

## LXIV.

## Valeraldin, eine schwefelhaltige Basis aus dem Valeralammoniak.

Das Valeralammoniak, welches zu nachstehenden Untersuchungen verwendet wurde, erhielt Beissenhirtz (Ann. d. Chem. u. Pharm. XC, 109) als Nebenprodukt bei der Darstellung der Valeriansäure aus Fuselöl, chromsaurem Kali und Schwefelsäure. Das mit kohlensaurem Natron neutralisirte Destillat lieferte bei der Destillation ein Produkt, welches mit Ammoniak sogleich Krystalle lieferte. Dagegen gab das Destillationsprodukt aus valeriansaurem Baryt mit Ammoniak keine Krystalle. (Strecker's Angabe in seinem Lehrb. d. organ. Chemie, pag. 95, ist also zu berichtigen.) Es folgt also daraus, dass es wahrscheinlich eine Reihe den eigentlichen Aldehyden isomerer Verbindungen giebt, die sich bei der trocknen Destillation der Kalk- oder Barytsalze der entsprechenden Säuren bilden, und welche nicht mit Ammoniak krystallisirbare Verbindungen eingehen. So gelang es B. auch nicht, aus dem Destillationsprodukt des buttersauren Kalks eine Ammoniakverbindung darzustellen.

Setzt man zu in Wasser vertheiltem Valeralammoniak etwas Ammoniak und leitet einen Strom Schwefelwasserstoff durch, so verschwinden die Krystalle allmählich und auf der Oberfläche sammelt sich ein dickflüssiges Oel von nicht starkem, unangenehmen Geruch, welches unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether ist, alkalisch reagirt und beim Erhitzen unzersetzt sich zu verflüchtigen scheint. Dieses Oel ist eine Basis, das *Valeraldin*, von der Zusammensetzung  $C_{30}H_{31}NS_4$  und hat sich auf folgende Art, dem Thialdin analog, gebildet:  $3(C_{10}H_{10}O_2NH_3) + 6HS = 2NH_4S + 6\dot{H} + C_{30}H_{31}NS_4$ .

Beim Uebergiessen mit Salzsäure erstarrt das Valeraldin zu einer Masse, die aus heissem Weingeist in weissen Nadeln krystallisirt und aus  $C_{30}H_{31}NS_4 + HCl$  be-

steht. Diese Verbindung wird aus wässriger Lösung durch salpetersaures Silberoxyd erst weiss (Chlorsilber), dann schwarz (Schwefelsilber), so dass aller Schwefel an Silber gebunden beim Erwärmen der Lösung sich ausscheidet.

Bei Gelegenheit der Destillation des buttersauren Kalks beobachtete der Verf., dass das Produkt aus einem Gemenge von Butyral mit dem isomeren Butyron bestand, indem der Siedepunkt von  $95^{\circ}$  C. (welches nach Chancel der Kochpunkt des Butyrals ist) schnell bis  $144^{\circ}$  stieg.

Mit ähnlichem Erfolg wie Beissenhirtz hat auch R. Parkinson (Ann. d. Chem. u. Pharm. XC, 114) das Valeraldin dargestellt. Seine Methode der Gewinnung des Valerals war etwas abweichend von der Bz.'s und lieferte eine reichere Ausbeute. Der Verf. behandelte  $3\frac{1}{2}$  Th.  $\overset{\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot}{\text{C}}\text{r}_2$  in einer Retorte mit einem Gemisch aus 11 Th. Fuselöl und  $16\frac{1}{3}$  Th. vorher mit einem gleichen Volum Wasser verdünnter englischer Schwefelsäure. Das Gemisch wurde allmählich auf das  $\overset{\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot}{\text{C}}\text{r}_2$  gegossen und starke Erhitzung möglichst vermieden, bis die Operation sich ihrem Ende näherte.

Das Destillat bestand aus einer öligen und wässrigen Schicht, erstere wurde mit Kalilösung gewaschen und dann mit dem doppelten Volum einer völlig gesättigten Lösung von  $\overset{\cdot}{\text{N}}\overset{\cdot}{\text{a}}\overset{\cdot}{\text{S}}_2$  vermischt. Die hierbei ausgeschiedenen Krystalle wurden abgepresst, in Wasser von  $70$ — $80^{\circ}$  gelöst, die Lösung filtrirt und erkalten gelassen, wobei sie zu einer Krystallmasse perlgänzender Blättchen erstarrte. Diese, über Schwefelsäure getrocknet, bestanden aus  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2 + \overset{\cdot}{\text{N}}\overset{\cdot}{\text{a}}\overset{\cdot}{\text{S}}_2 + 2\overset{\cdot}{\text{H}}$ , sind schwer löslich in kaltem Wasser und fast unlöslich in absolutem Alkohol und Aether. Erhitzt man ihre wässrige Lösung auf  $80^{\circ}$ — $90^{\circ}$ , so zersetzt sie sich unter Freiwerden des Aldehyds. Ueber Schwefelsäure im Vacuo verwittern die Krystalle. Aus dieser Verbindung wird das Valeral am zweckmässigsten erhalten, wenn sie mit einer concentrirten Lösung von  $\overset{\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot}{\text{C}}$  oder  $\overset{\cdot}{\text{N}}\overset{\cdot}{\text{a}}\overset{\cdot}{\text{C}}$  destillirt

( $C_{10}H_{10}O_2 + \dot{N}a\ddot{S}_2, \dot{N}a\ddot{C} = 2.\dot{N}a\ddot{S}, \ddot{C}$  und  $C_{10}H_{10}O_2$ ) und das Destillat mittelst Chlorcalcium entwässert wird.

Das Valeral ist farblos, ölarartig, leichter als Wasser, stark lichtbrechend, siedet bei  $96^\circ - 97^\circ$  C., riecht angenehm aber erstickend, ist unlöslich in Wasser, in allen Verhältnissen löslich in Alkohol und Aether. An der Luft absorbiert es Sauerstoff und wird zu Valeriansäure. Ueber seinen Siedepunkt erhitzt verwandelt es sich in eine zwischen  $150^\circ - 200^\circ$  siedende Flüssigkeit, die auch in der von dem schwefligsauren Natron-Valeral abgepressten Lösung vorkommt, und auch erhalten wird, wenn die trocknen Krystalle von  $C_{10}H_{10}O_2 + \dot{N}a\ddot{S}$  mit  $\dot{N}a\ddot{C}$  trocken erhitzt werden.

Das Valeral absorbiert unter starker Wärmeentwicklung Ammoniakgas und bildet einen Syrup, der nach mehreren Wochen zu feinen Prismen erstarrt, die unlöslich in Wasser sind, aber in allen Verhältnissen in Alkohol und Aether sich lösen. Die Krystalle in einer Ammoniakatmosphäre über Kalk getrocknet, bestehen aus  $C_{10}H_{10}O_2 + NH_3$ .

Die dem Thialdin entsprechende Verbindung, das Valeraldin, erhielt P. zwar, aber noch nicht in hinreichender Menge zur Analyse.

Die Einwirkung der Blausäure auf das Valeralammoniak hat Hoffnung gegeben, dass auch eine dem Alanin entsprechende Verbindung sich werde darstellen lassen.

---

## LXV.

### Ueber Williamson's Wasser-, Aether- und Säure-Theorie.

F. Wrightson (Ann. d. Chem. u. Pharm. XC, p. 36) hat mit Bezug auf Williamson's Theorie einige Versuche angestellt, welche derselben durchaus ungünstig sind. Bekanntlich betrachtet Williamson (s. dies. Journ. LV, 257) das Wasser bestehend aus 2 Atomen Wasserstoff,