

## Untersuchungen über neue Butylabkömmlinge;

von

A. Cahours<sup>1)</sup>.

Im Besitz von sehr reinem Gährungsbutylalkohol hatte ich mir die Aufgabe gestellt, einige zu dieser Reihe gehörende organometallische Radicale darzustellen in der Absicht, dieselben mit den entsprechenden Verbindungen der tieferen Reihen zu vergleichen.

Ausserdem bietet diese Untersuchung einiges Interesse wegen der Unregelmässigkeiten, welche dieser Alkohol zeigt. Derselbe, obwohl ein primärer, ist wesentlich verschieden von dem normalen Butylalkohol, dem wirklichen Homologen des Methyläthyl- und Propylalkohols; sein Siedepunkt liegt, bekanntlich um einige Grade tiefer, als der berechnete, und diese Differenz findet man in den aus dem Alkohol dargestellten Aethern wieder.

Neuerdings haben Is. Pierre und Puchot in einer interessanten Arbeit dargethan, dass die durch Oxydation jenes Alkohols gelieferte Buttersäure bei 155,5° siedet, während die von Pelouze und Gélis bei der Gährung von Glykose und verändertem Casein erhaltene Säure bei 164° siedet, gleich der von Chevreul durch Verseifung des Butyrins gewonnenen Buttersäure. Nach diesen Beobachtungen war zu erwarten, dass die von dem Gährungsbutylalkohol sich ableitenden organometallischen Butyl-derivate entsprechende Siedepunktsdifferenzen zeigen würden. Der Versuch hat diese Voraussetzung vollständig bestätigt.

Der Siedepunkt des zu meinen Versuchen dienenden Alkohols lag genau zwischen 108° und 109°, also 5 bis 6° tiefer, als der des normalen Butylalkohols. Die im Folgenden beschriebenen Derivate jenes Alkohols sind: das Quecksilberbutyl, Zinkbutyl, Aluminiumbutyl, Stannbutyl, sowie der Oxalsäure- und Kieselsäurebutyläther.

---

<sup>1)</sup> Aus Compt. rend. 77, 1403 ff.

## Stannbutyl.

Erhitzt man im geschlossenen Rohr Jodbutyl mit einer grob gepulverten Legirung von Zinn und Natrium (6 p.C. des letzteren), so findet die schon in der Kälte beginnende Einwirkung vollständig bei 100° statt. Nach etwa 12stündigem Erhitzen wird der Röhreninhalt mit Aether behandelt, welcher alles Tristannbutyljodür (wohl richtiger Stantributyljodür) auszieht. Die abfiltrirte ätherische Lösung hinterlässt nach dem Verdunsten im Wasserbade ein schweres, bernsteingelbes, bewegliches und sehr klares Oel. Das durch längeres Verweilen neben concentrirtester Schwefelsäure getrocknete Product ging bei der Destillation vollständig zwischen 292 und 296° über, als klares, hellgelbes Oel, dessen specifisches Gewicht 1,540 bei 15° beträgt.

Der schwach aromatische Geruch ist, wenn man ihn stark einathmet, dem des Tristanupropyls ähnlich, jedoch nicht so stark.

Die Analyse führte zu der Formel:  $\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{J}^1$ .

Wird das Tristannbutyljodür über mit Wasser angefeuchteten Stücken Aetzkali destillirt, so entsteht Jodkalium, welches in der Retorte bleibt, während ein farbloses, dickflüssiges, schweres Oel übergeht, welches sehr langsam in der Kälte erstarrt, ohne jedoch die so schöne krystallinische Structur der Oxydhydrate von Stantribimethyl und Stantribipropyl zu besitzen.

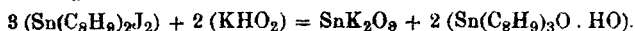
Dies Oxyd, welches rothes Lakmuspapier stark bläut, vereinigt sich mit den verschiedenen organischen und mineralischen Säuren zu Salzen, welche im Allgemeinen gut krystallisiren. Das essigsaure Salz scheidet sich beim Erkalten einer in der Siedehitze gesättigten Lösung in kleinen, lebhaft glänzenden Prismen ab.

Das schwefelsaure Salz, welches beim freiwilligen Verdunsten seiner alkoholischen Lösung lange Zeit ein Oel bleibt, erstarrt schliesslich zu prächtigen, durchkreuzten Prismen. Ebenso ist das salpetersaure einige Zeit ölförmig, bildet jedoch zuletzt schöne Prismen.

<sup>1)</sup> In dieser Abhandlung sind die alten Atomgewichte gebraucht.

Durch Einwirkung des Jodbutyls auf die Natriumzinnlegirung entsteht ausserdem eine sehr kleine Menge eines krystallinischen Körpers, welcher wohl das Dijodür  $\text{Sn}_2(\text{C}_8\text{H}_9)_2\text{J}_2$  sein könnte. Dasselbe zersetzt sich durch Erhitzen mit Aetzkali, wie das homologe äthylirte Product unter Ausgabe eines Dampfes, welcher sich zu einem Oel verdichtet, dasselbe erstarrt langsam, reagirt alkalisch und besitzt die Eigenschaften des Stanntributyloxydhydrats.

Diese Reaction findet leicht ihre Erklärung durch die Gleichung:



### Quecksilberbutyl.

Bei der Einwirkung von 2 procentigem Natriumamalgam auf Butyljodür, welches mit etwa einem Zehntel seines Gewichts Essigäther vermischt ist, findet eine sehr bemerkliche Erwärmung der Flüssigkeit statt. Um einer zu starken Temperaturerhöhung vorzubeugen, kühlt man mit Wasser ab; fügt man nun das Amalgam jedesmal in kleinen Portionen zu, so tritt ein Moment ein, in dem man nicht die geringste Wärmeentwicklung beobachten kann. Um sicher zu sein, dass alles Jodür in Reaction getreten ist, gibt man noch eine kleine Menge Amalgam zu; dann lässt man erkalten. Man trennt das Quecksilber mittelst eines Scheidetrichters, behandelt die entstandene teigige Masse mit Wasser, und bewirkt so die Abscheidung einer schweren Flüssigkeit, welche das Quecksilberbutyl mit wenig Butyljodür und Essigäther vermenget enthält. Letzterer wird durch Destillation aus dem Wasserbade vollständig getrennt; sodann erhitzt man das Rohproduct in einer Glasretorte mit einem Thermometer, dessen Kugel in die Flüssigkeit taucht. Dieselbe beginnt zwischen 110 und 120° zu sieden, dann steigt die Temperatur ziemlich schnell auf 200°. Man wechselt die Vorlage und erhält eine Flüssigkeit, deren letzte Tropfen bei 211 bis 212° übergehen. Nach wiederholten Rectificationen des Rohproducts erhält man schliesslich eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche zwischen 205 bis 207° über-

destillirt. Ihr spec. Gew. beträgt 1,835 (bei 15°); der in der Kälte sehr schwache Geruch wird beim Erwärmen sehr deutlich und erinnert an den der niedrigeren Homologen. Der Körper ist in kaltem oder warmem Wasser, sowie in Alkohol und Aether leicht löslich. Fügt man zu der Flüssigkeit Jod in kleinen Stücken, so verschwindet dasselbe unter leisem Zischen; gleichzeitig scheiden sich glänzende weisse Schuppen von Quecksilberbutyljodür ab. Brom zeigt ein analoges Verhalten.

Durch Erwärmen des Quecksilberbutyljodürs mit feuchtem, frisch gefälltem Silberoxyd scheidet sich Jodsilber ab, während sich in wässriger Lösung eine alkalische Substanz, höchst wahrscheinlich das Oxyd des Mercursobutyls,  $\text{Hg}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{O}.\text{OH}$ , befindet. Die Lösung im Exsiccator über höchst concentrirter Schwefelsäure verdunstend setzt kleine Krystalle ab. Durch Vereinigung dieser Base mit verschiedenen Säuren entstehen im Allgemeinen wenig lösliche Verbindungen.

### Zinkbutyl.

Dieser Körper wird durch Einwirkung von Zink auf Quecksilberbutyl erhalten. Man erhitzt einige Stunden lang in zugeschmolzenen Röhren auf 120 bis 130° ein Gemenge von Quecksilberbutyl und Zink, welches in kleine Streifen geschnitten ist. Man muss dafür sorgen, das Zink in kleinem Ueberschuss anzuwenden. Die aus den Röhren gewonnene Flüssigkeit wird in einem Kohlensäurestrom wiederholt destillirt.

So gereinigt stellt das Zinkbutyl eine farblose Flüssigkeit dar, welche an der Luft dicke Dämpfe ausstösst; diese entzünden sich leicht, namentlich wenn sie ein wenig erwärmt sind. Durch Wasser findet stürmische Zersetzung statt. Das Zinkbutyl siedet bei 188°.

Dreifach-Chlorphosphor und Chlorarsen wirken lebhaft auf das Zinkbutyl ein, selbst dann, wenn dieselben in wasserfreiem Aether gelöst sind. Wahrscheinlich entstehen unter diesen Umständen Arsine und Phosphine, deren spätere Untersuchung ich mir vorbehalte.

Gepulvertes Arsen reagirt auf Jodbutyl bei 175 bis 180°, wie auf die niedrigeren Homologen; es bilden sich rothe Krystalle, welche eine Doppelverbindung von Jodarsen mit Tributylarsin darstellen.

#### Aluminiumbutyl.

Aluminium wirkt auf Quecksilberbutyl bei 125 bis 130° ziemlich schnell ein, indem es das Quecksilber allmählich verdrängt und dessen Stelle einnimmt. Das Reactionsproduct, eine farblose, an der Luft weisse Dämpfe ausstossende Flüssigkeit, brennt mit stark leuchtender Flamme, in welcher sich Thonerdeflocken abscheiden. Wasser zersetzt dasselbe heftig unter Bildung von Butylwasserstoff und gelatinöser Thonerde. Der Zusammensetzung des Aluminiumbutyls entspricht die Formel:  $\text{Al}_2(\text{C}_4\text{H}_9)_3$ .

#### Orthokieselsaurer Butyläther.

Lässt man in einer Retorte auf 51 Grm. Chlorsilicium,  $\text{SiCl}_4$ , 86 Grm. vollkommen wasserfreien Gährungsbutylalkohol (1 Atom des ersteren auf 4 Atome des letzteren) in kleinen Portionen einwirken, so beobachtet man nach jedesmaliger Zufuhr von Alkohol eine beträchtliche Salzsäureentwicklung und man kann, wie bei Anwendung von Aethyl- und Propylalkohol, eine geringe Temperaturerniedrigung wahrnehmen.

Wenn man allen Alkohol eingetragen hat, destillirt man das Gemisch, nachdem man noch 3 bis 4 Grm. Alkohol zugefügt hat. Ströme von Salzsäure entweichen, der Siedepunkt, anfangs bei 110° steigt rapid auf 248—250° und fast die ganze Flüssigkeit geht zwischen dieser Temperatur und 265° über.

Durch wiederholte Rectificationen erhielt ich schliesslich ein zwischen 256 und 260° siedendes Product, welches der orthokieselsaure Butyläther ist. So gereinigt ist derselbe eine farblose, sehr bewegliche und stark lichtbrechende Flüssigkeit, deren schwacher Geruch dem des Butylalkohols ähnlich ist. Das spec. Gew. beträgt 0,953 bei 15°.

Der Aether mischt sich mit Wasser, auf welchem er

#### 400 Cahours: Untersuchung. üb. neue Butylabkömmlinge.

schwimmt, nicht und verändert sich in Berührung mit demselben nur sehr langsam. Selbst wenn man einige Minuten das Wasser zum Sieden erhitzt, ist nicht die geringste Veränderung zu bemerken. Kalilauge zersetzt den Aether in der Wärme rapid unter Bildung von Butylalkohol und kieselsaurem Kali.

An feuchter Luft verändert er sich ausserordentlich langsam und bildet nach sehr langer Zeit glasartige Kieselsäure, wie seine niedrigeren Homologen.

Die Zusammensetzung des kieselsauren Butyläthers wird durch die Formel  $C_{32}H_{36}SiO_8 = \left. \begin{matrix} Si \\ (C_8H_9)_4 \end{matrix} \right\} O_8$  wiedergegeben.

Chlorsilicium wirkt auf diesen Aether ebenso ein, wie auf seine Homologen; wahrscheinlich entstehen Chlorhydrine, über welche ich in einer späteren Note Mittheilung machen werde.

#### Oxalsaurer Butyläther.

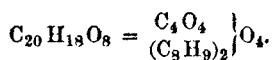
Diese Verbindung erhält man leicht durch Destillation eines Gemenges von zum Theil entwässelter Oxalsäure und von wasserfreiem Butylalkohol. Nach gelindem Erwärmen des Gemisches, welches einen Ueberschuss des Alkohols enthalten muss, destillirt man fast bis zur Trockne. Das entwässerte Destillat beginnt bei der Rectification zwischen 105 und 110° zu sieden; dann steigt die Temperatur allmählich auf 220°. Man wechselt jetzt die Vorlage; der Rest destillirt stufenweise zwischen 220 und 230°. Mehr als  $\frac{9}{10}$  des letzten Destillats siedete beim wiederholten Fractioniren zwischen 224 und 226°. Bei Anwendung von 100 Grm. Oxalsäure, welche einen beträchtlichen Theil ihres Krystallwassers verloren hatte, und von 115 Grm. Butylalkohol erhielt ich 62 Grm. reinen oxelsauren Butyläther.

Derselbe ist eine farblose, sehr klare Flüssigkeit, welche stark aromatisch riecht, in reinem Wasser unlöslich ist, jedoch sich in Alkohol und Aether in allen Verhältnissen löst. Das spec. Gew. beträgt 1,002 bei 14°.

Kaltes Wasser zersetzt den Aether sehr langsam. Kochende Kalilauge spaltet ihn sofort in Oxalsäure und Butylalkohol. Durch Behandeln mit einer alkoholischen Lösung von so viel Kali, dass nur eines der zwei Butyläquivalente ersetzt werden kann, entsteht ein in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirendes Salz, das butylätheroxalsaure Kali.

Durch wässriges Ammoniak erfolgt Zersetzung, wie bei Anwendung von Oxalsäureäther, unter Bildung von Oxamid. Eine in kleinen Portionen eingetragene alkoholische Ammoniaklösung verwandelt den Aether in Butyl-oxamethan (oxaminsauren Butyläther), welches sich beim freiwilligen Verdunsten der alkoholischen Lösung in schönen Prismen ausscheidet.

Der Zusammensetzung des oxalsauren Butyläthers entspricht die Formel:



## Ueber die Ursache des Leuchtens der Flammen;

von

W. Stein.

Die Richtigkeit der alten und wohlbegründeten Annahme, dass das Licht unserer Leuchtflammen von glühenden Kohlenstoffmolekülen ausgehe, ist von Prof. Frankland bestritten worden, indem er behauptet und zu beweisen sucht, dass Kohlenwasserstoffdämpfe die Ursache des Leuchtens seien. Selbstverständlich muss die ältere Ansicht einer neueren weichen, sobald ihre Unhaltbarkeit dargethan und die Richtigkeit der letzteren bewiesen werden kann. Beides ist jedoch, wie mir scheint, noch nicht in genügender Weise geschehen. Prof. Frankland wird es daher gewiss nur erwünscht sein, wenn im Folgenden, was