

setzung und Eigenschaften, wie die der anderweiten Zersetzungsprodukte aus Mangel an genügendem Material noch nicht festgestellt werden konnten.

6) Vicin, so nenne ich vorläufig den aus Wicken erhaltenen Körper, bildet in salzsaurer Lösung keine Verbindung mit  $\text{Pt Cl}_4$ , giebt aber mit Quecksilberoxyd eine in Wasser unlösliche Verbindung, die man z. B. erhält, wenn die Lösung in Salzsäure mit Quecksilberchlorid und einer entsprechenden Menge Kalilauge versetzt wird. Ich benutze gegenwärtig dies Verhalten, um grössere Mengen davon aus Wicken durch Extrahiren mit salzsaurem Wasser darzustellen, wobei die Ausbeute gegen das früher angewandte Verfahren beträchtlich grösser, fast doppelt so gross ist (3.2 Grm. p. Ko. Wickensamen).

Sind die hier mitgetheilten Thatsachen auch noch gänzlich unzureichend, um Anhaltspunkte zur Feststellung der chemischen Constitution des Vicins darzubieten, so ist doch eine gewisse Analogie, wenigstens bezüglich der Zersetzungsprodukte mit Caffein nicht zu verkennen und die Aehnlichkeit des mit  $\text{SO}_3$  erhaltenen Zersetzungsprodukts mit einigen von der Harnsäure sich ableitenden Substanzen sehr gross.

Agriculturchem. Laboratorium der Universität Königsberg i. Pr.

## 82. Robert Schiff: Ueber die Aldehydadditionsprodukte.

(Erste Mittheilung.)

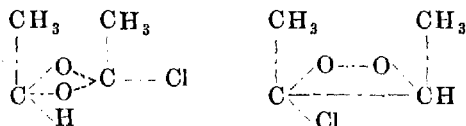
(Eingegangen am 23. Februar; verlesen in d. Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

### Constitution des Aldehyd-Chloracetyls.

Bei seinen Versuchen über die Einwirkung von Chlor auf Acetaldehyd beobachtete Wurtz<sup>1)</sup>, neben anderen interessanten Produkten, das Auftreten eines Körpers von der empirischen Formel  $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl}$ .

Später stellte Simpson<sup>2)</sup> dieselbe Verbindung durch directe Addition von Chloracetyl an Aldehyd dar, welche Reaction sehr glatt, fast quantitativ verläuft.

Wurtz<sup>3)</sup> glaubt die Constitution dieses Produkts durch eine der zwei Formeln

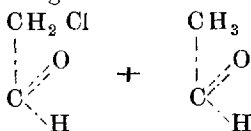


<sup>1)</sup> Liebig's Annal. 102, 94.

<sup>2)</sup> Liebig's Annal. 109, 156.

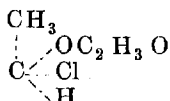
<sup>3)</sup> Zeitschr. f. Chem. 1871, 362.

ausdrücken zu können, während Krämer und Pinner<sup>1)</sup> die folgende für die wahrscheinlichere gehalten hatten:

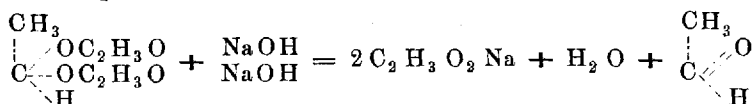


Bei Anlass einer Untersuchung über die Constitution einiger Additionsprodukte des Aldehyds hatte ich Gelegenheit, experimentelles Material zur Beurtheilung der Atomverketzung des erwähnten Körpers zu sammeln.

Nach den allgemein angenommenen Ansichten über die Constitution der Aldehydanlagerungsprodukte erschien für den Chloracetylaldehyd die Formel



als die wahrscheinlichste, welche schon Erlenmeyer in seinem Lehrbuche für diesen Körper angenommen hat. Das Experiment hat auch diese Vermuthung bestätigt. Der Weg, den ich zur Begründung dieser Formel einschlug, war folgender. Es ist Geuther<sup>2)</sup> geglückt, durch directe Vereinigung von Acetanhydrid und Aldehyd das Aethylidendiaceetat darzustellen, dessen Formel wohl keinem Zweifel unterliegt, denn es spaltet sich, in alkalischer Lösung erwärmt, direct in 2 Moleküle essigsäures Salz und Aldehyd nach folgender Gleichung:



Gelang es nun, in dem Aldehydchloracetyl das Chloratom durch die Gruppe  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$  zu ersetzen und nachzuweisen, dass der so entstehende Körper identisch ist mit dem Geuther'schen Diacetat, so war wohl die Constitution des Ausgangsprodukts als ziemlich sicher festgestellt zu betrachten.

Vor allen Dingen stellte ich mir, genau nach der Simpson'schen Angabe verfahrend, eine gewisse Menge Chloracetylaldehyds dar, indem ich äquivalente Mengen der beiden Ingredientien im geschlossenen Gefässe im Wasserbad erhitze. Nach Beendigung der Reaction hatte sich die Flüssigkeit stark gebräunt. Dieselbe ging bei der Destillation zwischen 70 und 140° vollständig über. Nach kurzem Fractioniren sammelte sich ein überwiegend grosser Theil des Produkts zwischen 118—125° an. (Nach Simpson siedet der Körper

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Chem. 1870, 630.

<sup>2)</sup> Liebig's Annal. 106, 250.

bei 120—124° unter geringer Zersetzung.) Diese Fraction wurde gewaschen und getrocknet und nach nochmaliger Rectification das von 120—124° übergehende zu den weiteren Reactionen benutzt.

Um in dem Chloracetylaldehyd das Chlor durch den Acetatrest zu ersetzen, schien die doppelte Umsetzung mit essigsaurem Kalium der geeignetste Weg. Das erhaltene Simpson'sche Produkt wurde daher in dem mehrfachen Volum absoluten Alkohols gelöst und eine absolut alkoholische Lösung der äquivalenten Menge  $C_2H_3KO_2$  hinzugegeben. Sogleich schied sich ein dicker Niederschlag von KCl ab, während der gewürzhafte Geruch des Chloracetylaldehyd fast völlig verschwand. Es wurde abfiltrirt und zur Vollendung der Reaction noch etwa eine Stunde mit aufsteigender Kühlröhre auf dem Wasserbade erhitzt, ohne dass jedoch eine weitere Abscheidung von KCl eingetreten wäre. Nun destillirte ich den Alkohol auf dem Wasserbade vollständig ab und trennte die zurückbleibende Flüssigkeit von einer geringen Menge, im Ueberschuss vorhanden gewesenen, essigsauren Kali's. Bei der hierauf vorgenommenen Fractionirung ging der letzte Tropfen bei 175° über, ohne dass das Thermometer irgendwo einen längeren Ruhepunkt gezeigt hätte; bald aber spalteten sich die Fractionen, während der grösste Theil der Flüssigkeiten zwischen 163—168° (uncorr.) übergang. Nach Geuther liegt der Siedepunkt des Aethylidendiaceatats bei 168° (corr.).

Ich hatte mir zum Vergleiche eine grössere Menge dieses Körpers nach Geuther's Vorschrift dargestellt, konnte jedoch zu keinem so absolut genauen Siedepunkt gelangen. Während die Hauptmasse meines Produktes übergang, bewegte sich das Thermometer stets langsam von 166—168°. Zum Vergleiche mit dem von mir dargestellten Produkt benutzte ich daher das zwischen diesen 2 Graden sich verflüchtigende als rein. Die Fraction 163—168 wurde getrennt aufgefassen und für sich fractionirt.

Der grösste Theil ging nun von 165—168 über, so dass also hier das Aethylidendiaceetat zu suchen war. Das Produkt hatte völlig die von Geuther beschriebenen Eigenschaften. Es roch nach Rauch und Zwiebeln, sank in Wasser unter und wurde von demselben beim Erwärmen langsam zersetzt. Zum Vergleich machte ich von dem nach Geuther und von dem nach mir dargestellten Produkte eine Bestimmung des specif. Gewichts.

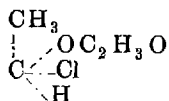
Spec. Gewicht des Produkts nach Geuther bezogen auf Wasser zu 12° = 1.061.

Spec. Gewicht des Produkts nach mir bezogen auf Wasser von 12° = 1.060.

Eine Verbrennung des aus dem Chloracetylaldehyd dargestellten Diaceatats lieferte folgende Zahlen:

	Berechnet.	Gefunden.
C	49.31 pCt.	48.91 pCt.
H	6.85 -	6.77 -

Nach diesen Versuchen ist wohl die Formel



als die dem Chloracetylaldehyd zukommende anzunehmen.

Zürich, den 19. Februar 1876.

Laboratorium von Herrn Prof. V. Meyer.

### 83. Julius Thomsen: Zur Geschichte des Einflusses der Temperatur auf die chemische Wärmetönung.<sup>1)</sup>

(Eingegangen am 25. Februar; verles. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Herr Favre hat im Bul. soc. chim. 21, 487 mir den Vorwurf gemacht, dass ich in meiner Abhandlung in diesen Berichten VI, p. 1330: „Ueber den Einfluss der Temperatur auf die chemische Wärmetönung“, nicht seine Versuche in dieser Richtung erwähnt habe. Es ist aber diese Meinung ein Irrthum, denn der 6. Abschnitt meiner Abhandlung citirt eben die besprochene Arbeit der Hrn. Favre und giebt die Erklärung seiner Resultate, während Hr. Favre selbst die Ursache der Veränderung der Wärmetönung mit der Temperatur ganz unbestimmt lässt. Er schliesst seine Abhandlung durch folgende Worte: „Comment expliquer cette influence si notable de la température lorsqu'on précipite les sulfates par le chlorure de baryum, bien que la chaleur de dissolution des sulfates à 8 degrés et à 25 degrés diffère peu, et bien qu'il soit probable qu'il en est de même par la chaleur de dissolution des chlorures? C'est un point qui reste à examiner.“

Hr. Alex. Naumann und Hr. Pfaundler haben in diesen Berichten VI, 1537 und VII, 75 bezüglich der von mir benutzten Formel Prioritätsansprüche gemacht, Ersterer für Hr. Berthelot, Letzterer für sich. Selbst mache ich aber keine Ansprüche geltend bezüglich dieser Formel, was ich deutlich p. 1335 ausgesprochen habe. Dagegen lege ich ein besonderes Gewicht darauf, dass die Uebereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung erst durch meine Untersuchung in vollem Maasse bestätigt worden ist, indem ich einerseits die specifische Wärme der fraglichen Lösungen, andererseits die Wärmetönungen bei verschiedener Tem-

<sup>1)</sup> Diese vor etwa 1½ Jahren geschriebene Replik hatte ich damals vergessen zu publiciren. J. Th.