollte das Product der Reaction wirklich ein dem Natriumalkoholat analoges Natriumvaleraldehydat enthalten, so wäre zu erwarten, dass es, bei der Zersetzung mit Wasser, Aldehyd, oder wenigstens ein Polymer oder Isomer desselben geben würde. Das Product wird auch in der That durch Wasser zersetzt, aber unter den Zersetzungsproducten ist es mir keineswegs gelungen, einen Körper von der Zusammensetzung des Aldehyds aufzufinden; man bekommt dabei ganz andere Verbindungen, wie man weiter unten sehen wird.— Wird die erstarrte Masse, nach dem Entfernen von ungelöstem Natrium, mit wenig Wasser zusammengebracht, so löst sie sich zu einer klaren Lösung auf. Durch Zusatz von mehr Wasser wird das Gemisch milchig, und es scheidet sich bald eine gelbliche ölige Schicht ab, welche auf der wässrigen schwimmt.

Die wässrige Schicht reagirt stark alkalisch und riecht nach Amylalkohol; mit Kohlensäure gesättigt und mit et-

was Aether gewaschen (um den etwa gelösten Amylalkohol und andere Producte zu entfernen) hinterlässt sie beim Abdampfen eine weisse Salzmasse. Wird diese letztere wieder in Wasser gelöst und die Lösung mit Salzsäure versetzt, so entweicht viel kohlensaures Gas, und es scheidet sich an der Oberfläche eine ölige Schicht ab, die aus fast reiner Baldriansäure besteht. Sie besitzt alle Eigenschaften der letzteren, siedet grösstentheils zwischen 173° und 176° , hat denselben Geruch und giebt, mit kohlensaurem Baryt gesättigt, ein Barytsalz, welches dem baldriansauren vollkommen ähnlich ist.

1,111 Grm. von dem bei 150° getrockneten Barytsalze gaben 0,764 schwefels. Baryt, d. h. 0,4405 Ba.

	berechnet:	gefunden:
$\text{C}_5\text{H}_9\text{BaO}_2$	40,44 p.C.	40,45 p.C. Ba.

Das was über 176° siedet, ist ein Gemisch von Baldriansäure mit einer zwischen 200° — 220° siedenden, neutralen Flüssigkeit; diese letztere bildet sich aber in so geringer Menge, dass ich sie nicht weiter untersuchen konnte.

Die Baldriansäure macht etwa $\frac{1}{3}$ von dem Gewichte des Aldehyds aus. Das Mengenverhältniss der Säure ist viel zu gross, um der zufälligen Oxydation des Aldehyds an der Luft zugeschrieben werden zu können. Um jede Unbestimmtheit in dieser Hinsicht zu beseitigen, habe ich den Versuch in einem mit Wasserstoffgas angefüllten Apparate ausgeführt; das Gasleitungsrohr war in Quecksilber eingetaucht, und auf diese Weise von der Luft abgesperrt. Das Mengenverhältniss der sich bildenden Säure blieb aber stets dasselbe, weshalb die letztere auf Kosten des im Aldehyd enthaltenen Sauerstoffs sich bilden muss.

Die wässrige Schicht enthält also neben Aetznatron noch baldriansaures Natron.

Die ölige Flüssigkeit, welche sich beim Zersetzen des rohen natriumhaltigen Products durch Wasser ausscheidet, wird mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Sie ist leichter als Wasser, hat einen aromatischen und zugleich an Amylalkohol erinnernden Geruch, einen brennenden Geschmack und ist vollkommen neutral. Ihre

Farbe ist stets gelblich, sie destillirt fast ohne Rückstand und stellt im Wesentlichen ein Gemisch von drei Körpern vor. Diese letzteren können durch fractionirte Destillation von einander getrennt werden.

Diese ölige Flüssigkeit macht etwa $\frac{5}{8}$ von dem Gewichte des Aldehyds aus.

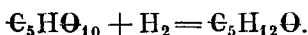
Der flüchtigste von den drei darin enthaltenen Körpern siedet bei 132° , und hat sowohl alle physikalischen Eigenschaften als auch die Zusammensetzung des Amylalkohols.

0,3455 Grm. dieses Körpers gaben: 0,425 Grm. Wasser und 0,853 CO_2 entsprechend 0,0472 Grm. Wasserstoff und 0,2326 Kohlenstoff.

Diese Resultate führen zu der Formel $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$

berechnet:	gefunden:
$\text{C}_5 = 68,18 \text{ p.C.}$	$67,33 \text{ p.C.}$
$\text{H}_{12} = 13,64 \text{ p.C.}$	$13,66 \text{ p.C.}$

Die Bildungsweise des Alkohols aus dem Aldehyd muss hier durch directe Addition von Wasserstoff erklärt werden:



Der zweite Körper, der in dem rohen Oele enthalten ist, stellt eine farblose, ölige Flüssigkeit vor. Er ist neutral, riecht aromatisch, angenehm, hat einen brennenden, aromatischen Geschmack und ist ohne Zersetzung destillirbar. Sein Siedepunkt liegt genau bei $203^{\circ},3$ (corrigirt) bei 764,2 Mm. Barometerstand. Sein spec. Gewicht bei 0° ist = 0,8569.

In Alkohol, Aether und ätherischen Oelen löst er sich in jedem Verhältnisse auf. In Wasser ist er fast unlöslich.

1) 0,3595 Grm. gaben 0,4715 Grm. Wasser und 1,0075 Kohlensäureanhydrid, folglich 0,0524 Grm. Wasserstoff und 0,2747 Grm. Kohlenstoff.

2) 0,316 Grm. gaben 0,410 Grm. Wasser und 0,879 Grm. Kohlensäureanhydrid, folglich 0,0455 Grm. Wasserstoff und 0,2397 Grm. Kohlenstoff.

3) 0,245 Grm. gaben 0,300 Grm. Wasser und 0,685 Grm. Kohlensäureanhydrid, folglich 0,0333 Grm. Wasserstoff und 0,1868 Grm. Kohlenstoff.

Diese Resultate entsprechen der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}$.

berechnet:	No. 1.	gefunden: No. 2.	No. 3.
$\text{C}_{10} = 75,94 \text{ p.C.}$	76,41 p.C.	75,85 p.C.	76,24 p.C.
$\text{H}_{22} = 13,92 \text{ p.C.}$	14,54 p.C.	14,39 p.C.	13,60 p.C.

Alle drei Analysen sind mit Producten von verschiedener Bereitung gemacht worden.

Der Körper hat also die Zusammensetzung des Amyl-äthers $(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{O}$, oder des Caprinalkohols. Dem chemischen Charakter nach gehört er aber unbedingt zu den einatomigen Alkoholen, wofür die unten folgenden Thatsachen sprechen.

Essigsäure wirkt auf den Körper $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}$ sehr leicht ein, wenn man beide Substanzen in zugeschmolzenen Röhren einer Temperatur von 150° — 170° aussetzt. Nach einigen Stunden ist die Reaction vollendet, der gelbliche Inhalt der Röhren scheidet durch Zusatz von Wasser ein Oel ab, welches mit Sodalösung und Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet werden muss. Es destillirt ohne Zersetzung, indem der grösste Theil davon bei 213° — 217° (nicht corrigirt) übergeht. Der wahre Siedepunkt der mittlern Portion liegt genau bei $219,5^\circ$ (corrigirt) bei 770 Mm. Barometerstand. Das Product stellt eine farblose, neutrale Flüssigkeit vor, leichter beweglich als der Körper $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}$, von einem aromatischen, pfefferartigen Geruch, unlöslich in Wasser, aber mit Alkohol, Aether und ätherischen Oelen in jedem Verhältnisse mischbar. Auf die Zunge gebracht, scheint sie Anfangs ganz geschmacklos zu sein, später aber fühlt man einen brennenden Geschmack, der immer stärker wird und einen sehr unangenehmen, balsamischen Nachgeschmack hinterlässt. Das specifische Gewicht ist (bei 0° bestimmt) $= 0,883$.

0,381 Grm. gaben 0,4050 Grm. Wasser und 1,0065 Grm. Kohlensäureanhydrid, folglich 0,0450 Grm. Wasserstoff und 0,2745 Grm. Kohlenstoff.

Dieses Resultat entspricht der Formel $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$:

berechnet:	gefunden:
$\text{C}_{12} = 72,00 \text{ p.C.}$	72,04 p.C.
$\text{H}_{24} = 12,00 \text{ p.C.}$	11,81 p.C.

Die Entstehung dieses Products könnte also durch die Gleichung $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 = \text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ausgedrückt werden. Man kann es also als den Essigsäureäther des Alkohols betrachten, wofür auch sein Verhalten zum Aetzkali spricht. Ich habe mich überzeugt, dass wässrige und noch besser weingeistige Kalilösung, mit dem Producte erhitzt, essigsäures Kali und den ursprünglichen Körper $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}$ giebt: $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2 + \text{KHO} = \text{C}_2\text{H}_3\text{KO}_2 + \text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}$.

Die Reaction der Bildung sowohl, als auch der Zersetzung, sind beide vollkommen rein und geben keine Nebenproducte.

Wird der Körper $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}$ mit Benzoësäure in zugeschmolzenen Röhren auf 160—170° erhitzt, das Product zuerst mit Sodalösung, dann mit Wasser gewaschen und, nach dem Trocknen über Chlorcalcium, destillirt, so erhält man ein Oel, welches den Benzoëäther von $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}$ vorstellen muss. Es ist neutral, leichter als Wasser, hat einen schwachen, etwas an benzoësaures Aethyl erinnernden Geruch, ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether und hat einen weit über 280° liegenden Siedepunkt. Wässrige oder weingeistige Kalilösung zersetzt es in der Wärme, indem der Körper $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}$ und benzoësaures Kali erzeugt wird. Auch hier sind die Reactionen vollkommen glatt und rein. Die für die Analyse bereitete Portion ging mir leider verloren. Ich muss noch erwähnen, dass ein ganz ähnliches Product erhalten wird, wenn man den Körper $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}$ mit Chlorbenzoyl zusammenbringt. Das Gemisch erwärmt sich in Folge der beginnenden Reaction, welche durch gelindes Erhitzen zu Ende gebracht werden muss, wobei Salzsäuregas ausgetrieben wird. Die Reaction verläuft ebenfalls rein.

Fünffach-Chlorphosphor wirkt auf den Körper $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}$ sehr leicht ein. Die erste Einwirkung ist äusserst lebhaft, später geht sie aber ruhig vor sich und bedarf zu ihrer Vollendung sogar künstlicher Wärme. Bei der Destillation geht zuerst Phosphoroxychlorid über, dann, etwa bei 175 bis 185° eine farblose, ölige, chlorhaltige und neutrale Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch, unlöslich in Wasser, auf welchem sie schwimmt. Bei der Reaction wird viel Salzsäuregas entwickelt. (Das obige Product könnte mög-

licherweise den Chlorwasserstoffsäureäther von $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}$ vorstellen).

Concentrirte Schwefelsäure löst den Körper $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}$ leicht auf, wobei das Gemisch sich erwärmt und eine dunkelrothe Farbe annimmt. Wird die Lösung erhitzt, so bräunt sie sich und entwickelt Schwefligsäureanhydrid. Mit Wasser verdünnt, scheidet sie ein braunes Oel an die Oberfläche aus; die wässrige Schicht enthält, neben freier Schwefelsäure noch eine organische, schwefelhaltige Säure, die sich zu $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}$ wahrscheinlich so verhält wie die Aethylschwefelsäure zu $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$.

Verdünnte Schwefelsäure scheint auf den Körper $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}$ nicht zu wirken.

Wird der Körper $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}$ mit Salpetersäure von 1,4 specifischem Gewicht zusammengebracht, so entsteht in der Kälte noch keine Reaction; die Salpetersäure löst den Körper nicht auf, sie giebt ihm nur eine rothe Färbung. Bei gelindem Erwärmen erfolgt aber sogleich eine lebhaftere Einwirkung; es entweichen rothe Dämpfe und der Körper $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}$ wird in ein gelbliches, eigenthümlich nach Wanzen riechendes, neutrales Oel verwandelt, das von Wasser, in welchem es zu Boden sinkt, nicht gelöst wird und ohne Zersetzung destillirbar zu sein scheint. Natrium wird von dem Körper $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}$ unter Wasserstoffgasentwicklung gelöst, und die in der Wärme mit Natrium gesättigte Lösung erstarrt nach dem Erkalten zu einer weissen, krystallinischen Masse, welche in Steinöl löslich ist und durch Wasser in Aetznatron und den Körper $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}$ zersetzt wird.

Wird $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}$ auf bis $250-300^\circ$ erhitzten Natronkalk gegossen, so findet eine Einwirkung statt; es entweicht eine angenehm riechende Flüssigkeit, und der Natronkalk backt zu einer Masse zusammen, deren wässrige Lösung, auf Zusatz von Salzsäure, eine flüchtige fette Säure ausscheidet. Diese letztere ist flüssig, leichter als Wasser, worin sie sich nicht auflöst, besitzt einen etwas an Buttersäure erinnernden Geruch und einen hohen Siedepunkt.

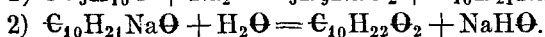
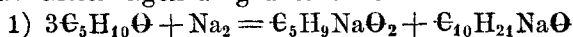
Dieselbe Säure scheint sich zu bilden, wenn ein Gemisch von $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}$ mit Schwefelsäure in eine Lösung von doppeltchromsaurem Kali gegossen und destillirt wird. Ein

Theil des $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}$ wird dabei verharzt und das Destillat enthält neben viel Wasser ein auf der Oberfläche schwimmendes Oel, welches zum Theil von kohlen-saurem Natron unter Aufbrausen gelöst wird. Der nicht gelöste Theil ist ein neutrales, angenehm nach Früchten riechendes Oel. Die Sodalösung enthält das Salz einer fetten Säure, welche der obigen vollkommen ähnlich zu sein scheint.

Wegen Mangel an Material bin ich gezwungen, die genauere Untersuchung der zuletzt beschriebenen Körper aufzuschieben; aber schon aus dem, was ich mitgetheilt habe, ist leicht einzusehen, dass der Körper $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}$: 1) mit Säuren direct zusammengesetzte Aether bilden kann, 2) einer Ersetzung von Wasserstoff durch Natrium fähig ist, und 3) bei der Oxydation eine Säure liefert, — folglich die wesentlichsten Eigenschaften eines Alkohols besitzt.

Es könnte der wahre Alkohol der Caprinsäure eben so gut wie ein Isomer des letzteren sein. Da der wahre Caprinalkohol noch nicht bekannt ist, und also kein Vergleich gemacht werden kann, so kann auch nichts Entscheidendes darüber gesagt werden. Ich bin aber eher geneigt, den Körper für ein Isomer zu halten, da die von mir erhaltene Säure von der Caprinsäure verschieden zu sein scheint. Uebrigens bedarf dieser Gegenstand einer genaueren Untersuchung, mit der ich soeben beschäftigt bin.

Die Entstehung dieses Körpers aus dem Valerylaldehyd muss in naher Beziehung zur Bildung der Baldriansäure stehen, da der erstere aus dem Aldehyd durch Sauerstoffverlust, die letztere durch Sauerstoffaufnahme entstehen kann. Der ganze chemische Vorgang könnte etwa durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden:



Diese Erklärungsweise findet ihre Bestätigung auch in dem Factum, dass beim Zersetzen durch Wasser der festen Masse, welche bei der Einwirkung von Natrium auf Valerylaldehyd entsteht, — neben baldriansaurem Natron auch Aetznatron gebildet wird.

Der dritte Körper, der neben Amylalkohol und $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}$ in dem rohen Oele sich befindet, ist eine hellgelbe, neutrale

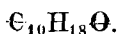
Flüssigkeit von der Consistenz des Olivenöls, vollkommen geschmacklos, in Wasser unlöslich, dagegen leicht löslich in Alkohol und Aether. Sein Geruch ist schwach und durchaus nicht aromatisch. Er hat keinen bestimmten Siedepunkt, fängt schon bei 250° an zu kochen, und die Temperatur steigt bis etwa auf $280 - 290^{\circ}$ und noch höher. Trotz dieses Verhaltens bei der Destillation scheint er im Wesentlichen kein Gemisch zu sein; ich habe drei Portionen von verschiedener Bereitung und verschiedenem mittleren Siedepunkt analysirt und bin zu denselben Resultaten gekommen.

1) 0,2645 Grm. einer bei $280 - 290^{\circ}$ übergehenden Flüssigkeit gaben 0,286 Grm. Wasser und 0,747 Grm. Kohlensäureanhydrid; folglich 0,0317 Grm. Wasserstoff und 0,2037 Grm. Kohlenstoff.

2) 0,285 Grm. einer ebenfalls bei etwa $280 - 290^{\circ}$ siedenden Portion gaben 0,316 Grm. Wasser und 0,8135 Grm. Kohlensäureanhydrid, folglich 0,0351 Grm. Wasserstoff und 0,2218 Grm. Kohlenstoff.

3) 0,3175 Grm. einer im Mittel bei $250 - 260^{\circ}$ übergegangenen Flüssigkeit gaben 0,3395 Grm. Wasser und 0,9140 Grm. Kohlensäureanhydrid, folglich 0,0377 Grm. Wasserstoff und 0,2492 Grm. Kohlenstoff.

Diesen Resultaten steht am nächsten die Formel:



Berechnet.	Gefunden.		
	Nr. 1.	Nr. 2.	Nr. 3.
$\text{C}_{10} = 77,92$ p.C.	77,01 p.C.	77,82 p.C.	78,49 p.C.
$\text{H}_{18} = 11,69$ „	11,98 „	12,31 „	11,88 „

Demnach ist der Körper mit Camphol isomer.

Das specifische Gewicht der bei $280 - 290^{\circ}$ siedenden Portion ist (bei 17°) $= 0,9027$. Natrium wird von dem Körper $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\Theta$ in der Wärme unter Wasserstoffgasentwicklung gelöst; nach dem Erkalten erstarrt die Lösung zu einer amorphen, durchsichtigen Masse, welche durch Wasser zersetzt wird. Brom wirkt auf den Körper $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\Theta$ stark ein und verwandelt ihn in ein schweres, in Wasser unlösliches Oel.

Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. giebt mit dem Körper beim Erhitzen eine dicke, gelbe Flüssigkeit, die in Wasser untersinkt, ohne sich zu lösen.

Durch Natronkalk wird der Körper $C_{10}H_{18}O$ in der Hitze verharzt und scheint keine Säure zu geben. Kalilösung ist scheinbar ohne Wirkung. Von concentrirter Schwefelsäure wird der Körper unter Wärmeentwicklung und Bräunung gelöst. Verdünnte Säure, ebenso wie andere schwächere Säuren, scheinen keine Wirkung auszuüben. Concentrirte Salzsäure löst ihn nicht auf, ertheilt ihm aber beim Erhitzen eine braune Farbe.

Von der chemischen Natur dieses Körpers kann man noch nichts Entschiedenenes sagen. Seine empirische Formel zeigt uns nur, dass er durch Wegnahme von Sauer- und Wasserstoff aus dem Valeraldehyd abgeleitet werden muss:



Diese Beziehung ist aber nicht ohne Interesse, da wir in der Bildung eines sauerstoff- und wasserstoffärmeren Körpers (im Vergleich mit dem Aldehyd) einen Aufschluss für so manche Erscheinungen finden, welche wir bei der Einwirkung des Natriums auf Valeraldehyd beobachten. So sehen wir hier z. B. wieder eine Bedingung für die Bildung der Baldriansäure auf Kosten des in dem Aldehyde selbst enthaltenen Sauerstoffs; wir sehen ferner auch die Bedingung für das Freiwerden von Wasserstoffgas während der Reaction, und endlich finden wir hier auch die Quelle für den zum Aldehyd sich addirenden Wasserstoff bei der Bildung des Amylalkohols.

Ausser diesen drei Körpern enthält die ursprüngliche ölige Flüssigkeit nur noch etwas von einer unbestimmten Substanz, welche den sehr unbedeutenden Destillationsrückstand bildet.

Es bleibt mir jetzt noch übrig, das relative Mengenverhältniss dieser Körper in der öligen Flüssigkeit anzudeuten. Es ist nicht immer constant und scheint von der Energie und Dauer der Reaction sowohl, als auch von der Temperatur und Masse abhängig zu sein. Doch macht der Körper $C_{10}H_{22}O$ stets das Hauptproduct aus; denn man könnte sagen, dass der Amylalkohol im Mittel nur 15—25

p.C., der Körper $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ etwa 20–30 p.C. von dem Gemische ausmacht, während das Uebrige aus dem Körper $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}$ (nebst den 2–3 p.C. Destillationsrückstand) besteht.

Die wesentlichen Producte der Reaction sind also: Baldriansäure, Amylalkohol, die neuen Körper $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}$ und $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ und Wasserstoffgas.

Aus dieser Beschreibung ist wohl zu ersehen, dass das Verhalten des Aldehyds zum Natrium gar nicht so einfach und überhaupt ganz anders ist, als man gedacht hat. Es verlaufen hier augenscheinlich mehrere Reactionen neben einander; diese mögen, für sich genommen, ganz rein sein, der ganze Vorgang kann aber doch nicht durch eine gemeinschaftliche Gleichung ausgedrückt werden.

Die Resultate dieser Arbeit, kurz zusammengefasst, sind folgende:

1) Bei der Einwirkung von Natrium auf Valeraldehyd wird Wasserstoff durch Metall ausgetrieben; die dabei sich bildende natriumhaltige Substanz ist aber kein einfaches Substitutionsproduct, sondern ein Gemisch.

2) Beim Behandeln dieses Gemisches mit Wasser wird dasselbe zersetzt.

3) Unter den Zersetzungsproducten wird weder Valeraldehyd, noch ein mit dem letzteren isomerer oder polymerer Körper aufgefunden, was für die Abwesenheit eines Natriumvaleraldehydats in der ursprünglichen Substanz spricht.

4) Die wesentlichen Zersetzungsproducte sind aber: Aetznatron, baldriansaures Natron, Amylalkohol und zwei neue Körper: $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}$ und $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$.

5) Die Baldriansäure wird auf Kosten des im Aldehyd selbst enthaltenen Sauerstoffs gebildet, und nicht als Nebenproduct durch Oxydation des Aldehyds an der Luft.

6) Der Körper $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}$ ist ein einatomiger Alkohol, welcher mit dem der Caprinsäure entsprechenden identisch oder eher isomer sein kann.

7) $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ ist ein neutraler Körper von noch unbe-

stimmter chemischer Natur, scheint aber durch Natrium ersetzbaren Wasserstoff zu enthalten.

Weit entfernt, daraus Schlüsse für das Verhalten anderer Aldehyde zu ziehen, habe ich die Absicht, weitere Forschungen zu unternehmen, um zu entscheiden:

1) Ob die Homologen vom Valeraldehyd unter gleichen Bedingungen sich analog verhalten und Alkohole geben, welche dem Körper $C_{10}H_{22}$ homolog sind.

2) Ob nicht bei der Einwirkung des Natriums auf ein Gemisch von zwei Aldehyden ein intermediärer Alkohol gebildet wird, ähnlich wie z. B. bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf zwei Alkohole zugleich — gemischte oder intermediäre Aether, bei der Elektrolyse der Salze von zwei verschiedenen fetten Säuren intermediäre Kohlenwasserstoffe, bei ihrer Destillation intermediäre Ketone u. s. w. entstehen.

Auf diese Art wäre es vielleicht möglich, bei gleichzeitiger Anwendung, z. B. von C_2H_4O mit $C_5H_{10}O$, oder von C_3H_6O mit C_4H_8O Alkohole zu bekommen, welche mit dem der Oenanthylsäure nur isomer wären. Diess könnte vielleicht ein Licht auf die Isomerie der Alkohole werfen.

LXIX.

Ueber die Salze der β -Nitrobenzoësäure und die Einwirkung des Zinks auf eine ammoniakalische Lösung derselben.

Vom

Stud. med. **Sokoloff.**

(Aus d. Bullet. de St. Pétersbourg. T. VII.)

Durch Oxydation des Desoxybenzoin's vermittelt Salpetersäure hat Prof. Zinin vor Kurzem eine Säure erhalten, welche zwar die Zusammensetzung der Nitrobenzoë-