Butylalkohols, der an der Reaction keinen Theil genommen hatte, mit einer unbedeutenden Menge Jodphosphor destillirt, darauf mit Jod behandelt, mit Aetzkali entfärbt, mit Wasser ausgewaschen und schliesslich durch CaCl_2 getrocknet.

Bei nachheriger Destillation des Jodürs ging ein grosser Theil zwischen 127° und 132° über. Diese Portion wurde einer zweiten Destillation unterworfen, wobei der Theil, welcher bei 130° übergang, gesondert aufgefangen wurde. Die Analyse dieses Products ergab folgende Resultate:

- 1) 0,2895 Grm. Substanz gaben 0,3706 Grm. Jodsilber, entspr. 69,17 p.C. Jod.
- 2) 0,5305 Grm. Substanz gaben 0,6835 Grm. Jodsilber, entspr. 69,62 p.C. Jod.

Das Jodbutyl enthält 69,02 p.C. Jod.

Normales Jodbutyl ist eine schwere Flüssigkeit, in Wasser unlöslich; sein Geruch hat Aehnlichkeit mit dem Jodäthyls.

Die Jodüre der mit dem normalen Butylalkohl isomeren Alkohole haben bekanntlich die Eigenschaft, bei Behandlung mit alkoholischer Kalilauge, ziemlich leicht in Jodwasserstoff und Butylen zu zerfallen. Das Jodür des normalen Butylalkohols giebt unter denselben Verhältnissen, wie in der folgenden Abhandlung dargelegt werden soll, nicht leicht und nur in kleiner Menge Butylen, ist aber im Gegentheil geneigt eine doppelte Zersetzung zu erfahren.

Ueber das Verhalten des normalen Jodbutyls gegen alkoholische Kalilauge;

von

Alexander u. Michael Saytzeff.

Um die Producte der Einwirkung alkoholischer Kalilauge und Jodbutyl zu studiren, haben wir davon folgende

des normalen Jodbutyls gegen alkohol. Kalilauge. 89

Gewichtsmengen angewandt: auf 100 Grm. Jodür 200 Grm. Kalihydrat und 150 Grm. 90procentigen Alkohol. Von dieser Menge Kalihydrat wurde soviel wie möglich in den 150 Grm. Alkohol gelöst und der Rest in Pulverform hinzugefügt. Das Gemisch wurde in einem mit dem unteren Ende des Kühlapparates verbundenen Kolben im Wasserbade zum Kochen erhitzt, und dann das Jodbutyl durch eine Röhre mit Hahntrichter nach und nach, und zwar ziemlich viel auf ein Mal, eingetragen. Hierbei entwickelte sich Butylengas. Dasselbe wurde aus dem oberen Ende des Kühlers erst durch eine Waschflasche mit Wasser und hernach in einen Gasometer geleitet. Nachdem so alles Jodür zugesetzt war, wurde, um es vollständig zu zersetzen, das Gemisch noch eine Zeitlang im Kochen erhalten.

Bei Ausführung unserer Versuche verbrauchten wir zwei Mal, je 100 Grm. Jodbutyl. Das erste Mal nahmen wir eine solche Portion Aetzkali, wie sie Butlerow¹⁾ gebrauchte, um Butylen aus primärem Jodisobutyl zu bereiten, wir erhielten dabei ungefähr 2,8 Liter Butylen. Das zweite Mal wurde von uns die oben erwähnte Portion Aetzkali verbraucht und wir gewannen circa 3,5 Liter Butylen. Eine so geringe Ausbeute an Butylen liess uns vermuthen, dass bei jener Reaction zugleich mit demselben noch ein anderes Product und zwar in verhältnissmässig grosser Menge gebildet werde. Es ist uns gelungen, diese Substanz in der alkoholischen Lösung aufzufinden.

Bei Zusatz von Wasser zur alkoholischen Lösung im Kolben schied sich an der Oberfläche der Flüssigkeit sofort eine bedeutende Schicht mit deutlichem Aethergeruch aus. Diese Schicht wurde abgehoben und die übrig gebliebene Flüssigkeit so lange destillirt, bis das Destillat durch Wasserzusatz sich nicht weiter trübte. Zu dem ganzen auf diese Weise erhaltenen Destillat wurde Wasser hinzugefügt, die auf der Oberfläche sich bildende Schicht

¹⁾ Zeitschr. Chem. 1870, 238.

entfernt und zu der erst ausgeschiedenen Flüssigkeitsschicht hinzugefügt. Das Ganze wurde mit Wasser gewaschen, und um daraus den Alkohol vollkommen zu entfernen hernach auf gestossenes Chlorcalcium gegossen, schliesslich mit metallischem Natrium versetzt. Die auf diese Weise behandelte Flüssigkeit ging bei einer Temperatur zwischen 85° und 95° fast vollkommen über. Während der Destillation wurde die Portion, welche zwischen 87° und 90° übergang und diejenige, die zwischen 91° und 94° siedete, gesondert aufgefangen und der Analyse unterworfen. Dieselbe ergab folgende Resultate:

- 1) 0,251 Grm. der Flüssigkeit, die zwischen 87° und 90° kochte, gaben 0,628 Grm. CO_2 und 0,3105 Grm. H_2O .
- 2) 0,3306 Grm. der Flüssigkeit, die zwischen 91° und 94° kochte, gaben 0,833 Grm. CO_2 und 0,4095 Grm. H_2O .

	Gef.		Die Formel $\left. \begin{array}{l} \text{C}_4\text{H}_9 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right\} \text{O}$
	1.	2.	verlangt
C	68,72	68,23	70,58
H	13,74	13,76	13,72.

Diese Ziffern stehen am nächsten dem Procentgehalt des Aethyl-Butyläthers; das Minus an Kohlenstoff rührt wahrscheinlich von der Beimischung gewöhnlichen Alkohols her. Zur völligen Entfernung desselben wurde die Portion, welche zwischen 91° und 94° übergang, noch ein Mal in der Wärme mit Natrium behandelt und darauf einer Destillation unterworfen. Ein grosser Theil dieser Flüssigkeit destillirte bei einer Temperatur zwischen $91,5^{\circ}$ und $92,5^{\circ}$ über. Sie wurde besonders aufgefangen und analysirt.

0,135 Grm. Substanz gaben 0,3467 Grm. CO_2 und 0,1714 Grm. H_2O .

		Ber.	Gef.
C_6	72	70,58	70,04
H_{14}	14	13,72	14,10
O	16	15,70	
		<hr/> 102	100,00.

Die untersuchte Flüssigkeit besitzt also die Zusammensetzung des Aethyl-Butyläthers. Um zu beweisen, dass

des normalen Jodbutyls gegen alkohol. Kalilauge. 91

diese Flüssigkeit wirklich der vermuthete Aether ist, zersetzten wir ihn durch Jodwasserstoffsäure bei einer Temperatur von 100° in einer zugeschmolzenen Glasröhre. Nach dem Oeffnen der Röhre wurde der Inhalt in Wasser gegossen und das sich dabei ausscheidende schwere Oel von der übrigen Flüssigkeit getrennt. Dieses Oel gab, nachdem es durch Alkalien entfärbt, mit Wasser gewaschen und durch Chlorcalcium getrocknet worden war, nach mehrmaligen fractionirten Destillationen Producte von ungefähr 72° und von 130° Siedetemperatur. — Diese Siedepunkte stimmen mit denen des Jodäthyls und Jodbutyls überein, und es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass die analysirte Flüssigkeit wirklich Aethyl-Butyläther war.

Aethyl-Butyläther ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit von ähnlichem Geruch wie der gewöhnliche Aether. In Wasser ist er fast gar nicht löslich. Sein spec. Gew. bei 0° ist gleich 0,761. Er siedet zwischen $91,5^{\circ}$ und $92,5^{\circ}$.

Bei der Einwirkung der alkoholischen Lösung von Aetzkali auf normales Jodbutyl bilden sich Butylen und Aethyl-Butyläther. Von 100 Grm. Jodür erhielten wir ungefähr 35 Grm. unreinen Aether und circa 25 Grm. Aether, der bei einer Temperatur von 90° bis 94° kocht, was ungefähr 50 p.C. der berechneten Menge ausmacht.

Das Butylen, aus dem normalen Butylalkohol auf oben beschriebene Weise erhalten, ist bei gewöhnlicher Temperatur und Druck ein Gas; dasselbe lässt sich durch Abkühlung mit einer Kältemischung von Eis und Kochsalz in eine leicht bewegliche Flüssigkeit verwandeln. Der Kochpunkt des flüssigen Butylens wurde nicht bestimmt (theils aus Mangel an Material, theils um das ziemlich kostbare Material nicht zu verlieren). Es hat den für die Kohlenwasserstoffreihe C_nH_{2n} charakteristischen unangenehmen Geruch. Von Brom wird es ziemlich rasch absorbirt.

Da das normale Jodbutyl folgender Weise zusammengesetzt ist:

so können nach Entziehung der Elemente des Jodwasserstoffs folgende vier Butylene entstehen:

1.	2.	3.	4.
CH_3	CH_3	CH_2'	CH_3
CH_2	CH'	CH_2	CH_2
CH'	CH_2	CH_2	CH_2
CH_2'	CH_2'	CH_2'	CH'' .

Um die Frage zu entscheiden, welche von diesen Formeln dem von uns bereiteten Butylen zugehört, benutzten wir die Reactionen, welche bei ähnlichen Fragen schon öfters mit Erfolg Anwendung gefunden haben, nämlich das Verhalten gegen Jodwasserstoff und unterchlorige Säure.

Wenn das erhaltene Butylen nach Zusatz von Jodwasserstoff oder unterchloriger Säure normales Jodbutyl oder Chlorhydrin giebt, welches nach Substitution des Chlors durch Wasserstoff in normalen Butylalkohol sich verwandelt, so erhalten wir keine Antwort auf unsere Frage, da alle oben erwähnten Modificationen des Butylens fähig sind sich in das Jodür des normalen Alkohols und des erwähnten Chlorhydrins zu verwandeln. Wenn aber die Jodwasserstoffsäure oder die unterchlorige Säure nach ihrer Vereinigung mit dem untersuchten Butylen das Jodür des secundären Butylalkohols oder auch ein solches Chlorhydrin liefern, welches nach Substitution des Chlors durch Wasserstoff in secundären Butylalkohol übergeht, so können wir mit Recht schliessen, dass das Butylen nach der Formel 1 oder 2 zusammengesetzt sei, nicht aber noch Formel 3 und 4, da nur die Modificationen des Butylens der ersten und zweiten Formel durch Jodwasserstoffsäure und unterchlorige Säure in secundären Butylalkohol überzugehen fähig sind.

Sehen wir, welche Resultate die zur Lösung dieser Frage von uns angestellten Untersuchungen ergeben haben.

Wirkung der Jodwasserstoffsäure auf Butylen. Das Butylen verbindet sich mit der Jodwasserstoffsäure nur in zugeschmolzenen Gefässen und zwar bei warmer Zimmertemperatur um so rascher, je wärmer es ist. Zu diesem Zwecke brachten wir das Butylen aus dem Gasometer in Glasballons, gossen in dieselben eine kalt gesättigte wässrige Lösung rauchender Jodwasserstoffsäure in bedeutendem Ueberschuss, schmolzen darauf die Ballons zu und liessen sie ruhig, bei einer Temperatur von $21-22^{\circ}$, stehen. Schon nach 24 Stunden zeigte sich in den Ballons eine ziemlich bedeutende Schicht Oel. Nach Verlauf von drei bis vier Tagen wurden dieselben unter Wasser geöffnet, das ausgeschiedene schwere Oel von der übrigen Flüssigkeit getrennt, das übrig gebliebene Butylen in einen Ballon von kleinerem Umfange übergeleitet, und darin mit einer rauchenden Lösung von Jodwasserstoffsäure von Neuem gemischt. Der Ballon wurde sodann wieder zugeschmolzen. Das erhaltene Oel, das Jodür, wurde zwei Mal mit Wasser gewaschen und durch Chlorealcium getrocknet; es destillirte fast die ganze Quantität bei einer Temperatur von 116° bis 120° über. Aus den gesammten Ballons erhielten wir 10 Grm. Jodür, von denen ungefähr 8 Grm. bei eben angezeigter Temperatur übergingen.

Nach dem Kochpunkte dieses Oels zu urtheilen, ist es entweder das Jodür des Methyl-Aethyl-Carbinols (dessen Kochpunkt nach Lieben bei $119-120^{\circ}$ liegt), oder das Jodür des primären Isobutylalkohols (Kochpunkt nach Würtz = 120° , nach Pierre und Puchot $122,5^{\circ}$); jedenfalls aber nicht normales Jodbutyl (welches bei ungefähr 130° siedet).

Da die Entstehung dieses Oels kaum bezweifeln lässt, dass es Jodbutyl ist, so unterliessen wir es, dasselbe zu analysiren, und versuchten gleich, es in den Essigäther und weiter in den Alkohol überzuführen.

Das erhaltene Jodbutyl reagirte ziemlich heftig auf eine Mischung von Silberacetat und Essigsäurehydrat, wobei eine bedeutende Menge Butylen ausgeschieden wurde.

Um das dabei gebildete Butylen nicht zu verlieren, verfahren wir folgender Weise: die nöthige Quantität von Silberacetat und Essigsäurehydrat (Eisessig) wurde vorher in einem Mörser gemischt und darauf in einen Kolben gebracht, dessen Hals das untere Ende eines Kühlers und die Röhre eines Hahntrichters luftdicht umschloss; das obere Ende des Kühlers verbanden wir, zum Auffangen des Butylens, durch eine Kautschuckröhre mit dem Gasometer. Das Jodür wurde in dünnem Strahl mit einem Male zugegossen, und dabei der Kolben abgekühlt. Die Reaction begann sofort; jedoch musste, um eine vollkommene Umwandlung des Jodürs in Aether zu erzielen, die Mischung im Wasserbade erwärmt werden. Im Anfange, so lange noch Butylen frei wurde, erwärmten wir nur schwach, erst zuletzt brachten wir das Wasser zum starken Sieden. Nach zweistündiger Erhitzung im Wasserbade destillirten wir den Inhalt des Kolbens im Sandbade bis zur Trockne ab. Das saure Destillat wurde mit Wasser verdünnt, anfangs mit Aetzkali, hernach mit Potasche gesättigt, worauf sich eine angenehm riechende Flüssigkeitsschicht von Butylacetat ausschied. Dieses Product, nachdem es mit Wasser gewaschen und durch Chlorcalcium getrocknet war, destillirte zwischen 110° und 113° über.

Um aus diesem Aether den Butylalkohol zu gewinnen, wurde derselbe mit einer concentrirten Lösung von Aetzkali in einer zugeschmolzenen Glasröhre erwärmt. Nach 10stündiger Erwärmung bis auf 120° wurde die Glasröhre geöffnet, der Inhalt in einen Kolben gegossen und bis zur Trockne abdestillirt. Nach Hinzufügung von Potasche zu dem aus zwei Schichten bestehenden Destillate nahm die obere Schicht bedeutend zu. Dieselbe wurde abgehoben, durch geschmolzene Potasche getrocknet, und, um alles Wasser zu entfernen, darin zuletzt ein Stückchen Natrium gelöst. Bei nachheriger Destillation ging aller Alkohol zwischen 97° und 100° über. Derselbe ist eine farblose Flüssigkeit von angenehmem Alkoholgeruch, welcher aber mit dem Geruch des primären oder tertiären Butylalkohols gar keine Aehnlichkeit hat.

des normalen Jodbutyls gegen alkohol. Kalilauge. 95

Die obigen Thatsachen unterstützen die Annahme, dass das Jodür, welches wir aus Butylen und Jodwasserstoffsäure erhalten haben, secundäres Jodbutyl ist. Um dafür einen weiteren Beweis zu gewinnen, unterwarfen wir den Alkohol, welchen wir aus jenem Jodür erhalten hatten, der Oxydation.

Wir verwandten dazu ungefähr 2 Grm. und brachten diese Menge zu einem gut abgekühlten Gemisch von 5 Grm. Kaliumbichromat und 8 Grm. Schwefelsäure, welche durch 80 Grm. Wasser verdünnt war, und zwar in einer Glasröhre, welche sofort hermetisch verschlossen wurde. Beim Schütteln des Röhrchens macht sich sofort der Beginn der Reaction bemerklich; um dieselbe zu Ende zu führen, wurde das Röhrchen im Luftbade noch acht Stunden lang auf 90° erwärmt. Die Flüssigkeit wurde hernach in einen Kolben gebracht, mit der gleichen Menge Wasser verdünnt und der Destillation unterworfen. Anfangs ging in die Vorlage eine ölige Flüssigkeit über, jedoch in so geringer Menge, dass es uns nicht gelang weder ihren Siedepunkt, noch ihre Zusammensetzung zu bestimmen. Ihr Geruch (der sich durchaus von dem Geruche der Butylaldehyde unterscheidet), die Schwierigkeit womit sie Silberoxyd reducirte und die Fähigkeit derselben, sich mit Natriumbisulfit zu verbinden, lassen kaum bezweifeln, dass sie ein Keton und wahrscheinlich Methyl-Aethyl-Keton ist.

Um zu erfahren, ob sich während der Oxydation eine oder mehrere Säuren bilden, wurde das weitere saure wässrige Destillat genau so behandelt, wie Lieben¹⁾ mit dem sauren Destillate verfahren hat, welches er durch Destillation der Oxydations-Producte seines Alkohols erhielt. Das Destillat wurde in zwei Theile getheilt, der eine Theil durch Kaliumcarbonat neutralisirt, darauf der andere Theil hinzugefügt und bis zur Trockne abdestillirt. Das erhaltene Destillat wurde durch Silberoxyd neutralisirt, bis zum Beginn der Krystallisation eingedampft, filtrirt und die Lösung zum Auskrystallisiren des Silbersalzes hingestellt (Silbersalz aus

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 101, 116.

dem Destillate). Der Rest wurde mit einer concentrirten Lösung von Phosphorsäure destillirt, dieses Destillat ebenfalls durch Silberoxyd neutralisirt, eingedampft, filtrirt und der Krystallisation überlassen (Silbersalz aus dem Reste). Beide Salze krystallisiren in Nadelform; sie wurden vor der Analyse im Exsiccator getrocknet. Dieselbe gab folgende Resultate:

Salz aus dem Destillate: 0,492 Grm. Substanz gaben 0,318 Grm. Silber, entspr. 64,63 p.C. Silber.

Salz aus dem Reste: 0,3205 Grm. Substanz gaben 0,2065 Grm. Silber, entspr. 64,43 p.C. Silber.

Im Silberacetat sind 64,67 p.C. Silber enthalten.

Bei der Oxydation jenes Alkohols bildet sich also ausser Methyl-Aethyl-Keton nur noch Essigsäure, was darauf hinweist, dass der oxydirte Butylalkohol ein secundärer ist, und es unterliegt demnach kaum einem Zweifel, dass das Jodür, hervorgegangen aus Butylen und Jodwasserstoffsäure, wirklich secundäres Jodbutyl ist.

Wirkung der unterchlorigen Säure auf Butylen. Die unterchlorige Säure war nach der Vorschrift von Butlerow¹⁾ bereitet. Zur Reaction des Butylen auf unterchlorige Säure wurde eine zweihalsige Woulff'sche Flasche benutzt. In den einen Tubulus war mit gut schliessendem Kork die Röhre eines Hahntrichters eingesetzt, durch welche später Wasser in dem Maasse einfloss, als das Butylen resorbirt wurde; der andere umschloss eine breite gebogene Glasröhre, deren anderes Ende in den Stopfen des Kolbens gefügt war, der die unterchlorige Säure enthielt. Dieser Kolben mit unterchloriger Säure wurde mit der Woulff'schen Flasche erst verbunden, nachdem dieselbe mit Butylen gefüllt worden war. Der ganze Apparat wurde sodann in ein schwach erleuchtetes Zimmer gestellt. Die Resorption ging sehr langsam vor sich, und war für 2½ Liter Butylen, die wir zur Reaction gebrauchten, erst nach fünf Tagen beendigt.

Als alles Butylen resorbirt war, wurde der Ueberschuss von unterchloriger Säure durch Natriumbisulfit zerstört, und

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 144, 41.

der Inhalt des Kolbens der Destillation unterworfen. Das Chlorhydrin des Butylenglycol (durch directe Verbindung des Butylen mit $\begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{H} \end{smallmatrix} \text{O}$ gebildet), welches in dem wässerigen Destillate enthalten war, wurde von uns nicht abgeschieden, sondern es wurde die ganze Masse des Destillates auf einprocentiges Natriumamalgam gegossen, um das Chlorhydrin zu reduciren. Als alles Natriumamalgam zersetzt war, wurde die Flüssigkeit vom Quecksilber entfernt und wiederum auf frisches einprocentiges Amalgam gebracht. Lieben¹⁾ hat in seiner Arbeit „Ueber die Wirkung der unterchlorigen Säure auf Butylen“ die Vermuthung ausgesprochen, dass vielleicht bei Behandlung des Chlorhydrins mit Natriumamalgam das Chlor durch Wasserstoff nicht ersetzt, sondern dass das Chlorhydrin durch Einwirkung des bei der Reaction sich bildenden Natrons in Butylenoxyd verwandelt werde, welches durch nachherige Vereinigung mit Wasserstoff Alkohol bilde. Angesichts dieser Vermuthung Lieben's bemühten wir uns, während der Reaction des Chlorhydrins die saure Reaction durch Ansäuern mit Salzsäure zu unterhalten. Als auch die zweite Portion des Amalgams sich zersetzt hatte, wurde sie wiederum vom Quecksilber abgegossen, darauf mit Potasche versetzt und der Destillation unterworfen. Nach Zusatz von Potasche zum Destillat schied sich eine geringe Schicht von Alkohol aus, die abdestillirt wurde.

Aus dem so erhaltenen Destillat wurde der durch Potasche ausgeschiedene Alkohol gesammelt. Da die Menge desselben zu gering war um den Siedepunkt zu bestimmen, so bemühten wir uns auch nicht, ihn vollkommen wasserfrei darzustellen, unterwarfen ihn vielmehr, wie er war, der Oxydation. Wie bei der Oxydation des Butylalkohols aus secundärem Jodbutyl wurde auch hier die Oxydation eingeleitet. Das saure wässerige Destillat, durch Destillation der Oxydationsproducte erhalten, wurde mit Silberoxyd neutralisirt, darauf die Lösung eingedampft, filtrirt und

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 151, 127.

98 A. u. M. Saytzeff: Ueber das Verhalten

unter dem Exsiccator verdunstet, bis fast der letzte Rest von Wasser entfernt war. Das auf diese Weise ausgeschiedene Silbersalz wurde erst zwischen Fliesspapier, dann im Exsiccator getrocknet und schliesslich einer Analyse unterworfen.

0.1287 Grm. Substanz gaben 0.0817 Grm. Silber, entspr. 63,48 p.C. Silber.

Das Silberacetat enthält 64,67 p.C. Silber; das Silberpropionat 59,66 p.C. Silber.

Hieraus geht hervor, dass das Hauptproduct der Oxydation des erhaltenen Alkohols Essigsäure war, woraus man weiter schliessen kann, dass das Butylen mit unterchloriger Säure ebenfalls secundären Butylalkohol liefert. Der Geruch dieses Alkohols war auch vollkommen gleich dem des secundären Butylalkohols.

Ogleich die von uns gemachten Beobachtungen die daraus gezogenen Schlüsse kräftig unterstützen, so halten wir es doch für nöthig, noch weitere Thatsachen zu sammeln, um jeden Zweifel über die Zusammensetzung und die Natur unserer Alkohole zu beseitigen. Wir beabsichtigen deshalb die Reaction zu wiederholen, sobald es uns möglich ist, eine grössere Portion Butylalkohol, als uns bis jetzt zu Gebote stand, zu verwenden. Wir haben zu obigen Versuchen im Ganzen etwa 70 Grm. davon verbraucht.

Aus Obigem geht ziemlich unzweifelhaft hervor, dass das aus normalem Butylalkohol gewonnene Butylen mit Jodwasserstoffsäure und wahrscheinlich auch mit unterchloriger Säure secundären Butylalkohol liefert. Erstere Thatsache allein genügt, um daraus zu folgern, dass für die Constitution des Butylens aus normalem Alkohol von den vier oben verzeichneten theoretisch-möglichen Formeln nur zwei zulässig sind, und zwar die erste oder die zweite Formel:

des normalen Jodbutyls gegen alkohol. Kalilauge. 99

Welche von beiden die Constitutions-Formel des Butylen aus normalem Alkohol ist, bleibt vor der Hand noch unentschieden; wir sind jedoch geneigt, der ersten Formel den Vorzug zu geben, aus folgenden Gründen:

Wenn wir die die Constitution ungesättigter Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n} ausdrückenden Formeln betrachten, z. B.:

und wenn wir uns der erfolglosen Versuche erinnern, Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n} zu erhalten, wie z. B.:

das Methylen $CH_2''^1)$, das Aethylen $\begin{array}{c} CH_3^2) \\ CH'' \end{array}$ und das Pro-

pylen $\begin{array}{c} CH_3^3) \\ CH'' \end{array} CH_2'^4)$, so kommen wir unwillkürlich zu dem $CH_3 \quad CH_2'$

Schlusse, dass nur diejenigen Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n} de facto existiren können, in denen die freie Affinität nicht einem, sondern zwei Atomen Kohlenstoff zugehört und zwar zwei benachbarten Kohlenstoffatomen, d. h. zwei Kohlenstoffatomen, die unmittelbar mit einander verbunden sind; oder wenn wir, die Ansicht der meisten Chemiker theilend, annehmen, dass eigentlich freie Affinitäten nicht existiren, so kann man diesen Schluss auch dahin formuliren: dass nur solche Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n} existiren können, bei denen zwei benachbarte Kohlenwasserstoffatome unter einander in zweifacher Vereinigung sich befinden.

Bis jetzt ist noch keine Thatsache bekannt, die jener Ansicht widerspräche; indem wir letztere auf die an-

¹⁾ Butlerow, Ann. Chem. Pharm. 111, 242.

²⁾ Tollens, Ann. Chem. Pharm. 137, 311.

³⁾ Friedel u. Ladenburg, Zeitschr. Chem. 1868, 47.

⁴⁾ Butlerow, Ber. Berl. chem. Ges. 1870, 624.

geregte Frage über die Constitution des Butylens aus Normal-Alkohol anwenden, müssen wir unbedingt schlies-

sen, dass dasselbe die Formel $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \\ \text{CH}' \\ \text{CH}_2' \end{array}$ hat, da nur die Modi-

fication des Butylens von dieser Formel obiger Annahme gemäss existiren kann. Butylen nach der zweiten Formel, ebenso auch Butylene nach der Formel 3 und 4, deren Bildung allerdings aus normalem Alkohol theoretisch für möglich gehalten wurde, können auf Grund desselben Schlusses nicht existiren.

Für die von uns gewählte Formel des Butylens aus Normal-Alkohol spricht noch die Gesetzmässigkeit, auf welche zuerst Markownikow hingewiesen hat, dass nämlich bei Ausscheidung der Haloidwasserstoffsäure aus Kohlenstoffverbindungen mit dem Haloid dasjenige Wasserstoffatom entweicht, welches dem benachbarten Kohlenstoffatome angehört, d. h. das Wasserstoffatom, welches demjenigen Kohlenstoffatome angehört, das sich in unmittelbarer Verbindung mit dem Kohlenstoffatome befindet, womit das Haloid verbunden ist. In der That, das nor-

male Jodbutyl hat die Formel: $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{J} \end{array}$, und enthält also

nur ein dem mit Haloid verbundenen Kohlenstoff benachbartes Kohlenstoffatom. Wenn wir nun dem normalen Jodbutyl, nach oben erwähntem Gesetze, Jodwasserstoff entziehen, so kommen wir nur auf die eine Constitutions-Formel des resultirenden Butylens und zwar zu der Formel:

CH' . — Diese Formel wurde von uns auch als die Con-

stitutions-Formel des Butylens aus normalem Alkohol acceptirt.

Die Ergebnisse der obigen Versuche lassen sich in folgenden Sätzen zusammenfassen:

1. Die Chloride der Fettsäuren wie auch die einiger Säuren der aromatischen Reihe gehen bei Einwirkung von Wasserstoff im *status nascens* in die entsprechenden Alkohole über. Der Bildung der Alkohole geht wahrscheinlich die Bildung von Aldehyden voraus.

2. Die zusammengesetzten Aetherarten, welche bei der Einwirkung des Natriumamalgams auf ein Gemisch von Säurehydrat mit dem Säurechloride entstehen, sind nicht das erste Product der Reaction, sondern sie bilden sich auf Kosten des zuvor erzeugten Alkohols und des Säurechlorids.

3. Bei Einwirkung des Natriumamalgams auf ein Gemisch von Säurechlorid mit Säurehydrat bilden sich Säureanhydride, welche mit Wasserstoff im *status nascens* gleichfalls Alkohol erzeugen.

4. Die Voraussetzung, dass neben dem Gährungs-Butylalkohol noch ein zweiter, primärer, isomerer Butylalkohol existire, hat sich als richtig erwiesen.

5. Die Siedetemperatur des normalen Butylalkohols ist genau diejenige, welche sich für die wirklich homologe Verbindung des normalen Aethylalkohols und Propylalkohols aus den Siedepunkten des letzteren berechnet. Dass die Siedetemperatur des Gährungs-Butylalkohols von der des normalen Butylalkohols abweicht, rührt eben daher, dass derselbe nicht wirklich homolog mit dem normalen Propyl- und Aethylalkohol, und dem normalen Butylalkohol bloss isomer ist.

6. Das normale Jodbutyl unterscheidet sich von dem Jodür des anderen Butylalkohols dadurch, dass es grosse Neigung zeigt, eine doppelte Zersetzung einzugehen.

7. Butylen, aus normalem Butylalkohol erhalten, verwandelt sich durch Jodwasserstoffsäure und unterchlorige Säure in secundären Butylalkohol.

8. Die Bildung des secundären Jodbutyls aus dem vom normalen Butylalkohol abstammenden Butylen und Jodwasserstoffsäure unterstützt die Ansicht von Markow-

nikow¹⁾, dass bei Verbindung des Jodwasserstoffs mit einem symmetrisch constituirten ungesättigten Kohlenwasserstoff, das Jod sich immer mit dem am wenigsten hydrogenisirten Kohlenstoffatom verbindet. In der That, da es keinem Zweifel unterliegt, dass das Butylen aus normalem Butylalkohol eine Constitution hat, die durch

Formel: $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \\ \text{CH}' \\ \text{CH}_2' \end{array}$, oder durch Formel: $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}' \\ \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2' \end{array}$ ausgedrückt wird,

so ist es ganz einerlei, ob die erste oder zweite Formel angenommen wird, da in beiden Fällen aus diesen Modificationen des Butylen, durch Vereinigung derselben mit Jodwasserstoffsäure, nur dann secundäres Jodbutyl entstehen kann, wenn das Jod sich zu dem am wenigsten hydrogenisirten Kohlenstoffatome gesellt.

Als der erste Theil der vorstehenden Untersuchungen beendet war, und nachdem der eine von uns der Versammlung russischer Naturforscher in Moskau im August 1869 darüber bereits Mittheilung gemacht hatte, kam uns die Zeitschrift für Chemie und Pharmacie zu Gesicht, mit der Arbeit Baeyer's „über die Reduction organischer Säuren“ und der von Lieben und Rossi „über den primären und normalen Butylalkohol.“ In ersterer weist Baeyer auf ein Verfahren hin, den Amylalkohol aus Chlorvaleryl durch Einwirkung von Natriumamalgam und Oxalsäure zu gewinnen, welches dem oben beschriebenen Verfahren ziemlich analog ist. In der zweiten Arbeit theilen Lieben und Rossi mit, dass es ihnen gelungen sei, normalen Butylalkohol durch Einwirkung von Wasserstoff auf normales Butylaldehyd darzustellen. Die Eigenschaften des von ihnen erhaltenen Alkohols sind denen des von uns gewonnenen so ähnlich, dass es wohl keinem Zweifel unterliegt, dass beide Verbindungen identisch sind.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 153, 256.