theoretisch interessanten Fragen entschieden, so geht aus ihnen doch die Thatsache hervor, daß substituirte Thioharnstoffe durch Entschwefelung mit Quecksilberammonchlorüren unter directer Ersetzung des Schwefelatoms durch den mit dem Metall verbundenen Imidrest in Guanidine übergehen.

XXXIV. Ueber die Einwirkung von Aethylidenoxychlorid auf Zinkäthyl;

von Dr. Friedrich Kessel.

Die beiden isomeren Verbindungen der Formel $C_4H_8Cl_2O$, das Aethylidenoxychlorid*) und der Bichloräther**) wurden zuerst von Lieben dargestellt; das erstere durch Sättigen von reinem Aethylaldehyd mit Salzsäure:

letzterer durch Einleiten von trockenem Chlorgase in Aethyläther:

Die Abweichungen in den wesentlichsten Eigenschaften beider Verbindungen ließen sofort auf verschiedene Constitutionen derselben schließen. Das bei 116 bis 117° siedende Aethylidenoxychlorid zersetzt sich beim Erwärmen mit Wasser, ja wie ich mich zu überzeugen mehrfach die Gelegenheit hatte, ziemlich schnell auch schon bei gewöhnlicher Temperatur, wieder rückwärts in seine genetischen Ingredienzien, Aldehyd und Salzsäure.

Es folgt daraus mit unzweifelhafter Bestimmtheit, daß das Aethylidenoxychlorid noch dieselben beiden Kohlenwasser-

*) Diese Annalen 100, 326

**) Dasselbst 111, 121.

stoffreste enthält, deren Oxyd das Aldehydmolecul bildet und es bleibt somit nur die Formel $(\text{CH}_3\text{-CHCl})_2\text{O}$ als Ausdruck der Structurverhältnisse und die Gleichung :

für die Entstehung der Verbindung übrig.

Größere Schwierigkeiten hat die Aufklärung der Constitution des Bichloräthers gemacht.

Lieben führt zunächst in einer Reihe von Arbeiten *), welche er später in einem Aufsätze zusammenfasste **), den Nachweis, daß die beiden Chloratome hier einer einzigen der beiden Aethylgruppen des Diäthyl oxyds angehören, die Formel also

sein müsse. Dieser Beweis gipfelt namentlich in der That-
sache, daß nach Ersezung beider Chloratome durch Aethyl-
gruppen, bei Behandlung von Bichloräther mit Zinkäthyl, ein
Aether von der Formel $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{O}$ entsteht, welcher durch Jod-
wasserstoff in ein Hexyljodür und Aethyljodür übergeführt
wird :

Unter den beiden noch möglichen Structurformeln des
Bichloräthers :

glaubte Lieben sich für die erstere entscheiden zu sollen,
da er durch Zersetzung des Bichloräthers mit Wasser und
Alkalien Essigsäure gefunden zu haben meinte. Der von
Abeljan z im Laboratorium des Herrn Professor Wislice-
nus ausgeführten Arbeit ***) erst verdanken wir die richtige
Formel des Bichloräthers. Derselbe bewies unzweifelhaft,

*) Diese Annalen 133, 130; 133, 287; 141, 236.

**) Daselbst 146, 180.

***) Daselbst 164, 197.

dafs Bichloräther nicht in Essigsäure, wohl aber zum Theil durch verschiedene Zwischenproducte hindurch in Chloraldehyd und Oxaldehyd übergeht, welche ihrerseits durch den Luftsauerstoff zu Chloressigsäure und Oxyessigsäure oxydirt werden. Nebenbei wurden stets Derivate unveränderten Aethyls erhalten. Durch den Eintritt zweier Chloratome in eine Aethylgruppe des Bichloräthers mußte demnach der den Aldehyden der Monochloressigsäure und der Glycolsäure gemeinsame Kohlenwasserstoffrest $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}$ entstanden sein und die Structur des Bichloräthers der Formel :

entsprechen.

Um die fundamentale Structurverschiedenheit des Aethy-
lidenoxychlorids und Bichloräthers noch in einer recht eclatanten Reaction nachzuweisen, schlug mir Herr Professor Wis-
licenus vor, die Umsetzung zwischen Zinkäthyl und Aethy-
lidenoxychlorid zu untersuchen.

Während Bichloräther in dieser Reaction den Propyläthyl-
carbinäthyläther

liefert, mußte aus Aethylidenoxychlorid der noch nicht be-
kannte *secundäre Butyläther* nach der Gleichung :

entstehen, welcher vielleicht ein bequemes Ausgangsmaterial zur Gewinnung anderer Derivate des secundären Butyls abgeben konnte.

Darstellung des Aethylidenoxychlorids.

Die Darstellung des Aethylidenoxychlorids hat Lieben in der Weise ausgeführt, dafs er in stark abgekühlten Aldehyd

so lange Salzsäure einleitete, bis sich die aufangs trübe Flüssigkeit in zwei klare Schichten scharf getrennt hatte. Die untere Schicht betrug ungefähr $\frac{1}{3}$ des Volums der oberen und ist nichts weiter als eine concentrirte wässrige Lösung von Chlorwasserstoff. Lieben schied nun sofort aus der oberen Schicht durch mehrmalige Rectification über Chlorcalcium reines Aethylidenoxychlorid ab. Bei mehrmals wiederholtem Arbeiten nach der Lieben'schen Vorschrift erhielt ich stets unter massenhafter Bildung kohliger Rückstände so geringe Ausbeute an reinem Materiale, dafs ich mich nothgedrungen, da mein Bedarf an demselben voraussichtlich ein ziemlich beträchtlicher war, nach einer Verbesserung des Verfahrens umsehen mußte. Für ein solches bieten die Angaben Geuther's werthvolles Material.

Geuther *) behandelte Aldehyd mit Salzsäure in der Absicht, um zu erfahren, ob sich derselbe der Salzsäure gegenüber dem Acrolein ähnlich verhalte, und zwar wurde er darauf aufmerksam gemacht durch die Arbeit von Simpson **), welcher gefunden hatte, dafs Aldehyd sich direct mit Chloracetyl zu Aethylidenchlorüracetat verbindet :

Anstatt die obere Schicht direct zu destilliren, liefs er sie längere Zeit über Chlorcalcium und Bleioxyd stehen. Sie rauchte auch dann noch stark an der Luft. Hierauf erhitzte er sie längere Zeit hindurch unter fortwährendem Durchleiten eines trockenen Kohlensäurestromes im Wasserbade allmählig bis auf 50°, wobei sich das Volumen beträchtlich verringerte. Geuther hat sowohl die in der Kälte als auch die in der Wärme mit Chlorcalcium und Bleioxyd behandelte Flüssigkeit analysirt und dabei gefunden, dafs der ersteren

*) Diese Annalen **112**, 13.

) Compt. rend. **47, 874; diese Annalen **109**, 156.

die Formel $C_8H_{11}O_2Cl$, zukomme, sie also aus einem Molecul $C_4H_8Cl_2O$ und einem Molecul C_4H_4O bestehe.

Das Product der Behandlung in der Wärme erwies sich als

d. h. *Aethylidenoxychlorid*.

Geuther bemerkt in seiner Arbeit gleichzeitig, daß bei der Darstellung des Aethylidenoxychlorids die salzsäurehaltige Schicht höchstens $\frac{1}{3}$ der oberen ausmache. Ich habe so oft ich Aethylidenoxychlorid darstellte gefunden, daß nach 10- bis 12stündigem Einleiten von Salzsäure das Volumen der salzsäurehaltigen Schicht stets reichlich ein Drittel der oberen ausmachte.

Vielleicht läßt sich die Entstehung einer Verbindung :

wenn überhaupt eine solche und nicht nur ein Gemenge vorliegt, mit diesen verschiedenen Volumen der wässerigen Schicht in Beziehung bringen. Die obere Schicht setzte ich sofort, ohne sie mit Bleioxyd und Chlorcalcium zu behandeln, einer langsam bis zu 100° gesteigerten Temperatur (im Wasserbado) unter beständigem Durchleiten eines Kohlensäurestromes aus.

Das Volumen verminderte sich hierbei nur ganz unbedeutend. Die übergelassenen Flüssigkeiten zeigten eine Dampftemperatur von 30 bis 40° . Gleichzeitig entwich die absorbirte Salzsäure in großen Mengen. Der Retorteninhalt war am Ende der Operation nur schwach gelb gefärbt. Wurde das aus dem Wasserbade allein Uebergegangene der fractionirten Destillation unterworfen, so liefs es sich ziemlich leicht in eine sehr kleine Menge Aldehyd und eine relativ größere Menge über 100° siedender Flüssigkeiten zerlegen; ein beträchtlicher Theil geht außerdem durch Verharzung verloren. Die hierbei wiedergewonnenen Aldehydmengen entsprachen nie auch nur annähernd der Menge, die man hätte

erhalten müssen, wenn das Rohproduct, nach Geuther, eine Verbindung von 1 Molecul Aethylidenoxychlorid mit 1 Molecul Aldehyd gewesen wäre.

Nach etwa 6stündiger Dauer des Erhitzens im Kohlen-säurestrom zeigte der Retorteninhalt, welcher noch $\frac{1}{8}$ (ungefähr) des ursprünglichen Volums betrug, bei der Destillation folgendes Verhalten :

Die Destillation begann bei etwa 90°, bis 100° ging nur sehr wenig, zwischen 100 und 120° die Hauptmenge und ein weiterer Theil zwischen 120 und 140° über. In der Retorte blieben zähe Harze zurück, welche beim Uebergießen mit Schwefelsäure große Mengen von Salzsäure entwickelten. Aus der höchst-siedenden Portion läßt sich durch fortgesetztes Fractioniren noch eine ziemlich beträchtliche Menge des von 100 bis 120° siedenden Antheils erhalten. Aus den ersten beiden Fractionen gelingt es leicht, unter theilweisem Zerfall in Aldehyd und Hochsiedendes, bedeutende Mengen von constant bei 115 bis 117° destillirender Flüssigkeit zu erhalten. Salzsäure und Harzbildung treten bei jedesmaligem Fractioniren, wenn auch in immer geringer werdender Menge auf. Auf diese Weise gelang es mir, aus 500 Grm. Aldehyd 250 Grm. reines Aethylidenoxychlorid zu erhalten, ungefähr ein Drittel der theoretischen Ausbeute. Die höher siedenden Producte betragen fast eben so viel. Ich versuchte vergeblich aus letzteren constant siedende Körper zu gewinnen.

Eine absolute Reindarstellung des Aethylidenoxychlorids ist nicht ausführbar, da öfter wiederholtes Fractioniren durch stete theilweise Zersetzung zu beträchtlichen Verlusten an Material führt.

Eine durch Verbrennen mit Aetzkalk ausgeführte Chlorbestimmung des bei 115 bis 117° übergegangenen farblosen und leichtflüssigen Antheils ergab folgende Zahlen :

0,3777 Grm. Substanz ergaben $0,7503 \text{ AgCl} = 0,1856 \text{ Cl} = 49,13$
pC. Chlor.

Der berechnete Chlorgehalt beträgt 49,65 pC.

Das Ausgangsmaterial konnte sonach als genügend rein betrachtet werden.

Lieben giebt an, daß sich das Aethylidenoxychlorid schon beim gelinden Erwärmen mit Wasser zersetzt.

Die Unlöslichkeit oder vielmehr Schwerlöslichkeit des Aethylidenoxychlorids in kaltem Wasser hängt von seiner Reinheit ab und zwar ist dieselbe um so beträchtlicher, je aldehydfreier das Präparat ist. Ganz reines Aethylidenoxychlorid bedarf in der Menge einiger Tropfen immer einer Zeit von 2 bis 3 Stunden, ehe es, unter Zersetzung in Aldehyd und Salzsäure, vollständig verschwindet. Es ist demnach entschieden nicht rathsam, die vom Rohproducte mechanisch zurückgehaltene Salzsäure durch Waschen mit Wasser entfernen zu wollen.

Man erleidet jedesmal bedeutende Verluste an Substanz; in ungünstigen Fällen kann man auch Alles verlieren.

Gegen eine Kochsalz- oder Sodalösung verhält sich das Rohproduct nicht wesentlich anders.

Einwirkung von Zinkäthyl auf Aethylidenoxychlorid.

Die gegenseitige Umsetzung zwischen Zinkäthyl und Aethylidenoxychlorid wurde in einem gut gekühlten Kolben vorgenommen, welcher mit einem dreifach durchbohrten Kork verschlossen war. In letzteren waren ein Zuleitungsrohr für trockenes Kohlensäuregas, ein Hahntrichter und ein mit Rückflusskühler versehenes Ableitungsrohr eingesetzt. Der Kolben selbst wurde mit 20 bis 25 Grm. Zinkäthyl (größere Mengen auf einmal anzuwenden ist nicht rathsam) und dem vierfachen Volum absolut reinen Aethers beschickt, nachdem alle atmosphärische Luft durch Kohlensäure ausgetrieben war.

Die einem Molecul entsprechende Menge Aethylidenoxychlorid wurde nun aus dem Tropftrichter sehr langsam hinzugefügt.

Die ersten zum Zinkäthyl gelangenden Tropfen bringen keine merkliche Einwirkung hervor. Das Gemisch erfährt erst eine Temperaturerhöhung, wenn der fünfte Theil des Aethylidenoxychlorids eingetragen ist. Jetzt muß man durch Wasser abkühlen, ehe man weitere Portionen zusetzt und zwar muß die Abkühlung eine möglichst vollständige sein, weil sonst die Wärmeentwicklung sich dermaßen steigern kann, daß Explosion des Gemenges eintritt. Es erfordert immerhin, wenn man möglichst sorgfältig verfährt, 5 bis 6 Stunden, ehe die ganze Einwirkung vollendet ist. Ich habe gefunden, daß man bedeutend schneller zum Ziele kommt, wenn man im Anfange etwa nur 10 bis 15 Tropfen des Aethylidenoxychlorids zugebt und die Einwirkung dadurch unterstützt, daß man den Kolben im Wasserbade auf circa 60° erwärmt.

Wartet man nun nach Entfernung des Wasserbades nicht ganz die vollständige Erkaltung ab, so kann man jetzt in kleineren Abständen das Aethylidenoxychlorid zutropfen lassen, ohne eine zu große Temperaturerhöhung befürchten zu müssen. Gegen Ende der Einwirkung theilt sich der bis dahin farblos gebliebene Kolbeninhalt in zwei Schichten, deren untere syrupförmige Consistenz besitzt und unzweifelhaft eine concentrirte Lösung von Chlorzink in Wasser darstellt, welches letztere durch Nebenzersetzungen gebildet wird. Nach Beendigung der Reaction durch Erhitzen des Kolbens im Wasserbade hatte sich diese Schicht regelmäsig in eine zähe, an den Kolbenwandungen festhaftende Masse verwandelt. Die obere ätherische Schicht dagegen ist dünnflüssig und enthält das Hauptproduct der Umsetzung. Sie wurde vorsichtig zuerst mit kleineren, dann nach der Zersetzung des überschüssigen Zink-

äthyls mit größeren Wassermengen versetzt und geschüttelt. Dem Wasser gab ich später einige Tropfen Schwefelsäure zur Lösung des ausgeschiedenen Zinkoxyds bei. Nach wieder eingetretener Scheldung wurde die ätherische Lösung abgehoben und mit Chlorcalcium entwässert. Die so erhaltenen Producte mehrerer Einzeldarstellungen unterwarf ich zuletzt der fractionirten Destillation. Ich fand es vortheilhaft, zunächst aus bis 80° erwärmtem Wasserbade die Hauptmenge des Aethers abzudestilliren und erst nachher bis zum Sieden des Wassers zu erhitzen. Nach einiger Zeit geht selbst bei 100° nichts mehr über, so daß der Rückstand über freiem Feuer oder aus dem Oelbade fractionirt werden muß.

Es zeigte sich sehr bald, daß der Siedepunkt des Productes innerhalb 120 bis 125° liegen mußte, da die niedriger siedenden Fractionen sich leicht in unter 60° und zwischen 120 und 125° siedende Antheile zerlegen ließen. Außerdem erhielt ich noch eine ziemlich bedeutende Menge von über 125° Siedendem. Es ist mir bis jetzt noch nicht gelungen, aus diesem Antheil Körper von constanten Siedepunkten zu isoliren und behalte ich mir deshalb die Untersuchung dieser höher siedenden Producte für später vor.

Durch oft wiederholtes Fractioniren gelang es endlich, weitaus die Hauptmenge des Productes als eine zwischen 120 und 122° übergehende Flüssigkeit zu erhalten. Dieselbe ist indessen noch nicht ganz rein, sondern enthält noch etwas eines chlorhaltigen Körpers, wahrscheinlich unverändertes Aethylidenoxychlorid. Daß derselbe indessen keinen wesentlichen Bestandtheil des Productes ausmacht, ist schon aus der geringen Chlormenge ersichtlich.

Durch Einschließen der Substanz in ein Rohr mit Salpetersäure und Silbernitrat und 4ständiges Erhitzen auf 180° ergaben :

0,3091 Grm. Substanz 0,015 Chlorsilber = 0,0039 Chlor = 1,3 pC. Chlor.

Ich suchte nun die chlorhaltige Verbindung durch Schütteln mit starker Natronlauge (gegen welche sich das entstandene Product indifferent verhält) und später durch Erhitzen mit derselben zu entfernen. Es gelang mir jedoch nur eine Verminderung, aber keine gänzliche Beseitigung des Chlorgehaltes zu erlangen.

Die noch Spuren von Chlor haltende Substanz ergab bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und vorgelegtem Kupfer folgende Resultate :

1. 0,2507 Grm. Substanz gaben 0,3118 H_2O = 0,0346 H und 0,6678 CO_2 = 0,1819 C.
2. 0,2641 Grm. Substanz gaben 0,3271 H_2O = 0,0363 H und 0,7067 CO_2 = 0,1927 C.

	Gefunden		Berechnet
	1.	2.	
C	72,55	72,96	73,84
H	13,80	13,74	13,84
O	—	—	12,32
			100,00.

Genauere Resultate ließen sich erst erlangen, nachdem der Körper einige Stunden lang am Rückflusskühler mit einer kleinen Menge Natrium in der Wärme behandelt worden war. Darauf zeigte sich der Körper nicht nur vollständig chlorfrei, sondern sein Siedepunkt war außerdem noch um einen Grad erniedrigt worden.

Er kochte jetzt ganz constant bei 120 bis 121°.

Die Verbrennungen mit Kupferoxyd ergaben folgende Resultate :

1. 0,2104 Grm. Substanz gaben 0,2590 H_2O = 0,0288 H und 0,5860 CO_2 = 0,1543 C.
2. 0,1738 Grm. Substanz gaben 0,2164 H_2O = 0,0240 H und 0,4675 CO_2 = 0,1275 C.

	Gefunden		Berechnet
	1.	2.	
C	73,33	73,36	73,84
H	13,70	13,80	13,84
O	—	—	12,32
			100,00.

Genauere Resultate zu erlangen war mir nicht möglich und schreibe ich den Verlust an Kohlenstoff dem Umstande zu, daß stets kleine Mengen von Butylengas, welche höchst wahrscheinlich bei der Verbrennungstemperatur sich bilden, unverbrannt über das Kupferoxyd entweichen. Ich habe nämlich zu wiederholten Malen, auch bei Anwendung außerordentlich langer Schichten von Kupferoxyd und bei sorgfältigst geleiteter Verbrennung, kleine Mengen brennbarer Gase in den Absorptionsapparaten nachweisen können. Diese Gase bin ich geneigt für Butylen zu halten. Obige Zahlen beweisen aber zur Genüge, daß der Körper wirklich die dem *secundären Butyläther* oder *Dibutylenghydrat*

entsprechende Zusammensetzung besitzt.

Derselbe stellt ein dünnflüssiges, stark lichtbrechendes Liquidum von sehr angenehm pfeffermünzartigem Geruche und ähnlichem Geschmacke dar.

Sein specifisches Gewicht bei 21° C. ist $= \frac{2,2877}{3,0254} = 0,756$.

Die Dampfdichtebestimmung wurde nach Hofmann im Wasserdampfe ausgeführt und ergab folgende Zahlen :

Gewicht der Substanz $= 0,0583$ Grm.

Volum bei 100° $= 79,0$ CC.

Höhe der Quecksilbersäule im Dampf $= 562$ MM.

Höhe der Quecksilbersäule außerhalb der Hülle $= 70$ MM.

Barometerstand $= 752,2$ MM.

Daraus berechnet sich die Dampfdichte zu 4,4832 auf Luft $= 1$ und zu 129,7 auf Wasserstoff $= 2$.

Die dem Moleculargewichte 130 entsprechende theoretische Dampfdichte ist $= 4,4952$.

Die Siedepunkte der drei jetzt bekannten Butyläther sind die folgenden :

Ueberführung des secundären Butyläthers in secundäres Butyljodür und den secundären Butylalkohol.

Diese Ueberführung des secundären Butyläthers in secundäres Butyljodür mittelst Jodwasserstoff gelingt sehr leicht, wenn man den Aether mit seinem 8fachen Volum rauchender Jodwasserstoffsäure in Röhren einschließt und 30 Stunden lang auf 130° erhitzt. Druck ist beim Oeffnen der Röhren gar nicht wahrzunehmen. Das gebildete Butyljodür liegt gewöhnlich nach vollendeter Reaction am Boden der Röhre. Der Aether schwimmt auf der specifisch schwereren Jodwasserstoffsäure. Von aufgelöstem Jod wurde das Jodür durch Schütteln mit verdünnter Natronlauge befreit. Nach dem Trocknen über Chlorcalcium wurde es der fractionirten Destillation unterworfen. Die ganze Menge ging außer Spuren von niedriger und höher siedenden Producten genau zwischen 116,5 und 118° über. Aus den höher und niedriger siedenden Antheilen (von mehreren Darstellungen gesammelt) ließen sich noch geringe Mengen von bei 116,5 bis 118° Siedendem berausfractioniren; das Uebrige zeigte keine constanten Siedepunkte. Im Fractionskolben hinterbleiben geringe Mengen kohligter, stark jodhaltiger Substanzen. Bei Anwendung von ganz reinem secundärem Butyläther erhielt ich fast die theoretische Ausbeute an secundärem Butyljodür, so daß von einer gleichzeitigen Bildung anderer Jodüre überhaupt nicht die Rede sein kann.

Der Siedepunkt stimmt mit dem des secundären Butyljodürs aus Erythrit vollständig überein (117 bis 118° *).

Die Jodbestimmungen ergaben folgende Resultate :

1. 0,3795 Grm. Substanz ergaben 0,4818 AgJ = 0,26037 J
= 68,61 pC. J.
2. 0,4250 Grm. Substanz ergaben 0,5398 AgJ = 0,29172 J
= 68,64 pC. J.

Die berechnete Jodmenge beträgt 69,02 pC.

Obgleich nun dieses Jodür vollständig entscheidend für das Vorhandensein des Körpers

ist, so habe ich doch, um jeden noch übrig bleibenden Zweifel über die Identität dieses Jodürs mit dem secundären Butyljodür zu heben, die Ueberführung in das Acetat und den Alkohol, sowie auch die Oxydation des letzteren vorgenommen.

Die Ueberführung des secundären Butyljodürs in das Acetat wurde mittelst Silberacetat ausgeführt.

Da neben dem Ester :

bekanntlich sich leicht auch noch etwas Butylen nach der Gleichung :

bildet, so war auf letzteres Rücksicht zu nehmen.

Die berechneten Mengen von secundärem Butyljodür und Silberacetat wurden in einem Kolben zusammengebracht, unter Hinzufügung einer dem Butyljodür an Volum gleichen Menge von Eisessig.

Der Kolben stand mit einem Rücklaufskühler in Verbindung und dessen freies Ende wieder mit einem Brom ent-

*) De Luynes, Ann. chim. phys. [4] 2, 207.

haltenden Absorptionsapparat. Die Einwirkung beginnt, ohne dass man zu erwärmen braucht, fast augenblicklich unter heftiger Gasentwicklung, Erwärmung des Gemisches und Abscheidung von Jodsilber. Der Kolbeninhalt verwandelte sich hierbei in eine feste Masse. Erst nach längerem Verweilen auf dem Wasserbade verflüssigt sich die Masse wieder. Die während der Reaction entwickelten Gase waren vom Brom vollständig absorbirt worden.

Nachdem alle sichtliche Einwirkung vorüber war, wurde der Kolbeninhalt mit Aether verdünnt und das Jodsilber durch Filtration von der Flüssigkeit getrennt. Das Filtrat wurde mit kohlensaurem Natrium neutralisirt und nach dem Trocknen und Abdestilliren des Aethers der fractionirten Destillation unterworfen. Nach mehrmaliger Rectification zeigte es sich, dass die grösste Menge zwischen 111 und 112,5° überging.

Der Siedepunkt des secundären Butylacetats liegt nach de Luynes *) bei 111 bis 112°. Da das erhaltene Product sich noch jodhaltig erwies, so war die Erhöhung des Siedepunktes um 0,5° begreiflich. Durch mehrmalige Destillation über essigsames Silber wollte es mir nicht gelingen, das Jod vollständig zu entfernen; eben so wenig gelang dies durch Einschliessen des Productes in ein Rohr mit Silberacetat und sechsständiges Erhitzen auf 120 bis 125°. Zur Analyse eignete sich das Product selbstverständlich nicht und ich entschloß mich daher, dasselbe direct zu verseifen. Zu diesem Zwecke wurde das Acetat mit seinem achtfachen Volum höchst concentrirter Kalilauge in ein Rohr eingeschlossen und 30 Stunden lang auf 120° erhitzt. Der nach beendigter Umsetzung auf der Kalilauge schwimmende Alkohol wurde zuerst mit etwas Wasser gewaschen, dann über geschmolzenem kohlen-

*) Ann. chim. phys. [4] 2, 421.

saurem Kalium getrocknet und schliesslich unter Hinzufügung einer Spur Natrium destillirt. Er ging fast vollständig zwischen 96 und 99° über, besaß also den Siedepunkt des secundären Butylalkohols und zeigte ausserdem auch den diesem zukommenden eigenthümlichen Geruch und Geschmack. Nach de Luynes *) siedet der secundäre Butylalkohol zwischen 96 und 98°.

Da ich der geringen Menge wegen weder eine vollständige Entwässerung (die immer mit Verlust verbunden ist), noch wiederholte Fractionirung vornehmen konnte, so entschloß ich mich, den Alkohol direct zu oxydiren.

Die Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure erfolgt nach folgendem Schema :

Die berechnete Menge von Kaliumbichromat wurde in 8 procentiger wässriger Lösung angewandt, mit der Schwefelsäure gemischt und nach dem Erkalten der Flüssigkeit der Alkohol zugefügt. Das Gemisch wurde in Röhren eingeschlossen und 6 Stunden lang im Wasserbade auf 100° erhitzt. Die vollkommen grüne Flüssigkeit wurde nun bis zur Trockne abdestillirt. Das nach Essigsäure und nicht nach Ketonen riechende Destillat wurde in zwei Hälften getheilt. Die eine wurde mit kohlensaurem Kalium genau neutralisirt, in eine Retorte gegeben und nach Zusatz der anderen Hälfte abermals zur Trockne destillirt. In der Retorte hinterblieb ein Rückstand, der ganz das Aussehen von geschmolzenem essigsaurem Kalium besaß. Dieser Rückstand wurde in wenig Wasser gelöst und nach vorherigem Zusatz von Phosphorsäure abermals zur Trockne abdestillirt. Beide so erhaltenen Destillate reagirten sauer und besaßen ganz den Geruch und Geschmack von verdünnter Essigsäure. Sie wurden beide mit

*) Ann. chim. phys. [4] 2, 422.

überschüssigem kohlensaurem Silber geschüttelt, aufgeköcht und siedend heiß filtrirt. Beide Filtrate schieden beim Eindampfen Krystallschuppen ab vom Aussehen des essigsauren Silbers. Dieselben wurden, jede für sich, noch einmal umkrystallisirt und dann zu Silberbestimmungen verwendet.

Destillat I. 0,1068 Grm. Salz gaben 0,0686 Silber = 64,53 pC. Silber.

Destillat II. 0,1942 Grm. Salz gaben 0,1264 Silber = 64,57 pC. Silber.

Das essigsaure Silber verlangt 64,67 pC. Silber. Es war somit in beiden Destillationen nur Essigsäure vorhanden gewesen, diese somit das einzige Product der Oxydation. Der oxydirte Alkohol war deshalb secundärer Butylalkohol, da nur dieser durch Chromsäure geradeauf in Essigsäure verwandelt wird.

Schließlich sind noch die bei der Darstellung des secundären Butylacetats auftretenden, von vorgelegtem Brom absorbirten Gase zu erwähnen. Das unveränderte Brom wurde mit Kalilauge geschüttelt und hinterliefs nun ein farbloses Oel, welches, nachdem es einige Zeit mit einem Stückchen geschmolzenem Chlorcalcium in Berührung gewesen war, fast vollständig zwischen 156 und 160° überging. Leider war die Menge desselben so gering und zersetzte sich überdies noch bei der Destillation unter Abgabe von etwas Bromwasserstoff, daß ich an eine fortgesetzte Fractionirung nicht denken konnte. Eine nähere Untersuchung war deshalb nicht ausführbar. Immerhin stimmt der Siedepunkt des erhaltenen Dibromürs so nahe zu dem des Pseudobutylendibromürs (159°, während Butylendibromür bei 166°, Isobutylendibromür bei 149° sieden), daß die vorauszusehende Bildung *) von Pseudobutylen durch diese Beobachtung wohl genügend festgestellt ist.

*) Ann. chim. phys. [4] 3, 421.

Einen Theil des secundären Butyläthers verwendete ich noch zur Untersuchung seines Verhaltens zu Schwefelsäure. Bekanntlich werden durch die letztere die secundären Alkohole sehr leicht in die Kohlenwasserstoffe C_4H_{10} übergeführt, und es war daher von Interesse, zu versuchen, ob die Aether derselben sich ähnlich verhalten, ob speciell der secundäre Butyläther durch Schwefelsäure leicht in Pseudobutylen verwandelt werde :

Zur Ausführung des Versuches wurde die englische Schwefelsäure langsam zum Aether hinzutropfen gelassen. Sehr schnell färbt sich die Schwefelsäure dunkelbraun. Eine Gasentwicklung liefs sich aber erst beim Erhitzen des Gemenges im Wasserbade beobachten. Die Gase wurden, nachdem sie durch Kalilauge gewaschen waren, in zwei mit Kältemischung umgebenen Cylindern aufgefangen. Nach längerem Erhitzen liefs sich indessen in den Cylindern keine Spur einer Flüssigkeit bemerken, welche Pseudobutylen hätte sein können. Dagegen war viel schweflige Säure entstanden. Der Versuch wurde nun zum zweiten Male unter Anwendung von Schwefelsäure, die mit ihrem gleichen Volum Wasser verdünnt war, angestellt. Selbst nach stundenlangem Erhitzen im Wasserbade blieb die Säure ohne alle Einwirkung auf den Aether, welcher sich vielmehr nach dem Erkalten des Gemisches mit vollkommen unveränderten Eigenschaften an der Oberfläche sammelte. Es ist daher augenscheinlich der secundäre Butyläther der Schwefelsäure gegenüber bedeutend beständiger, als sein Alkohol.

Die von mir studirte Reaction zwischen Aethylidenoxychlorid und Zinkäthyl ist jedenfalls auch in weiteren Richtungen verwertbar.

Substituirt man dem Zinkäthyl die Zinkverbindungen anderer Alkoholradicale, so wird das Product stets ein Aether eines Alpha-secundären Alkohols sein müssen. So wird z. B. Zinkmethyl den Isopropyläther,

Zinkisamyl einen Alpha-secundären Isoheptyläther

liefern u. a. m.

Es ist wohl kaum zu bezweifeln, daß auch die Homologen des Aethylaldehyds sich wie dieser zu Salzsäure verhalten und Alkylidenoxychloride liefern werden, welche dann ebenfalls mit Zinkäthyl Aetherarten geben müssen. Das aus dem Propylaldehyd darzustellende Propylidenoxychlorid z. B. würde mit Zinkäthyl den Aether des Beta-secundären Amyls liefern :

aus welchem ohne Zweifel durch Vermittelung seines Jodürs der noch unbekannte Beta-secundäre Amylalkohol ($\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}[\text{OH}] \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$) darstellbar sein wird. Es würde dadurch die von mir ausgeführte Reaction eine so ausgedehnte Anwendung zur Synthese secundärer Alkohole erhalten können, daß kaum ein anderes Verfahren ihm in der Vielseitigkeit seiner synthetischen Ziele an die Seite gesetzt werden könnte.

Ich kann diese Arbeit nicht schliessen, ohne dem Herrn Professor Dr. Wislicenus, in dessen Laboratorium ich diese Arbeit ausführte, für die mir zu jeder Zeit zu Theil gewordene freundliche Unterstützung in Rath und That meinen herzlichsten, besten Dank auszusprechen.

Ueber das Gentisin ;

von *H. Hlasiwetz* und *J. Habermann*.

(Eingelaufen am 24. September 1874.)

E r s t e A b h a n d l u n g.

(Der kaiserlichen Academie der Wissenschaften in Wien vorgelegt
am 23. Juli 1874.)

Unter den vielen ausgezeichneten und zum Theile seltenen chemischen Präparaten der Wiener Weltausstellung befand sich auch eine grössere Quantität Gentisin (Gentianin), welches Herr H. Tromsdorff eingesendet hatte : eine schöne krystallinische Verbindung, von der man bis jetzt kaum mehr kennt, als die empirische Formel.

Das Gentisin gehört heute noch unter die „corps a séries“, wie sie Gerhardt nannte, die den Anhang der Lehr- und Handbücher bilden, und unter denen man, Dank unseren erweiterten Anschauungen und verbesserten Methoden, mehr und mehr aufzuräumen beginnt.

Da hier die Vorarbeit einer verlässlichen Fabrik der sehr mühsamen und langwierigen Darstellung eines seltenen Materials überhob, glaubten wir die Gelegenheit, uns in den Besitz des erwähnten Präparates von Tromsdorff setzen zu können, nicht unbenutzt lassen zu sollen. Wir konnten dem-