

Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium Würzburg.

(Eingelaufen den 29. Januar 1878.)

52. Ueber Vinyläthyläther;

von Johannes Wislicenus.

Aus Dichloräther durch Einwirkung von Natriumäthylat dargestelltes Chloracetal *) wird bei gewöhnlicher Temperatur von Natrium nicht wesentlich angegriffen. Erst wenn das Metall geschmolzen ist beginnt die Reaction, welche indessen durch constantes Erhitzen unterstützt werden muß.

Am zweckmäfsigsten nimmt man die Zersetzung in einer im Oelbade auf 130 bis 140° erhitzten tubulirten Retorte vor, deren aufwärts gerichteter Hals mit einem abwärts gerichteten, von möglichst kaltem Wasser durchströmten Kühler beweglich verbunden ist. Die an das Kühlrohr luftdicht anschliessende Vorlage, am besten ein mit doppelt durchbohrtem Korke verschlossener Cylinder, muß mit Eis gekühlt werden.

Das Natrium wird durch den Tubulus der Retorte in kleinen Parteen zum Monochloracetal hinzugesetzt und die Oeffnung jedesmal sofort wieder geschlossen. Das geschmolzene Metall überzieht sich schnell mit einer gelblichen festen Kruste, welche sich unter dem Einflusse entstehender Dämpfe aufbläht, dann zerreißt und das flüssige Natrium wieder mit dem Chloracetal in Berührung treten läßt. Durch öfteres Schütteln der Retorte sorgt man für Zertrümmerung der Krusten, welche in der Flüssigkeit zu Boden sinken, während

*) Lieben, diese Annalen 146, 193.

das noch unveränderte Metall an der Oberfläche bleibt. Sobald dasselbe verschwunden ist setzt man eine neue Menge hinzu und fährt mit den beschriebenen Manipulationen fort, bis Alles in einen steifen, beim Schütteln nicht mehr beweglichen Brei verwandelt ist.

Während der Reaction gehen condensirbare Dämpfe über, die den Retortenhals an seinem oberen Ende nur schwach erwärmen und in der Vorlage zu einer farblosen, sehr flüchtigen und leicht beweglichen Flüssigkeit condensirt werden. Im unteren Theile des Retortenhalses verdichtet sich mitverflüchtigtes Chloracetal und fließt zurück.

Die Menge des in einer Operation wirksamen Natriums beträgt nicht ganz ein Atom auf ein Molecul Chloracetal. Ein durch Eis nicht condensirbares Gas entsteht bei der Einwirkung nicht, da aus einem in die zweite Bohrung des die Vorlage verschließenden Korkes eingesetzten, unter Wasser mündenden Gasleitungsrohre nur so lange Gasblasen austreten, bis die Reaction in vollem Gange ist und jedesmal ein Zurücksteigen der Sperrflüssigkeit erfolgt, sobald das zugesetzte Natrium nahezu verschwunden ist oder die Temperatur der Retorte während der Operation sich aus irgend welchem Grunde etwas erniedrigt.

Bei der Rectification beginnt das Destillat bei etwa 36° zu sieden. Weitaus das meiste geht unterhalb 50° über, die letzten Tropfen destilliren bei 155°. Durch öfters wiederholte, jedesmal unter guter Kühlung der Dämpfe vorgenommene fractionirte Destillation läßt sich das Ganze in einem bei 35,5 bis 37° siedenden Haupttheil und in etwas Chloracetal von 156 bis 157° Siedepunkt fast ohne jede Spur von Zwischenfractionen zerlegen. Einmalige Rectification des Leichtflüchtigen genügt dann, um den Siedepunkt zwischen 35,5 und 36° constant werden zu lassen.

Dieses Product der Zersetzung des Chloracetals durch

Natrium ist vollkommen chlorfrei. Bei vorsichtig geleiteter Elementaranalyse lieferte es folgende Zahlen :

I. 0,2815 Grm. gaben 0,5682 CO_2 und 0,2803 H_2O .

II. 0,1547 „ „ 0,3776 „ „ 0,1565 „

Aus den procentischen Werthen berechnet sich die Formel $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ des *Vinyläthyläthers* $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{O}.\text{C}_2\text{H}_5$:

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C_4	48	66,67	66,85	66,57
H_8	8	11,11	11,05	11,24
O	16	22,22	—	—
	72	100,00.		

Die Dampfdichte wurde nach Hofmann in der Barometerleere vorgenommen und zwar in Aetherdampf, Dampf absoluten Alkohols und Wasserdampf mit ein und derselben Substanzmenge (0,1220 Grm.) ausgeführt.

I. Im Aetherdampfe (bei 34°) war das Dampfvolum (V) = 109,5 CC. bei 760,5 MM. Barometerstand (B) und 468,7 MM. Quecksilberhöhe (H) im Meßrohre.

II. Im Alkoholdampfbade (79°) V = 114,5 CC.; B = 760,5 MM.; H = 486,2 MM.

III. Im Wasserdampfbade (100°) V = 116,0 CC.; B = 760,5 MM.; H = 428,7 MM.

Es ergeben sich demnach als Dampfdichten :

Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	Gefunden		
	I.	II.	III.
2,484	2,468	2,458	2,461.

Der Vinyläthyläther ist eine farblose, sehr leicht bewegliche Flüssigkeit von eigenthümlichem, gleichzeitig an Aethyläther, Aethylen und Allylverbindungen erinnerndem Geruche, welche leicht mit stark leuchtender Flamme verbrennt. Von Wasser wird er nur wenig gelöst und nimmt seinerseits etwas von diesem auf. Der Siedepunkt liegt bei $35,5^\circ$ (Quecksilber ganz im Dampf), während reiner Diäthyläther unter ganz gleichen Umständen bei 34° siedet. Das spezifische Ge-

wicht wurde bei 14,5° mit der Westphal'schen hydrostatischen Wage gegen Wasser von 17,5° als Einheit = 0,7625 gefunden, gegenüber dem des Aethyläthers = 0,7210.

Als ungesättigte Verbindung ist der Aethylvinyläther directer Additionen fähig und eignet sich sehr gut zur Demonstration dieser Eigenschaft. Leitet man z. B. in ein Glasgefäß mit Hülfe von Kohlensäureströmen gleichzeitig seinen Dampf und Chlorgas- oder Bromdämpfe, so entstehen dicke Nebel, welche zu ölicher Flüssigkeit niederthauen. Bei der Verbindung wird viel Wärme frei, ja es tritt, wenn reines Chlor in Vinyläthyläther eingeleitet wird, regelmäfsig Entflammung ein. Man mufs deshalb bei Darstellung der Halogenverbindungen, welche Dichloräther, resp. der bisher noch nicht bekannte Dibromäther sind, wenigstens das eine der Ingredienzien vorher verdünnen und während der ganzen Dauer des Processes für gute Abkühlung Sorge tragen.

Dichloräther und Chloracetal aus Vinyläthyläther. Wird trockenes, mit dem doppelten Volum Kohlensäure gemischtes Chlorgas in durch Eis gekühlten Vinyläthyläther eingeleitet, so findet sehr energische Absorption statt; gleichzeitig treten über der Flüssigkeit weifse Nebel auf, welche verschwinden, sobald jene vollkommen umgewandelt ist und sich durch absorbirtes Chlor (vorausgesetzt, dafs nicht zu starke Dunkelung eintritt) grüngelb färbt. Der Chlorüberschufs kann, zugleich mit etwas Salzsäure, durch einen reinen Kohlensäurestrom entfernt werden. Bei darauf folgender Destillation aus dem Oelbade entwickelt sich etwas Chlorwasserstoffgas. Unterhalb 130° geht fast nichts über, die Hauptmenge destillirt zwischen 140 und 150°, während in der Retorte eine unbedeutende Menge schwarzbrauner Schmieren zurückbleibt. Durch wiederholtes Rectificiren des Hauptdestillats erhält man (allerdings nicht ohne jedesmalige theilweise Zersetzung) zwischen 142

und 147° fast reinen Dichloräther, welcher in allen Eigenschaften mit dem durch Chlorirung des Diäthyläthers nach Lieben's Verfahren *) dargestellten übereinstimmte.

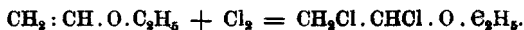
0,2568 Grm. gaben, im zugeschmolzenen Glasrohr mit Salpetersäure und Silbernitrat oxydirt, 0,5093 Chlorsilber, was einem Chlorgehalte von 49,06 pC. entspricht.

Derselbe bleibt allerdings etwas unter dem berechneten Werthe (49,65 pC. Chlor in $C_4H_8Cl_2O$), kommt demselben aber doch genügend nahe, wenn man namentlich bei Verwendung von wenig Material die schwierige Reindarstellbarkeit berücksichtigt.

Uebrigens wurde die Identität durch Ueberführung des Vinyläthylätherdichlorürs in Chloracetal noch weiter gesichert. 5,4 Grm. wurden mit einer Lösung von 1 Grm. Natrium in 10 Grm. absolutem Alkohol vermischt. Unter Wärmentwicklung schied sich Chlornatrium ab. Nach zweistündigem Kochen am Rückflusskühler wurde die erkaltete Flüssigkeit bis zur Lösung alles Kochsalzes mit Wasser versetzt, das abgeschiedene, ganz wie Chloracetal riechende Oel für sich gesammelt und der fractionirten Destillation unterworfen. Es gelang sehr leicht, aus den oberhalb 100° siedenden Theilen reines *Chloracetal* [Lieben's Aethoxylchloräther**)] von 155 bis 157° Siedepunkt abzuscheiden.

0,1516 Grm. desselben lieferten nach der Carius'schen Methode 0,1460 Chlorsilber, besaßen also einen Chlorgehalt von 23,82 pC. Die Formel erfordert 23,28 pC., Lieben dagegen fand 24,41 pC.

Es ist damit unzweifelhaft dargethan, daß der Vinyläthyläther durch directe Aufnahme von 2 Atomen Chlor in gewöhnlichen Dichloräther übergeht :



*) Diese Annalen **146**, 188.

) Daselbst **146, 198.

Vinyläthyläther und *Brom* verbinden sich dem entsprechend mit einander zu *Dibromäther*. Man bewerkstelligt die Vereinigung am besten durch allmähliges Vermischen der mit indifferenten und leicht siedenden Flüssigkeiten (Schwefelkohlenstoff oder Chloroform) verdünnten Ingredienzien. Dabei läßt sich mit großer Deutlichkeit beobachten, daß durch 1 Mol. des Äthers genau 1 Mol. Brom (Br_2) momentan zum Verschwinden gebracht wird und daß schon ein sehr geringer Ueberschuß an letzterem der Flüssigkeit eine längere Zeit bleibende Färbung ertheilt.

Herr G. Harrow, welcher die Darstellung etwas größerer Quantitäten von Dibromäther und deren Untersuchung übernahm, wählte als Verdünnungsmittel reinen Schwefelkohlenstoff und von den beiden Ingredienzien die genau der Gleichung :

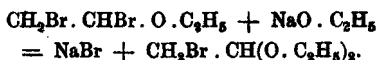


entsprechenden Mengen. Das Vermischen muß (wenn nicht sehr viel Schwefelkohlenstoff angewendet wird) langsam und unter guter Kühlung vorgenommen werden. Das Verdünnungsmittel entfernt man leicht durch längeres Durchleiten eines ganz trockenen Luft- oder besser Kohlensäurestroms. Gleichzeitig mit den Schwefelkohlenstoffdämpfen entweicht etwas Bromwasserstoff und schließlich bleibt ein hellbräunliches schweres, dem Dichloräther ähnlich riechendes Gel zurück, welches sich schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam unter Bromwasserstoffentwicklung und Dunkelung zersetzt.

Die Gewinnung reinen Dibromäthers durch fractionirte Destillation war nicht möglich, da derselbe sich beim Erwärmen unter Abgabe von Bromwasserstoffgas und Bildung schwärzlicher, nicht flüchtiger Schmierer zersetzte. Reichlichste Destillation fand namentlich zwischen 190 und 200° statt, das Product aber verhielt sich bei wiederholter Recti-

fication ganz ebenso. Brombestimmungen in dem rohen, im trockenen Kohlensäurestrome möglichst gereinigten Oele lieferten wie erwartet stets um einige Procente zu niedrige Zahlen für den Bromgehalt.

Zur Sicherstellung der Frage über die Natur des entstandenen Dibromürs mußte daher zur Umsetzung desselben mit Natriumäthylat gegriffen werden, welche analog der Metamorphose des Dichloräthers *Bromacetal* geben mußte :



Auf je 1 Mol. ursprünglich angewendeten und mit Brom verbundenen Vinyläthyläthers wurde daher ein Atom Natrium abgewogen, in der zehnfachen Menge absoluten Alkohols gelöst und das von Schwefelkohlenstoff befreite Oel hinzugegeben. Unter starker Erwärmung trübte sich die Flüssigkeit sofort und schied etwas Bromnatrium ab. Nachdem sie noch für einige Zeit im Wasserbade erhitzt worden und darauf erkaltet war, wurde mit Wasser ein bräunliches Oel ausgefällt, welches mit geschmolzenem kohlensaurem Kalium getrocknet und darauf destillirt wurde. Durch einmalige Rectification wurde als Hauptproduct ein bei 170 bis 171° siedendes farbloses, dem Chloracetal ganz ähnlich riechendes schweres Oel, das reine *Bromacetal*, gewonnen und im Vacuum über Natronkalk von etwas Bromwasserstoff befreit.

Bei der Elementaranalyse ergab dasselbe folgende Werthe :

- I. 0,2217 Grm. Substanz lieferten 0,2933 CO₂ und 0,1374 H₂O.
- II. 0,4021 Grm. gaben mit Salpetersäure und Silbernitrat zersetzt 0,3888 AgBr.
- III. 0,2412 Grm. lieferten 0,2291 AgBr.

Diese Resultate bestätigen die der Formel $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{BrO}_2 = \text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$ entsprechende Zusammensetzung.

	Berechnet		Gefunden		
			I.	II.	III.
C ₆	72	36,55	36,08	—	—
H ₁₈	18	6,60	6,86	—	—
Br	80	40,61	—	41,15	40,42
O ₂	32	16,24	—	—	—
	197	100,00.			

Ohne Zweifel ist dieses Bromacetal mit dem von Pinner *) aus Acetal und Brom direct dargestellten (170° Siedepunkt) identisch.

Vinyläthyläther und Jod. — Die Erwartung, Jod werde sich mit Vinyläthyläther zu Dijodäther verbinden, bestätigte sich nicht, obgleich beim Zusammenbringen beider unter lautem Zischen äußerst heftige Wirkung stattfindet, unter welcher sich die Temperatur, selbst wenn man dem Aether nur sehr wenig (etwa $\frac{1}{400}$ seines Gewichts) Jod auf einmal zusetzt, bis zu lebhaftem Sieden steigert. Das Jod verschwindet bald, die Erwärmung aber hält in mäßiger Weise längere Zeit an, wobei sich die anfangs äußerst leicht bewegliche Flüssigkeit allmählig zur Consistenz des Rüböls verdickt. Um die Umwandlung vollkommen durchzuführen genügt 1 Theil Jod auf 200 Theile Vinyläthyläther. Als einmal 0,025 Jod in 10 Grm. des letzteren langsam eingetragen und nach 17 stündigem Stehen aus dem Wasserbade (zuletzt im Kohlensäurestrom) abdestillirt wurde, hinterblieben 5,050 Grm. des dicklich öligen Products. Es waren somit von 1 Theil Jod 202 Theile, von 1 Mol. Jod (J₂) über 700 Molecule des Aethers umgewandelt worden.

Bei einem anderen Versuche wurden 10,60 Grm. Vinyläthyläther nach und nach mit 0,049 Grm. Jod versetzt. Nach 20 Stunden destillirte auf dem Wasserbade nichts ab. Der

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 5, 149.

Rückstand wog 10,30 Grm. Er enthielt demnach aufser der zugefügten Jodmenge 10,251 Grm. Substanz des Aethers, von welchem beim Zusammenbringen der Ingredienzien 0,349 Grm. verdunstet waren. 1 Theil Jod hatte somit 209 Theile des Aethers umgewandelt.

Ist die Metamorphose einmal durchgeführt, so bindet das Product kein Jod mehr. Trägt man solches ein, so löst es sich in geringer Menge unter tiefer Färbung auf und beim Erhitzen mit etwas Wasser nehmen die Dämpfe violette Färbung an. Ueberdies wird Stärke von einer weingeistigen Lösung der Masse dann gebläut. Die anfangs zugesetzte Jodmenge dagegen ist mit der organischen Substanz wirklich verbunden, da sie sich nur bei der Oxydation derselben durch starke Salpetersäure oder Chromsäure und Schwefelsäure nachweisen läßt.

Erscheint es schon a priori nicht denkbar, daß der durch eine Spur Jod modificirte Vinyläthyläther eine einzige bestimmte Verbindung sei, so entspricht auch das Verhalten des verdickten Productes einem Gemische sehr verschiedenartiger Körper.

Mit Wasserdämpfen destillirt aus ihm eine sehr geringe Menge eines leichten Oels ab, welches einen schwachen, an verharzten Aldehyd erinnernden Geruch besitzt. Letzterer kommt auch dem nicht mit Wasserdämpfen flüchtigen Hauptantheile zu. Aus diesem dunstet übrigens im Vacuum noch ziemlich viel ab und färbt die Schwefelsäure schwarz, so daß schließlich nur 30 bis 40 pC. eines dem Gewichte nach constant bleibenden, also auch im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur nicht flüchtigen, sehr zähen und dunkelbraunen Balsams zurückbleiben. Letzterer erweicht in der Wärme wie Canadabalsam und läßt sich dann umgießen.

Analysen dieser nichtflüchtigen Producte ergaben sehr geringe Jodmengen und einen Kohlenstoff- und Wasserstoff-

gehalt im gleichen Verhältnisse, aber in etwas geringerer Menge als im Vinyläthyläther.

Kocht man das ursprüngliche Gemisch mit verdünnter Alkalilauge, so geht ebenfalls etwas Oel über, aber gleichzeitig wird alles Jod vom Alkali aufgenommen. Das jodfrei gewordene Oel verhält sich im Vacuum genau wie das jodhaltige, mit dem Unterschiede jedoch, daß der nichtflüchtige Rückstand keine Dunkelung erfährt, sondern hellgelb, vollständig durchsichtig und stark lichtbrechend ist. Beim Erhitzen destilliren diese zähen Massen stets erst unter brenzlicher Zersetzung.

Elementaranalysen mit zu verschiedenen Zeiten dargestellten Producten ergaben folgende Zahlen :

Erste Darstellung.

I. 0,1836 Grm. Substanz 0,1798 H_2O und 0,4324 CO_2 .

II. 0,2001 " " 0,1938 " " 0,4729 "

Zweite Darstellung.

III. 0,1604 Grm. Substanz 0,1470 H_2O und 0,3710 CO_2 .

IV. 0,1554 " " 0,1464 " " 0,3615 "

Dritte Darstellung.

V. 0,2446 Grm. Substanz 0,2410 H_2O und 0,5820 CO_2 .

VI. 0,1944 " " 0,1916 " " 0,4640 "

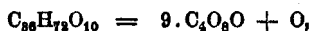
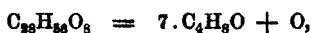
Man sieht, daß die Producte verschiedener Bereitungen nicht identisch sind :

	Erste Darstellung		Zweite Darstellung		Dritte Darstellung	
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	64,23	64,45	63,00	63,40	64,98	65,11
H	10,88	10,77	10,18	10,46	10,95	10,92.

Diese Zahlen führen auf dem gewöhnlichen Rechnungswege zu folgenden Formeln :

Erste Darstellung		Zweite Darstellung		Dritte Darstellung	
C_{28}	64,62	C_{16}	63,15	C_{36}	65,06
H_{56}	10,77	H_{28}	10,53	H_{72}	10,84
O_8	24,61	O_5	26,32	O_{10}	24,10.

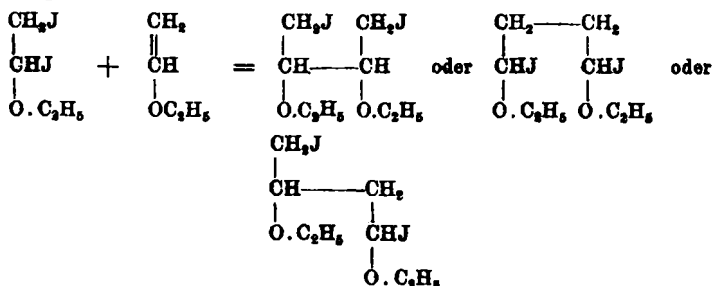
Ich bin natürlicherweise keineswegs der Meinung, als bestehe irgend eines der analysirten Objecte aus einer Verbindung von der berechneten Formel, sondern halte dieselben für Gemische verschiedener chemischer Individuen. Die Bedeutung dieser Analysen sehe ich vielmehr nur in dem Nachweise, daß in diesen Körpern das Verhältniß zwischen Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen gegen den Vinyläthyläther nicht wesentlich geändert, dagegen die Sauerstoffmenge entschieden vergrößert ist. Da



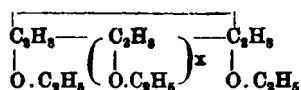
so ergibt sich, daß die im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur nichtflüchtigen Stoffe nicht einfach polymerisirter Vinyläthyläther, sondern wenigstens theilweise Verbindungen solcher Polymeren mit Sauerstoff sind, welcher erst bei der Behandlung der jodhaltigen Masse mit Alkalilauge hinzutreten sein kann. Besondere Versuche haben ergeben, daß während der Veränderung des Aethers durch Jod keinerlei in Betracht kommende Absorption von Atmosphärsauerstoff stattfindet. Ohne Zweifel aber wird beim Kochen mit Alkalilösung das Jod durch Sauerstoff (entweder anhydrisch oder hydratisch) ersetzt.

Mit Rücksicht einerseits auf die Addition von zwei Chlor- oder zwei Bromatomen zu dem Aether, andererseits auf die bekannte leichte Polymerisirung anderer einfacher Vinylverbindungen, z. B. des Vinylbromürs, drängt sich bezüglich des Vorgangs der Jodwirkung auf Vinyläthyläther zunächst folgende Vorstellung auf. Ohne Zweifel vereinigen sich die Atome des Jodmoleculs in erster Linie, ähnlich dem Chlor und Brom, mit Vinyläthyläther zu Bijodäther $\text{CH}_2\text{J} \cdot \text{CHJ} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. Letzterer aber, weit unbeständiger noch als Aethylendijodür, setzt sich mit anderen Aethermoleculen so um, daß wirkliche

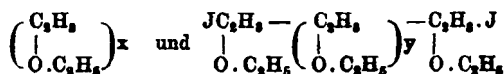
Kohlenstoffsynthesen stattfinden. Die einfachst mögliche Wirkung :



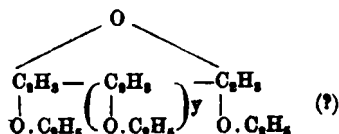
wiederholt sich unter stetigem Zuwachs zu dem Molecule bis (vielleicht bei verschiedenen Stadien der Complicirung der Productmolecule) schliesslich einmal die Jodatome sich ganz ablösen und Körper der allgemeinen Formel :



entstehen, worauf die Jodatome an anderen Vinyläthermoleculen die gleiche Reihe von Umsetzungen hervorrufen. Zuletzt, wenn kein unveränderter Vinyläthyläther mehr zugegen ist, bleiben die Jodatome gebunden, das Endproduct wäre dann ein Gemenge verschiedenartiger Körper von den allgemeinen Formeln :



von welchen die letzteren allein beim Kochen mit Alkalien in Oxyde :



übergehen. Diese oxydirten polymeren Vinyläthyläther sind nun augenscheinlich weit schwerer flüchtig als die einfachen

Polymeren und bleiben deshalb im Vacuum über Schwefelsäure schliesslich zurück.

Wenn aber nur diese Quelle der Sauerstoffvermehrung wirksam wäre, so könnten sich unmöglich so relativ beträchtliche Oxydationen herausstellen, wie sie sich durch die mitgetheilten Elementaranalysen gegenüber der äusserst geringen angewendeten Jodmengen ergeben. Eine weitere Veranlassung der Sauerstoffzufuhr liegt vielleicht in der Einwirkung der Alkalien auf das rohe Product.

Dafür, dass die kleine dem Vinyläthyläther zugefügte Jodmenge sich von den ihr ursprünglich addirten Gruppen abspaltet, um unter Zurücklassung polymerer Körper schliesslich alle Molecule zu verwandeln, spricht ausser der Thatsache der Polymerisirung von vielen hundert Vinyläthyläthermoleculen durch ein Jodmolecul noch der Umstand, dass die beim Jodzusatz eingeleitete Erwärmung sich viel länger erhält, als es der Fall sein könnte, wenn die Wärmequelle (die Condensation) nicht eine andauernde wäre.

Ich denke das Studium der Polymerisation des Aethers durch Jod weiter fortzusetzen, sobald mir wieder genügendes Material zu Gebote steht. Namentlich werde ich auch versuchen, die Ursache der starken Sauerstoffvermehrung aufzuklären und prüfen, ob sich durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Alkohol aus den Condensationsproducten gewinnen lässt und Erhitzung mit Jodwasserstoff vielleicht zu destillirbaren und ihrer Moleculargrösse nach bestimmbaren Kohlenwasserstoffen führt.

Vinyläthyläther und Schwefelsäure. — Lässt man den Aether in concentrirte Schwefelsäure eintropfen, so findet heftigste Wirkung statt, so dass jeder in die Säure fallende Tropfen heftig zischt und theilweise momentan in Dampf verwandelt wird. Die Säure färbt sich schwarzbraun und sondert bald unter Entwicklung schwefliger Säure schwarze pech-

artige Massen ab, welche sich in noch größerer Menge abscheiden, wenn man die schwarzbraune Schwefelsäure in Wasser gießt. Dabei tritt der Geruch nach verharztem Aldehyd deutlich auf.

Durch mäßige Verdünnung der Säure mit Wasser wird die Wirkung leicht so weit gemäßigt, daß gar keine Braunfärbung mehr stattfindet, sondern der Vinyläthyläther sich *glatt* in Aldehyd und Monäthylsulfat resp Alkohol spaltet. Die günstigsten Verhältnisse bietet eine Schwefelsäure, welche mit dem drei- bis vierfachen Gewichte Wasser verdünnt ist.

Setzt man zu der in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kölbchen enthaltenen erkalteten verdünnten Säure Vinyläthyläther, so schwimmt dieser anfangs als leichte Oelschicht an der Oberfläche. Sehr bald aber tritt an der Berührungsstelle Reaction und so starke Erwärmung ein, daß der Aether in lebhaftes Sieden geräth. Um die Reaction nicht allzu heftig werden zu lassen, thut man gut, das Reactionsgefäß in stets kalt gehaltenes Wasser zu stellen. Auch wenn die Condensation der Dämpfe im Rückflusskühler eine vollständige ist, nimmt doch die leichte Oelschicht sehr schnell ab und verschwindet bald ganz. Mit ihr hört die freiwillige Wärmeentwicklung vollkommen auf. Die nun homogen gewordene, fast farblos gebliebene Flüssigkeit riecht jetzt sehr stark nach Aethylaldehyd. Mit eingesenktem Thermometer destillirt beginnt sie bei 25 bis 30° zu sieden. Der zuerst bis etwa 50° übergehende Antheil giebt an Chlorcalcium viel Wasser ab und destillirt nach dem Trocknen vollkommen zwischen 21 und 23°. Mit Wasser, Alkohol und Aether mischt sich die betäubend nach Aldehyd riechende, leicht bewegliche Flüssigkeit in jedem Verhältnisse. Die wasserfreie ätherische Lösung scheidet beim Einleiten von trockenem Ammoniakgase die in Form, Geruch und Verhalten höchst charakteristischen Krystalle von Aethylidenamidhydrat (Aldehyd-

ammoniak) ab, die wässerige Lösung reducirt alkoholische Silberlösung zum Silberspiegel.

Dafs hier in der That Aethylaldehyd vorliegt, wird durch die Umwandlung in Essigsäure leicht bewiesen.

Als ich den Aldehyd mit dem zehnfachen Volum Wasser vermischt allmählig mit Silberoxyd versetzte, schied sich unter Wärmeentwicklung metallisches Silber in grosfer Menge ab. Die Flüssigkeit gerieth dabei anfangs leicht in's Sieden und wurde daher am Rückflusskühler gehalten. Als der Aldehydgeruch fast vollkommen verschwunden war, wurde aufgeköcht und siedend filtrirt. Beim Erkalten schieden sich die platten, biegsamen, perlgänzenden Nadeln des reinen Silberacetats in ausgezeichnete Schönheit ab. Mit der erkalteten Mutterlauge wurden den schwarzen Rückständen noch ein paarmal neue Quantitäten des Salzes entzogen. Zwischen Papier zu fast silberglänzendem Filz abgeprefst und im Vacuum getrocknet hinterliessen :

1. 0,5272 Grm. beim Verbrennen 0,3400 oder 64,49 pC. metallisches Silber.
2. 0,4322 Grm. gaben ebenso 0,2792 Grm. oder 64,62 pC. Silber. Essigsaures Silber enthält 64,67 pC. Metall.

Das zweite Product bei der Spaltung des Vinyläthyläthers durch wässerige Schwefelsäure ist *Aethylalkohol*. Man gewinnt denselben, wenn man die vom Aldehyd befreite Flüssigkeit mit mehr Wasser mischt und einen gröfseren Theil davon abdestillirt. Das Aufgefangene wurde der Rectification unterworfen, das erste übergegangene Fünftel mit kohlensaurem Kalium gesättigt, die dicke Lösung von Neuem abdestillirt, bis etwa der vierte Theil übergegangen war. Als diese Fraction wieder mit kohlensaurem Kalium zusammengebracht wurde, trennte sie sich in zwei Schichten. Die untere war eine wässerige Lösung des Salzes, die obere ziemlich concentrirter Alkohol, welcher nach längerer Be-

rührung mit gebranntem Marmor vollständig bei 79° überging. Geruch, Geschmack, Mischbarkeit mit Wasser unter bemerkbarer Erwärmung stimmten vollkommen mit den Eigenschaften des Weingeistes überein. Zur ganz sicheren Identificirung wurde ein Theil mit Phosphor und Jod behandelt. Das abdestillirte, mit verdünnter Natronlauge entfärbte ölige Jodür ging nach dem Trocknen mit Chlorcalcium zwischen 71,5 und 72° vollständig über und verhielt sich in jeder Beziehung wie Aethyljodür.

Ein anderer Theil des Alkohols wurde durch eine Lösung von Kaliumdichromat und Schwefelsäure am Rückflusskühler vollkommen oxydirt, die Flüssigkeit fast abdestillirt, das stark saure Destillat mit Natronlauge nahezu neutralisirt und auf dem Wasserbade zum dünnen Syrup eingeengt. Beim Erkalten erstarrte letzterer in denselben spiefsigen Prismen wie eine entsprechend concentrirte Lösung von essigsaurem Natrium. Silbernitrat brachte in der wässerigen Lösung einen glänzenden weissen Niederschlag hervor, welcher aus siedendem Wasser in den Formen des essigsauren Silbers krystallisirte und von dem

0,3978 Grm. lufttrockene Substanz beim Verbrennen 0,2566 Grm. oder 64,50 pC. Silber hinterliessen.

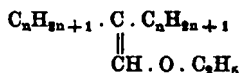
Da aufser Aldehyd und Aethylalkohol durchaus kein anderes Product der Spaltung des Vinyläthyläthers aufzufinden war, so verläuft dieselbe einfach nach der Gleichung :



Diese Zersetzung des Vinyläthyläthers steht in vollem Einklange mit den Beobachtungen Eltekoff's *), welcher Isocrotyläther durch wässrige Schwefelsäure in Weingeist und Isobutylaldehyd spaltete und den aus einem Bromamylum mit Natriumäthylat dargestellten Aether $\text{C}_5\text{H}_9 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ in Aethyl-

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 18, 704 u. 1902.

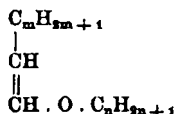
alkohol und einen Pentylaldehyd von etwa 85°. Siedepunkt zersetzte. Aus vorstehend Mitgetheiltem folgt übrigens, daß nicht nur die Aether der Formel :



mit Schwefelsäure Weingeist und einen Aldehyd liefern, sondern daß diese Art der Umsetzung wahrscheinlich allen Aethern der Formel :



zukommen wird, wenn X und Y entweder beide Kohlenwasserstoffreste, oder eines resp. beide Wasserstoffatome bedeuten. Allerdings wird es ziemlich schwer halten, die eine Gruppe dieser Aetherarten, nämlich :



darzustellen.

Die Umwandlung des Vinyläthyläthers in Aldehyd und Weingeist scheint übrigens auch durch Wasser allein und sogar schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn auch sehr langsam, stattzufinden. Ueber Wasser geschichteter Vinyläthyläther nimmt mit der Zeit auch in ganz verschlossenen Gefäßen seiner Menge nach ab, indem gleichzeitig Aldehydgeruch auftritt. Schneller findet die Umwandlung statt, wenn man statt des Wassers eine genau hergestellte Lösung von Silberoxyd in Ammoniak anwendet. Es scheidet sich langsam metallisches Silber, theilweise als spiegelnder Ueberzug auf den Glaswandungen ab. Nach einigen Wochen ist aller Aether, wenn seine Menge nicht zu groß war, verschwunden und in der Lösung läßt sich Essigsäure nachweisen. Bei wieder vorhandenem Material werde ich versuchen, ob die Spaltung

durch Wasser beim Erhitzen in verschlossenen Gefäßen sich nicht vielleicht schnell und glatt ausführen läßt.

Nebenproducte bei der Darstellung des Vinyläthyläthers und Wesen des Vorgangs. — Ich habe oben gelegentlich der Bildung des Vinyläthyläthers erwähnt, daß die Menge des Natriums, welche mit Chloracetal in einer einzigen Operation umgesetzt werden kann, ungefähr 1 Atom beträgt. Der nach dem Abdestilliren des Vinyläthyläthers bleibende Rückstand ist breiartig. Erhitzt man ihn in einem Destillationsapparate für sich, so steigt das Thermometer schnell, während nur einige Tropfen übergehen, über 150°. Es beginnt nun reichliche Destillation, die etwas oberhalb 170° vollständig aufhört, während eine braune halbfeste Masse zurückbleibt.

Wird der rohe, nicht destillirte Rückstand mit etwas Wasser versetzt, so lösen sich die festen Natriumverbindungen auf, während sich ein braunes Oel (auf der concentrirten und unter der verdünnten wässerigen Schicht) abscheidet, welches demnach specifisch schwerer als reines Wasser, aber leichter als eine gesättigte Lösung der Natriumverbindungen ist. Nach der mechanischen Trennung destillirt geht der weitaus größte Theil des Oels zwischen 155 und 170° über und hinterläßt eine verhältnißmäßig unbedeutende Menge brauner zäher Schmieren, welche sich bei stärkerem Erhitzen unter Verkohlungen zersetzen.

Der in beiden Fällen zwischen 150 und 170° übergegangene farblose Antheil läßt sich durch oft wiederholte fractionirte Destillation nur schwer in seine Gemengbestandtheile zerlegen. Dabei erhält man schließlicb unverändertes Chloracetal von 157° Siedepunkt, welches beim Erhitzen mit Natrium wieder theilweise in Vinyläthyläther umgewandelt werden kann, und höhere Fractionen, welche sich bei der Bestimmung ihres Chlorgehaltes um so ärmer an diesem ausweisen, je höher ihr Siedepunkt liegt. Mit dem Chlorgehalte

nimmt auch das specifische Gewicht ab, so daß die oberhalb 160° siedenden Fractionen auf reinem Wasser schwimmen. Ganz chlorfrei eine derselben zu erhalten war mir bei der schliesslich nicht bedeutenden Menge nicht möglich, indessen zweifle ich nicht, daß die zwischen 167 und 169° übergehenden Antheile vorwiegend aus Aethenyltriäthylat bestanden, welches nach Lieben *) bei 168° siedet und bei 21° das specifische Gewicht 0,8924 hat, wogegen die Dichte des bei 157° kochenden Monochloracetals = 1,02 ist **). Wie ich sofort zeigen werde, sind in der That alle Bedingungen zur Bildung des Aethenyltriäthylats gegeben.

Die festen Producte der Einwirkung des Natriums auf Chloracetal lösen sich in Wasser leicht auf und ertheilen demselben *stark alkalische* Reaction. Sie bestehen etwa zur Hälfte ihres Gewichts aus Chlornatrium, andererseits aus Natriumäthylat.

Der Nachweis dieser Natur wurde dadurch geführt, daß der bei einer Darstellung des Vinyläthyläthers zurückbleibende Brei nicht destillirt, sondern auf dem Saugfilter von der Flüssigkeit getrennt und dann mit Benzol gewaschen wurde, bis dieses ungefärbt abließ. Das Benzol wurde darauf durch absoluten Aether verdrängt und das nun bleibende sandig-krySTALLINISCHE Pulver im Vacuum vollkommen getrocknet. Es war hellgelb gefärbt, löste sich in Wasser klar auf und ertheilte demselben *stark alkalische* Reaction. Es wurde durch Ausfällen einer abgewogenen, in Wasser gelösten und mit Salpetersäure schwach angesäuerten Portion mit Silbernitrat der Chlorgehalt, durch Titriren einer anderen Menge mit Normalsalzsäure der Grad der Alkalinität bestimmt.

1,4111 Grm. gaben 1,8845 Chlorsilber, entsprechend 0,747862 Grm.
oder 53,00 Chlornatrium.

*) Diese Annalen 146, 200.

**) Daselbst 146, 195.

1,8218 Grm., in Wasser gelöst, erforderten zur Neutralisation 8,9 CC. Normalsalzsäure, entsprechend 0,2047 Natrium. Ist das Metall als Natriumäthylat vorhanden, so berechnen sich von letzterem 0,6052 Grm. oder 45,79 pC.

Um die relativen Molecularmengen zu erhalten, wurden die Procentmengen durch die Moleculargewichte dividirt.

$$\text{NaCl} = 53,00 \text{ pC.} = 0,906 \text{ Mol.}$$

$$\text{NaOC}_2\text{H}_5 = 45,79 \text{ „} = 0,673 \text{ „}$$

$$\text{Total } 98,79 \text{ pC.}$$

Das Gemisch hätte demnach auf 100 Mol. $\text{NaO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ etwa 185 Molecule NaCl enthalten.

Ein anderes Verhältniß im festen Rückstande stellt sich heraus, wenn man unverändertes Chloracetal und den als Aethenyltrichlorür angesehenen Körper abdestillirt.

Der stark braune feste Rückstand kann durch Benzol und Natrium nicht mehr entfärbt werden, dagegen erscheint seine wässrige, von schwarzbraunen Harzen abfiltrirte, stark alkalische Lösung fast farblos.

1. 15 CC. der letzteren verlangten zur Neutralisation 10,2 CC., eine zweite gleich große Volummenge dagegen 10,4 CC. Normalsäure, im Mittel demnach 10,3 CC.
2. 15 CC. wurden mit Salpetersäure schwach angesäuert und lieferten nun 3,6224 Grm. Chlorsilber.

Aus diesen Ergebnissen berechnen sich :

$$1. \text{Na} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 : 0,7072 \text{ Grm.} = 0,0104 \text{ Molecule.}$$

$$2. \text{NaCl} : 1,4767 \text{ „} = 0,0252 \text{ „}$$

Das beim Destilliren längere Zeit mit noch unverändertem Chloracetal bis über den Siedepunkt des letzteren hinaus erhitzte Gemisch von Natriumverbindungen enthielt demnach relativ mehr Kochsalz und weniger Natriumäthylat,

$$\text{auf 100 Mol. NaO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \text{ etwa 242 Mol. NaCl.}$$

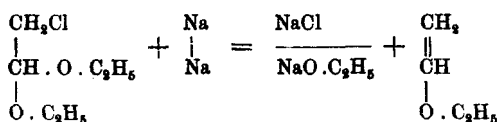
Es war nun noch nachzuweisen, daß der die alkalische Reaction der wässrigen Lösung bedingende Körper in der That aus Natriumäthylat bestand.

Zu diesem Zwecke wurden die wässrigen Lösungen

mehrerer Rückstände von der Bereitung des Vinyläthyläthers mit Schwefelsäure ganz schwach angesäuert und destillirt. Das Sieden begann bei etwa 89°. Das erste übergegangene Fünftel fing bei 83° an zu kochen. Es wurde zu etwas mehr als ein Drittel abdestillirt und das Uebergegangene mit Kaliumcarbonat gesättigt. Ueber der Lösung des letzteren sammelte sich eine farblose, leicht bewegliche Schicht, welche abgehoben und mehrere Tage mit gebranntem Marmor in Berührung gelassen wurde. Durch Destillation wurde absoluter Aethylalkohol gewonnen, der zwischen 78 und 79° vollkommen überging, rein weingeistig roch, sich mit Wasser unter bemerkbarer Erwärmung mischte, durch Phosphor und Jod in bei 72° siedendes Aethyljodür verwandelt wurde, bei Zusatz von Chromsäure und etwas Schwefelsäure unter Bildung von grünem Chromoxydsalz starken Aldehydgeruch entwickelte und von Acetylchlorür unter heftiger Salzsäureentwicklung in Ester übergeführt wurde, welcher nach dem Waschen mit gesättigter Sodalösung und Trocknen durch geglühte Potasche zwischen 72 und 74° vollkommen überging und reinen Essigsäureäthylestergeruch besaß.

Die Summe dieser Beobachtung macht die bei der Bildung des Vinyläthyläthers ablaufenden Vorgänge vollkommen klar.

Das Chloracetal wird erst von *geschmolzenem* Natrium angegriffen, welches nicht nur das Chloratom, sondern gleichzeitig noch eine Oxyäthylgruppe herausnimmt. In Folge dessen treten die beiden Kohlenstoffatome des Aethenyls mit einander in doppelte Bindung und bilden Vinyl, an welchem die zweite Oxyäthylgruppe angelagert bleibt :



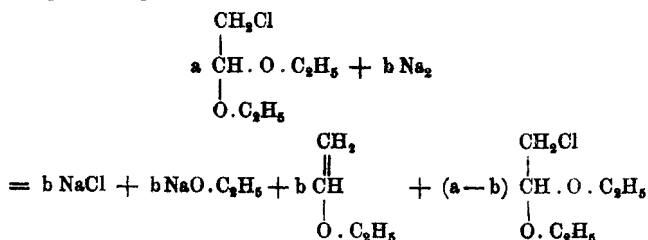
Der Vinyläthyläther destillirt fortwährend ab und die Masse wird, wenn etwa die Hälfte des Chloracetals umgewandelt ist, so steifbreiig, dafs sie sich nicht mehr durchschütteln läfst und daher auch neu eingetragenes Natrium nicht mehr recht wirkt.

Die anfangs in gleicher Molecularanzahl entstehenden Natriumverbindungen können indessen in diesem Verhältnisse nicht bleiben, da sich Natriumäthylat, wie Lieben beobachtete, mit Chloracetal in der Hitze zu Chlornatrium und Aethenyltrichlorür umsetzt *). Bei der Entstehung des Vinyläthyläthers reichen weder Temperatur noch Zeit aus, um diesen Vorgang in grossem Betrage durchzuführen; in beträchtlicherem Umfange findet er aber statt, wenn unverändertes Chloracetal (Siedepunkt 157°) über dem Gemische von Kochsalz und Natriumäthylat abdestillirt wird. In Folge dieses Umstandes ändert sich das ursprünglich gleiche Moleculzahlverhältnifs zu Gunsten des Kochsalzes und zu Ungunsten des Natriumäthylats. Es wurden ja gefunden :

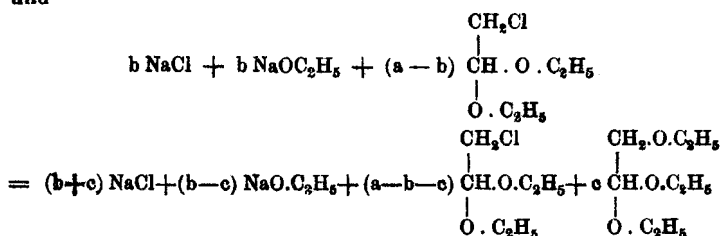
135 Mol. NaCl gegen 100 Mol. NaOC₂H₅ bei der Bereitung des Aethers;

242 Mol. NaCl gegen 100 Mol. NaO . C₂H₅ beim Abdestilliren des Chloracetals.

Die gesammte Umsetzung läfst sich daher durch die Massengleichungen :



*) Nach Lieben erfordert die Reaction eine Temperatur von 140 bis 150°, um in 30 Stunden sich nahezu zu vollenden.



ausdrücken. Dabei verlaufen auch andere, nicht flüchtige braune amorphe Producte bildende, Processe, deren Betrag aber ein sehr unbedeutender ist und welche bisher nicht aufgeklärt wurden.

Zum Schlusse kann ich nicht umhin, meinem trefflichen Privatassistenten, Herrn Dr. L. Limpach, für den bei dieser wie bei meiner letzt veröffentlichten Arbeit über die Spaltung der Acetessigester geleisteten Beistand öffentliche Anerkennung auszusprechen.

53. Synthese der Glutarsäure und α -Methylglutarsäure mit Hülfe des Acetessigesters;

von *J. Wislicenus* und *L. Limpach*.

Die zuerst von Dittmar *) bei der Reduction von Glutansäure mit Jodwasserstoff dargestellte *Glutarsäure* ist nach der von J. Lermontoff **) ausgeführten Synthese Trimethendicarbonsäure, $\text{CH}_2 \begin{cases} \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OH} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OH} \end{cases}$. Es war vorauszusehen, dafs sie sich mit Hülfe des Natracetessigesters und

*) Journal für praktische Chemie N. F. 5, 338.

**) Diese Annalen 182, 341.