

Mittheilungen aus dem Kent Chemical Laboratory der
University of Chicago, U. S. A.

Dissociationsvorgänge bei den einatomigen
Alkoholen, Aethern und Salzen;

von *J. U. Nef*.

(Eingelaufen am 30. Mai 1901.)

Auf Grund der in den letzten vier Jahren gewonnenen Erfahrungen¹⁾ lassen sich folgende Vorgänge bei der Dissociation der primären und secundären Alkohole, sowie deren Salzen und Aethern erwarten: 1) das durch Dissociation derselben gebildete Alkyliden kann für Alkylierungszwecke angewandt werden, d. h. es kann Ammoniak, Amine, Benzol, Malonsäureäther u. a. unter Addition aufnehmen; 2) das Alkyliden wird unter günstigen Bedingungen durch intramolekulare Alkylierung (siehe vorangehende Abhandlung) in ein Olefin oder in ein Trimethylen direct übergehen; 3) das Alkyliden kann schon vorhandenes oder durch Dissociation entstandenes Wasser bezw. Metallhydroxyd zersetzen, indem sich zunächst Wasserstoff und ein Aldehyd oder Keton bildet²⁾; diese werden dann wohl zum Theil in Condensationsproducte übergehen. Die Aldehyde können natürlich auch mit dem vorhandenen Wasser oder Metallhydroxyd weiter reagiren und schliesslich in Wasserstoff und die entsprechenden Fettsäuren übergehen.

Diese Erwartungen haben sich nun in jeder Hinsicht erfüllt; dementsprechend lassen sich alle bis jetzt bekannten Reactionen der Alkohole und Aether in äusserst einfacher Weise erklären. Dies soll nun an der Hand des gewonnenen thatsächlichen Materials der Reihe nach entwickelt werden.

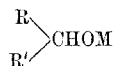
¹⁾ Diese Annalen **298**, 202—374; **308**, 264—333; **309**, 126—189; **310**, 316—335.

²⁾ Diese Annalen **298**, 301—309.

I. Alkylierungsversuche mit den Natriumalkoholaten.

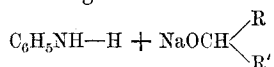
a. Die Alkylierung der Amine; i-Butyl- und i-Amylanilin.

Die Salze der primären und secundären Alkohole,

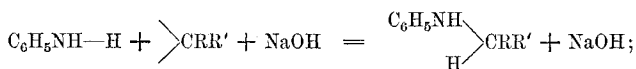


[wo M = K, Na, Ca, Ba, Zn sein kann], besitzen — wie ich vorausschicken will — niedrige Dissociationspunkte (180—250°), während die entsprechenden *freien* Alkohole erst bei viel höheren Temperaturen (400—600°) dissociiren. Deshalb sind die Salze viel weniger beständig als die Alkohole selbst; die durch Dissociation derselben sich bildenden Alkylidene verbrennen freiwillig an der Luft, ganz analog vielen anderen Methylen-derivaten³⁾, während sich die freien Alkohole und Aether von selbst äusserst langsam, bei Gegenwart von Platinschwamm oder eines Enzymes aber rasch entzünden⁴⁾. Im Gegensatze hierzu sind nun auffallender Weise die Salze der tertiären Alkohole viel beständiger als die entsprechenden freien Alkohole, d. h. sie besitzen einen höheren Dissociationspunkt; die tertiären Alkohole haben zwar einen niedrigen Dissociationspunkt, aber sie vereinigen sich zuweilen wieder beim Abkühlen, analog dem dissociirten Salmiak.

Hiernach ist zu erwarten, dass sich beim Erhitzen eines alkylierungsfähigen Körpers, wie Anilin, mit einem Natriumsalz eines primären oder secundären Alkohols bis auf dessen Dissociationspunkt (250°) alkylierte Aniline und Aetznatron bilden werden nach der Gleichung:



[wo R und R' = H, C_nH_{2n+1} oder C'_nH'_{2n+1} sein können] =



³⁾ Diese Annalen **298**, 230, 332—366.

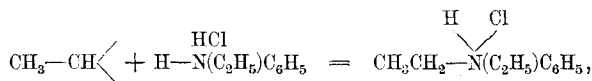
⁴⁾ Diese Annalen **298**, 305—307.

es ist ferner nach dem Gesetz der Massenwirkung klar, dass dann die Umsetzung nur theilweise eintreten kann, da das sich bildende Aetznatron einer Dissociation des Alkohols entgegen wirken wird, so dass schliesslich ein Gleichgewicht zwischen Aetznatron und Natriumalkoholat eintreten muss. Könnte man nun auf irgend eine Weise das Aetznatron beseitigen, so müsste die Umsetzung quantitativ eintreten; dies gelingt nun bei Anwendung eines acyilirten Anilids, z. B. Acetanilid,



wodurch essigsaures Natrium gebildet wird, während das gleichzeitig entstehende Alkyliden in glatter Weise das Anilin aufnimmt.

Interessant ist ferner die Thatsache, dass sich bei diesen Reactionen *nur* monoalkylirte Aniline und *keine Spur* eines dialkylirten Anilins bilden — im Gegensatze zu dem bekannten Vorgange beim Erhitzen von Anilin selbst mit nur einem Moleküle eines Alkylhaloids; die Bildung von Diäthylanilin aus Anilin und Bromäthyl ist also auf eine Addition von *salzsaurem* Aethylanilin und *nicht* von Aethylanilin selbst an Aethyliden,



zurückzuführen; denn *freies* Aethylanilin und auch andere monoalkylirte Aniline werden unter keinen bis jetzt aufgefundenen Bedingungen von Aethyliden aufgenommen. Diese Bemerkungen lassen sich überhaupt ganz allgemein auf die Umsetzungen des Ammoniaks und der Amine mit Alkylhaloïden anwenden⁵⁾.

Die zu den hier beschriebenen Versuchen angewandten Natriumalkoholate wurden durch Lösen von Natrium in dem betreffenden wasserfreien Alkohol und darauffolgende Destillation im Wasserstoffstrome dargestellt; bei Alkoholen, die höher als 100° siedeten, wurden die letzten Theile derselben durch

⁵⁾ Diese Annalen **309**, 160—163.

Aufarbeiten wurden 11,5 g Basengemisch vom Siedep. 95—110° unter 28 mm Druck gewonnen, woraus mittelst salpetriger Säure 8,75 g Aethylphenylnitrosamin (39,1 pC.) erhalten wurden; dasselbe gab mit Zinn und Salzsäure reducirt Aethylanilin vom Siedep. 201—203°.

i-Amylanilin. Beim Erhitzen von gleichen Molekülen Anilin und *i*-Amylbromid resp. -jodid entsteht das disubstituirte Anilin immer als Hauptreactionsproduct, weshalb der Siedepunkt des *i*-Amylanilins zunächst viel zu hoch gefunden wurde⁷⁾. Erhitzt man dagegen Anilin resp. Acetanilid mit Natrium-*i*-amylat, so entsteht nur *i*-Amylanilin.

1) 20 g Natrium-*i*-amylat und 24 g Acetanilid, im Einschmelzrohre bei 150° durch Umschütteln in eine homogene, gelbliche Lösung verwandelt, wurden sieben Stunden auf 200° bis 240° erhitzt. Der nach Zusatz von ganz verdünnter Natronlauge und darauffolgendem Extrahiren in Aether lösliche Theil wurde mit verdünnter Schwefelsäure behandelt und die hierdurch entzogenen Basen wieder in Freiheit gesetzt und aufgearbeitet. Beim Fractioniren bei 13 mm Druck wurden neben 3,7 g Vorlauf 21,6 g absolut reines *i*-Amylanilin (berechnet 29 g) vom Siedep. 126° (Analyse siehe unten) gewonnen. Die neutrale ätherische Lösung enthielt wenig Amylalkohol und in der wässrig-alkalischen Lösung befanden sich viel Essigsäure und eine geringe Menge, 1,3 g, *i*-Valeriansäure.

2) 15 g Natrium-*i*-amylat und 18 g Acetanilid gaben nach zweistündigem Erhitzen auf 250° 19,5 g *i*-Amylanilin (berechnet 21,7 g) vom Siedep. 127—129° unter 15 mm Druck; wurden aber 12 g Acetanilid und 10 g Natriumamylat nur fünf Stunden auf 160—165° erhitzt, so trat zu etwa 50 pC. Umsetzung zu Amylanilin ein.

3) 10 g Natrium-*i*-amylat und 10 g Anilin gaben nach fünfständigem Erhitzen auf 250—260° und zweistündigem Er-

⁷⁾ Hofmann, diese Annalen **74**, 153; Spady, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 3376.

hitzen auf 300° 2,9 g *i*-Amylalkohol, 5,3 g Anilin und 5,9 g *i*-Amylanilin (40 pC.) vom Siedep. 126—128° unter 14 mm Druck.

Ein genau entsprechender Versuch, bei dem aber nur 2¹/₂ Stunden auf 250° erhitzt wurde, gab 4 ccm Amylalkohol, 4,5 ccm Anilin und 4,1 g *i*-Amylanilin (28 pC.).

Interessant in dieser Beziehung ist die Thatsache, dass Natrium- bzw. Kalium-*i*-amylat mit Anilin bei Gegenwart von Kali- oder Natronkalk auf 250—290° erhitzt, nur Wasserstoff und *i*-Valeriansäure, aber keine Spur von *i*-Amylanilin liefern.

Das erhaltene *i*-Amylanilin⁸⁾, welches sicherlich keine Spur von tertiärem Monoamylanilin⁹⁾ enthalten kann, stellt ein schwach basisch riechendes Oel vom spec. Gew. 0,917 bei 24° (Westphal) dar, welches (siehe 1), nochmals destillirt, zwischen 126° und 127° unter 14 mm Druck übergangt.

0,2672 g gaben 0,7926 CO₂ und 0,2496 H₂O.

| | Berechnet für C ₁₁ H ₁₇ N | Gefunden |
|---|--|----------|
| C | 80,98 | 80,90 |
| H | 10,43 | 10,38 |

i-Butylanilin, C₆H₅NHC₄H₉. 10 g Natrium-*i*-butylat und 14 g Acetanilid im Einschmelzrohre bei 150° durch Umschütteln in eine homogene, gelbliche Lösung verwandelt, gaben nach siebenstündigem Erhitzen auf 200—230° und darauffolgender Trennung in neutrale, saure und basische Antheile eine geringe Menge *i*-Butylalkohol und *i*-Buttersäure, Eisessig und 13 g Basengemisch vom Siedep. 100—109° unter 13 mm Druck; aus letzterem wurden dann, nach sorgfältigem Fractioniren bei 13 mm Druck, 7,3 g *i*-Butylanilin (berechnet 15,4 g) vom Siedepunkt 109—110° gewonnen; dasselbe siedete bei gewöhnlichem Druck zwischen 225° und 226° (uncorrigirt), also erheblich höher als das damit isomere tertiäre Monobutylanilin¹⁰⁾.

⁸⁾ Pietet und Crepieux, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 1110; Eibner, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 2043.

⁹⁾ Diese Annalen **309**, 165.

¹⁰⁾ Diese Annalen **309**, 164.

0,1330 g gaben 0,3925 CO₂ und 0,1228 H₂O.

0,2050 g „ 17,6 cem Stickgas bei 16° und 749,9 mm Druck.

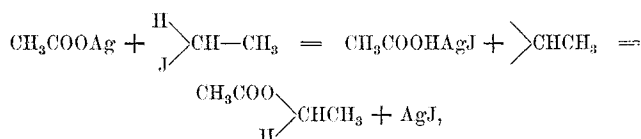
| | Berechnet für | Gefunden |
|---|-----------------------------------|----------|
| | C ₁₀ H ₁₅ N | |
| C | 80,54 | 80,45 |
| H | 10,07 | 10,25 |
| N | 9,39 | 9,91 |

Nach den Angaben Gianetti's¹¹⁾ siedet *i*-Butylanilin bei 242°, was wohl auf die Gegenwart von Di-*i*-butylanilin zurückzuführen ist, denn Noelting¹²⁾ giebt den Siedepunkt bei 225° bis 227° an.

b. Die Alkylierung der Fettsäuren.

Darstellung von n-Buttersäure, i-Butylelessigsäure, i-Amylessigsäure aus Aethylacetanilid und Natriumäthylat, -i-butylat resp. -i-amylat.

Behandelt man Silberacetat mit Jodäthyl, so vereinigt sich das durch Dissociation gebildete Aethyliden mit der durch Umsetzung des essigsauren Silbers mit Jodwasserstoff gebildeten Essigsäure einfach zu Essigäther,



weil das in der Essigsäure vorhandene saure Wasserstoffatom, CH₃COO-H, dissociationsfähiger ist als die drei übrigen.

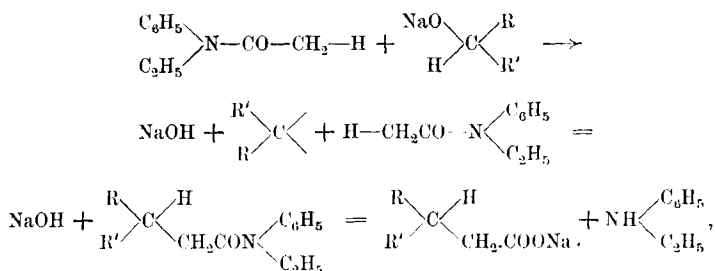
Ein ganz anderes Resultat wird aber erhalten, wenn Aethyliden bezw. Alkyliden unter Bedingungen frei wird, unter denen nur die Acetylgruppe der Essigsäure vorhanden ist, wie z. B. bei der Behandlung von Aethylacetanilid mit Natriumalkoholat bei 150—220°.

Das durch Dissociation gebildete Alkyliden vermag nicht mit Aethylanilin zu reagiren, und da, wie schon mehrmals be-

¹¹⁾ Gazz. chim. ital. **12**, 268.

¹²⁾ Jahresb. f. Chem. 1883, 703; Pictet und Crepieux (loc. cit.) geben den Siedep. 231—232° (ganz in Dampf) an.

tont¹³⁾, auch die Wasserstoffatome des Acetyls dissociationsfähig sind, so tritt folgende Reaction ein:



d. h. es entsteht eine monoalkylirte Essigsäure; man könnte ferner hiernach die Bildung einer di- und trialkylirten Essigsäure erwarten¹⁴⁾.

n-Buttersäure aus Aethylacetanilid und Natriumäthylat.

89,3 g Aethylacetanilid, Siedep. 148° unter 31 mm Druck, Schmelzp. 50°, und 37,2 g Natriumäthylat wurden, nach homogener Mischung in Einschmelzröhren bei 140°, drei Stunden auf 240—250° erhitzt; die mit verdünnter Natronlauge versetzte Reaktionsmasse wurde mit Aether extrahirt und so 64 g Aethylanilin (96 pC.) vom Siedep. 200—204° gewonnen. Die alkalische Lösung gab beim Ansäuern, fünfmaligem Extrahiren mit Aether und darauffolgendem Fractioniren der von Aether aufgenommenen Säuren bei vermindertem Druck 11 g eines niedrig siedenden Oeles; es blieben im Destillirkolben 5 g einer gelben, harzigen, in Soda löslichen Säure zurück, welche erst bei 200° unter 30 mm Druck zu sieden anfängt und deshalb nicht weiter untersucht wurde. Nach mehrmaligem Fractioniren des niedrig siedenden Oeles wurden schliesslich neben Essigsäure 3,5 g *n*-Buttersäure (berechnet 48,2 g) vom Siedepunkt 68—70° bei 12 mm entsprechend 161—162° bei gewöhnlichem Druck gewonnen;

¹³⁾ Diese Annalen **298**, 218, 221, 319.

¹⁴⁾ Vergl. diese Annalen **310**, 316—318.

0,1688 g gaben 0,4822 CO₂ und 0,1876 H₂O.

| | Berechnet für | Gefunden |
|---|--|----------|
| | C ₄ H ₈ O ₂ | |
| C | 54,55 | 54,38 |
| H | 9,00 | 9,00 |

die Analyse des hieraus dargestellten Silbersalzes ergab Folgendes:

0,2443 g gaben 0,1344 Ag.

| | Berechnet für | Gefunden |
|----|---|----------|
| | C ₇ H ₇ O ₂ Ag | |
| Ag | 55,38 | 55,01 |

i-Amylessigsäure aus Aethylacetanilid und Natrium-i-amylat.

Man erhält bis zu 25 pC. der berechneten Menge *i*-Amylessigsäure bei zehnstündigem Erhitzen von Aethylacetanilid und Natrium-*i*-amylat auf 150—170°; annähernd dasselbe Resultat wird bei dreistündigem Erhitzen einer homogenen Mischung von 57,6 g Aethylacetanilid und 38,3 g Natrium-*i*-amylat¹⁵⁾ auf 220—230° erhalten. Die bei Zusatz von verdünnter Natronlauge sich abscheidenden neutralen und basischen Producte wurden mit Aether extrahirt und fractionirt. Ausbeute: 7,5 ccm Amylalkohol und 41 g Oel vom Siedep. 201—204°; letzteres bestand wohl hauptsächlich aus Aethylanilin, hätte aber auch Decylalkohol (siehe unten) enthalten können.

Die beim Ansäuern der alkalischen Lösung von Aether aufgenommenen Säuren wurden bei vermindertem Druck destillirt; es war eine erhebliche Menge einer harzigen Säure vorhanden, die grösstentheils im Destillirkolben zurückblieb, zunächst aber immer in kleiner Menge mit übergerissen wurde und die Ursache war, dass die Siedepunkte der flüchtigen Säuren zu hoch gefunden wurden. Es wurden z. B. aus 21,8 g Säure, welche zwischen 64° und 235° unter 15 mm Druck siedete, nach dreimaligem Fractioniren, neben wenig Essigsäure und *i*-Valeriansäure 11,35 g reine *i*-Amylessigsäure (24,7 pC.) vom

¹⁵⁾ Bei einem genau entsprechenden Versuche, bei dem 44,5 g Aethylacetanilid und 30 g frisch bereitetes *tertiäres* Natriumamylat nach homogener Mischung bei 150° sieben Stunden auf 200—210° erhitzt wurden, gab keine Spur von Amylen und beide Substanzen blieben völlig unverändert.

Siedep. 112° unter 13 mm Druck gewonnen. Die Säure siedet bei 212° (uncorrigirt) unter gewöhnlichem Druck, besitzt das spec. Gew. 0,912 bei $24,2^{\circ}$ (Westphal) und zeigt sich in ihren Eigenschaften als völlig identisch mit einer zum Vergleich aus *i*-Amyljodid und Malonsäureäther nach der Conrad-Limpach'schen Methode dargestellten Säure¹⁶⁾ — was ferner noch durch den Vergleich und die Analyse der charakteristischen Kalksalze festgestellt wurde.

0,2399 g gaben 0,5686 CO_2 und 0,2263 H_2O .

0,2469 g „ 0,5852 CO_2 „ 0,2366 H_2O .

| | Berechnet für | Gefunden | |
|---|-------------------------------------|----------|-------|
| | $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$ | | |
| C | 64,62 | 64,65 | 64,62 |
| H | 10,77 | 10,48 | 10,65 |

0,4237 g Kalksalz gaben 0,0803 CaO .

| | Berechnet für | Gefunden |
|----|---|----------|
| | $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{Ca}$ | |
| Ca | 13,42 | 13,54 |

i-Butylessigsäure aus *Aethylacetanilid* und *Natrium-i-butylat*. 59,7 g *Aethylacetanilid* und 36 g *Natrium-i-butylat* wurden zunächst bei 130° in eine homogene Mischung verwandelt und darauf acht Stunden in Einschmelzröhren auf 190 — 200° erhitzt; das Reactionsproduct wurde mit Wasser versetzt und in der üblichen Weise in neutrale, basische und saure Componenten getrennt. Die Destillation des neutralen Antheils gab 3,8 g *i*-Butylalkohol, Siedep. 106 — 108° , 1,5 g Oel, das zwischen 100 — 180° bei 18 mm Druck übergang und 2 g nichtflüchtiges, braunes Harz. Es wurden 42 g *Aethylanilin* (berechnet 44,3 g)

¹⁶⁾ Vergl. Paal und Hoffmann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 1498. Es entsteht bei obigem Versuche keine Spur *Di-i*-amylessigsäure; diese Säure wurde aus 28,2 g *Di-i*-amyilmalonsäureäther (nach der Conrad-Limpach'schen Methode dargestellt), Siedepunkt 162 — 165° bei 30 mm Druck, durch Verseifung mit alkoholischem Kali und darauffolgendes Abspalten von Kohlensäure dargestellt; es wurden 13 g *Di-i*-amylessigsäure vom Siedep. 158° unter 15 mm Druck und vom Schmelzp. 44 — 45° erhalten.

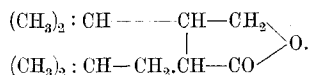
vom Siedep. 201—203⁰ gewonnen. Der saure Antheil (22,6 g) verhielt sich ähnlich wie derjenige aus *i*-Amylat (siehe oben); nach viermaligem Fractioniren bei vermindertem Druck wurde neben wenig Essigsäure und *i*-Buttersäure und 5—6 g Harz 11 g reine *i*-Butylessigsäure (26,1 pC.) vom Siedep. 101—102⁰ unter 13 mm Druck erhalten; die Säure siedete bei gewöhnlichem Druck zwischen 197—199⁰.¹⁷⁾

0,2458 g gaben 0,5567 CO₂ und 0,2246 H₂O.

| | Berechnet für | Gefunden |
|---|---|----------|
| | C ₆ H ₁₂ O ₂ | |
| C | 62,07 | 61,76 |
| H | 10,34 | 10,15 |

c. Die Einwirkung von Natrium-*i*-amylat auf Formäthylanilin.

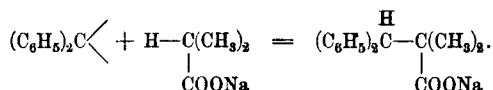
(1)-*i*-Butyl-(2)-*i*-propylbutyrolacton,



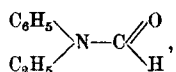
Die Thatsache, dass man mittelst Alkyliden ein Acetyl alkyliren kann, lässt nun erwarten, dass in ähnlicher Weise andere Acylgruppen, wie Formyl-, Propionyl-, Butyryl-, alkyliert werden können. In dieser Richtung angestellte Versuche zeigen nun, dass es z. B. nicht gelingt, das *i*-Valeryläthylanilin (43,6 g) mittelst Natrium-*i*-amylat (23,4 g) in die disubstituirte Essigsäure, α -Isoamyl-*i*-valeriansäure (siehe unten), überzuführen; es entstehen bei 200⁰ neben *i*-Valeriansäure, Amylalkohol und Aethylanilin nur Decylalkohol und Decylglycol — die Condensationsproducte des Valeraldehydes (siehe unten).

Entsprechende Versuche mit Butyryl-, *i*-Butyryl- und *i*-Valeryläthylanilin und Natriumäthylat, die Hr. Beatty auf meinen Wunsch gütigst ausgeführt hat, führen ebenfalls nicht zu alkylierten Derivaten derselben; dagegen gelang mir durch Zufall die Alkylierung der *i*-Buttersäure mittelst Diphenylmethylen (aus Natriumbenzhydrol durch Dissociation, siehe unten),

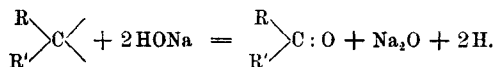
¹⁷⁾ Vergl. Rohn, diese Annalen **190**, 318.



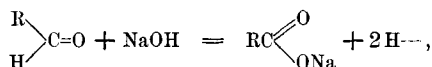
Es sind namentlich auch eine grosse Anzahl Versuche angestellt worden, um die Formylgruppe im Formäthylanilin,



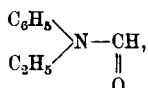
durch Alkyl zu ersetzen; es entsteht aber beim Erhitzen von Formäthylanilin mit Natriumalkoholat (-äthylat 15 g; -i-butylat 48 g und -i-amylat) auf 150—200° keine Spur einer alkylirten Ameisensäure. Das Natriumalkoholat wird hier, analog wie bei Anwendung von Benzophenon, einem ebenfalls nicht alkylirungsfähigen Körper (siehe unten), völlig zersetzt, indem das Alkyliden auf das Aetznatron unter Wasserstoffentwicklung einwirkt,



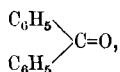
Der hierdurch gebildete Aldehyd (Keton) wird dann entweder in Condensationsproducte oder unter Wasserstoffentwicklung,



in ein fettsaures Salz übergeführt, während der freiwerdende Wasserstoff zur Reduction des Anilids,



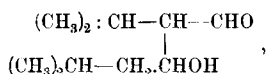
bezw. Ketons,



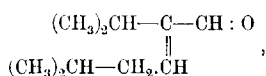
grösstentheils aufgebraucht wird.

So erklärt es sich, weshalb man selbst bei den Versuchen mit Aethylacetanilid (siehe oben) niemals eine auch nur annähernd quantitative Alkylirung des Acetyls (sie tritt bei Anwendung von Natrium-i-butylat resp. -i-amylat nur bis zu 26 pC. ein) erzielen kann.

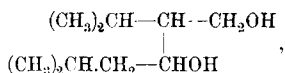
3) Valeraldehyd wird bei Gegenwart von Alkali auch durch die Aldolcondensation in Valeraldol,



übergeführt, woraus dann je nach den Umständen durch Wasserabspaltung α -Isopropyl- β -isobutylacrolein,

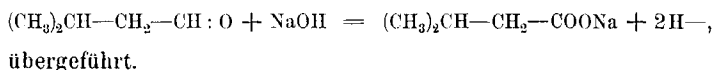


oder durch Aufnahme von nascentem Wasserstoff α -Isobutyl- β -isopropyltrimethylenglycol,

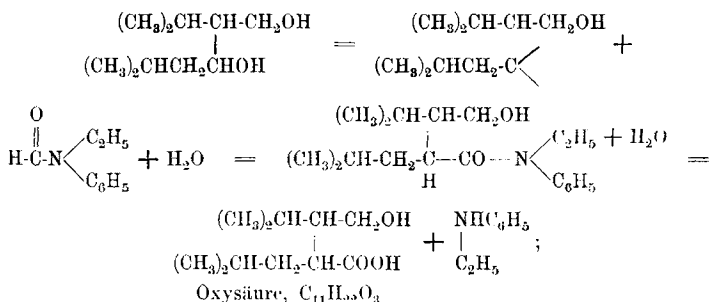


d. h. Decylglycol, entstehen kann.

4) Der Valeraldehyd wird ferner zum Theil durch das vorhandene Alkali unter Wasserstoffentwicklung in *i*-Valeriansäure,

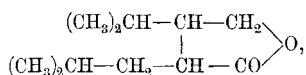


5) Ist nun gleichzeitig auch Formäthylanilin vorhanden, so tritt zwischen ihm und dem nach 3) sich bildenden Decylglycol folgende Reaction ein:

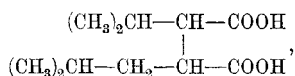


d. h. es findet eine einfache Alkylierung des Formyls statt, indem das bei der Dissociation des Decylglycols sich bildende Methylenderivat eine Oxysäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_3$, und Aethylanilin

liefert; das sich durch Wasserabspaltung bildende Lacton $C_{11}H_{20}O_2$ ist somit als (1)-Isobutyl-(2)-isopropylbutyrolacton,



anzusehen, was namentlich auch noch durch die Ueberführung der Oxysäure, $C_{11}H_{22}O_3$, in *i*-Propyl-*i*-butylbernsteinsäure,



festgestellt worden ist.

Formäthylanilin, Siedep. 143—144° unter 13 mm Druck, durch sechsständiges Erhitzen von Aethylanilin mit 1½ Mol. Ameisensäure auf 150—160° dargestellt, giebt beim Mischen mit einem oder zwei Mol. Natrium-*i*-amylat und darauffolgendem Erhitzen auf 150—170° neben der theoretischen Menge Aethylanilin und einer ziemlichen Quantität neutraler und saurer harziger, nicht flüchtiger Producte nur Decylalkohol und das Natriumsalz einer γ -Oxyundecylsäure; letzteres giebt nun beim Ansäuern und darauffolgender Destillation bei vermindertem Druck (1)-Isobutyl-(2)-isopropylbutyrolacton. Unter den vielen ausgeführten Versuchen sei hier nur einer angegeben, um die relative Ausbeute der verschiedenen Producte klarzumachen.

48 g Formäthylanilin und 40 g Natrium-*i*-amylat wandeln sich beim Umschütteln in der Kälte fast gänzlich in eine gelbe, homogene Flüssigkeit um; nach achtstündigem Erhitzen auf 160—170° zeigte sich beim Oeffnen der Einschmelzröhren kein Druck und es wurde mit specieller Sorgfalt constatirt, dass sich hierbei keine Spur von Trimethyläthylen, welches z. B. in erheblicher Menge auftritt, bei directem Erhitzen von Natriumamylat (siehe unten) gebildet hatte.

Die durch Zusatz von Wasser sich abscheidenden neutralen und basischen Producte wurden in Aether aufgenommen und das Aethylanilin hieraus durch Schütteln mit Schwefelsäure entzogen; gewonnen wurden 35 g Aethylanilin (berechnet 39 g) vom Siedep. 202—203°. Der neutrale Antheil gab nach zwei-

maliger Destillation bei vermindertem Druck unter Zurücklassung einer bedeutenden Menge Harzes 6,8 g *i*-Amylalkohol und 5,6 g Decylalkohol vom Siedep. 102—103° unter 14 mm Druck (Analyse siehe unten). Seine Identität mit einem nach Guerbet's Methode dargestellten Decylalkohol wurde durch die Ueberführung desselben mittelst Kalikalk in die entsprechende Säure, α -Isoamyl-*i*-valeriansäure, bezw. in das Kalksalz, das Anilid und Amid (siehe unten) festgestellt.

Aus der ursprünglichen, mit Aether extrahirten alkalischen Lösung wurde nun beim Ansäuern, Extrahiren mit Aether und Destilliren bei vermindertem Druck neben viel harzigen, nicht flüchtigen Producten vorwiegend ein neutrales Lacton erhalten; um dasselbe von Spuren von *i*-Valeriansäure zu befreien, wurde das Destillat mit ganz verdünnter Natronlauge gewaschen und dann nochmals fractionirt. Es wurden 8 g Lacton vom Siedepunkt 144—145° unter 12 mm Druck und vom spec. Gew. 0,965 bei 23° (Westphal) gewonnen; das Lacton stellt ein farbloses, angenehm riechendes Oel dar, welches bei —15° nicht in den festen Zustand zu bringen war, es löst sich in 20 Theilen concentrirter Schwefelsäure unter Wärmeentwicklung auf, wird aber nach einstündigem Stehen auf Zusatz von Wasser und darauffolgender Destillation völlig unverändert zurückgewonnen. Als Lacton löst es sich unter Wärmeabgabe in alkoholischem Kali auf, beim Erhitzen auch in der berechneten Menge verdünnter Natronlauge; bei Zusatz von Säuren fällt die Säure, γ -Oxyundecylsäure, heraus, die sich nur sehr langsam beim Stehen wieder in das Lacton umwandelt (siehe unten).

I. 0,1861 g gaben 0,4900 CO₂ und 0,1844 H₂O.

II. 0,1832 g „ 0,4812 CO₂ „ 0,1807 H₂O.

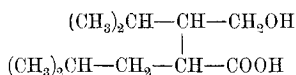
| | Berechnet für C ₁₁ H ₂₀ O ₂ | Gefunden | |
|---|---|----------|-------|
| | | I. | II. |
| C | 71,74 | 71,79 | 71,62 |
| H | 10,87 | 11,01 | 10,96 |

Die Analyse des Decylalkohols ergab:

0,1269 g gaben 0,3518 CO₂ und 0,1574 H₂O.

| | Berechnet für | Gefunden |
|---|-----------------------------------|----------|
| | C ₁₀ H ₂₂ O | |
| C | 75,95 | 75,61 |
| H | 13,92 | 13,79 |

γ-Oxyundecylsäure oder (1)-Isobutyl-(2)-isopropyl-(3)-oxybuttersäure,



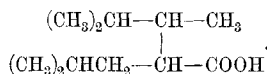
Wie schon erwähnt, löst sich das Lacton leicht in Alkalien auf unter Bildung eines Salzes der *γ*-Oxyundecylsäure; oxydirt man nun eine solche Lösung mittelst Kaliumpermanganat, so entsteht eine zweibasische Säure, i-Propyl-i-butylbernsteinsäure [Nadeln (aus Wasser) vom Schmelzp. 142°], über deren Eigenschaften und Synthese Herr Beatty demnächst weitere Mittheilungen machen wird. Da sich herausstellte, dass beim Ansäuern einer Lösung des Lactons in Alkalien ein Oel herausfällt, welches von Soda sofort und vollkommen aufgelöst wird, wurde zunächst versucht, die *γ*-Oxyundecylsäure selbst zu isoliren; das erwähnte, beim Ansäuern sich abscheidende Oel löst sich zwar erst nach sehr langem Stehen nur theilweise in Soda auf, es konnte aber unter keiner Bedingung in den festen Zustand übergeführt werden, weshalb schliesslich ein Kalksalz dargestellt wurde.

4 g Lacton wurden in Kalilauge aufgelöst und die nach dem Ansäuern und Extrahiren mit Aether erhaltene feuchte, ätherische Lösung der *γ*-Oxyundecylsäure mit 10 ccm Wasser und 1,25 g gefälltem Calciumcarbonat versetzt, der Aether wurde unter Umschütteln bei vermindertem Druck entfernt. Die ölige Säure verwandelt sich rasch in das feste Kalksalz, welches dann bis zur vollständigen Lösung mit heissem Wasser digerirt wurde; beim Eindampfen der filtrirten Lösung scheidet sich das Salz in weissen, schuppigen Krystallen ab, die, heiss filtrirt und über Schwefelsäure im Vacuum und dann bei 100° getrocknet, in ein weisses Pulver zerfallen.

0,1897 g gaben 0,4110 CO₂ und 0,1624 H₂O.

0,9808 g „ 0,1253 CaO.

| | Berechnet für C ₂₂ H ₃₂ O ₆ Ca | Gefunden |
|----|--|----------|
| C | 59,73 | 59,09 |
| H | 9,50 | 9,72 |
| Ca | 9,05 | 9,13 |

Undecylsäure oder (1)-Isobutyl-(2)-isopropylbuttersäure,

Das Lacton, C₁₁H₂₀O₂, 8 g, löst sich unter Erwärmung und Sprengung des Lactonringes in 25 ccm Jodwasserstoffsäure (1,96) auf; erwärmt man nun gelinde, so scheidet sich nach kurzer Zeit eine grosse Menge Oel ab, welches als ein Gemisch von Lacton und Jodundecylsäure vom Siedep. 140° bis 180° unter 12 mm Druck erkannt wurde. Das Oel wurde deshalb nochmals mit derselben Menge Jodwasserstoff sechs Stunden im Einschmelzrohre bei 100° erhitzt (unter Umschütteln); es wurden 8,3 g Oel vom Siedep. 188—190° unter 15 mm Druck gewonnen; die Analyse desselben (C = 44,27 pC., H = 7,18 pC., J = 31,09 pC.) zeigte aber, dass nur eine unreine Jodundecylsäure vorlag. Das Oel wurde deshalb in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub behandelt, wobei eine heftige Einwirkung stattfand; zuletzt wurde dann noch Salzsäure hinzugesetzt. Hierbei wurden 3,4 g Oel vom Siedep. 146—149° unter 14 mm Druck erhalten; dasselbe wurde in ätherischer Lösung mit Sodalösung geschüttelt, wobei eventuell vorhandenes Lacton unverändert zurückbleibt; die alkalische Lösung gab beim Ansäuern u. s. w. 2,55 g reine Undecylsäure als farbloses, schwach sauer riechendes Oel vom Siedep. 145° unter 11 mm Druck.

I. 0,2399 g gaben 0,6173 CO₂ und 0,2557 H₂O.II. 0,1557 g „ 0,4067 CO₂ „ 0,1684 H₂O.

| | Berechnet für C ₁₁ H ₂₂ O ₂ | Gefunden | |
|---|---|----------|-------|
| | | I. | II. |
| C | 70,97 | 70,20 | 71,23 |
| H | 11,83 | 11,84 | 12,01 |

Die übrig bleibende Säure, 2,15 g, gab bei der Behandlung mit 2,5 g Phosphorpentachlorid und darauffolgendem Destilliren bei vermindertem Druck 2,2 g Undecylsäurechlorid vom Siedepunkt 99° unter 13 mm Druck; hieraus wurden dann mittelst trockenem Ammoniak in absolut ätherischer Lösung 2,0 g Undecylsäureamid gewonnen. Das Amid ist leicht löslich in allen gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, aber unlöslich in Wasser; nach zweimaligem Umkrystallisiren aus wenig niedrig siedendem Ligroin blieben nur 0,7 g vom Schmelzpt. $82-83^{\circ}$ zurück. Die Substanz krystallisirt in Nadeln und ist in ihren Eigenschaften dem unten beschriebenen *i*-Butyl-*i*-amylacetamid ausserordentlich ähnlich, aber sicher nicht identisch, denn ein Gemisch beider schmilzt schon zwischen $65-68^{\circ}$; ferner ist sie etwas schwerer löslich in Ligroin als jene Substanz und sie krystallisirt hieraus in kurzen, abgestumpften Nadeln, die oft schwer als solche zu erkennen sind; häufig erscheint sie auch als weisses Pulver.

Synthese von i-Butyl-i-amylelessigsäure. Aus Gründen, die hier nicht entwickelt werden sollen, wurde zuerst vermuthet, dass die aus obigem Lacton, $C_{11}H_{20}O_2$, erhaltene Undecylsäure mit *i*-Butyl-*i*-amylelessigsäure identisch sein könnte; deshalb wurde ihre Synthese unternommen. 20 g Malonsäureäther und 23 g *i*-Butyljodid gaben, nach der Conrad-Limpach'schen Methode behandelt, keine Spur von *i*-Butylen, sondern — nach zweimaliger Destillation — 13,2 g *i*-Butylmalonsäureäther vom Siedep. $118-120^{\circ}$ unter 14 mm Druck. Eine ätherische Lösung desselben, mit der berechneten Menge Natrium in Drahtform behandelt, blieb vollkommen klar und hieraus wurden durch freiwilliges Verdunsten des Aethers über Schwefelsäure im Vacuum 15 g Natriumsalz als ein sehr klebriges, weisses, hygroskopisches Pulver gewonnen.

Das Salz löste sich in 20 g *i*-Amyljodür sofort in der Kälte auf und diese Lösung wurde dann acht Stunden in einem Einschmelzrohre auf $150-200^{\circ}$ erhitzt. So wurden 10,7 g *i*-Butyl-*i*-amylmalonsäureäther vom Siedep. $148-153^{\circ}$ unter

16 mm Druck erhalten; dieser Aether wird ausserordentlich schwer von alkoholischem Kali vollständig verseift. Die erhaltenen 10,7 g Substanz wurden z. B. sechs Stunden unter Rückfluss in einem auf 120—130° erhitzten Oelbade mit 6,3 g Aetzkali und 40 g Alkohol digerirt; das hieraus gewonnene Säuregemisch bestand aus etwa gleichen Theilen disubstituierter Malonsäure und Estersäure, denn es wurden nach dem Erhitzen auf 190—230°, bis keine Kohlensäureentwicklung mehr eintrat, und darauffolgender Destillation 6,5 g Oel vom Siedep. 230° bis 255° gewonnen. Dieses Oel löst sich nur etwa zur Hälfte (3,4 g vom Siedep. 142—145° unter 15 mm Druck) in Soda auf; der neutrale Theil, 3 g, wurde deshalb mit 6 g Aetzkali und 10 g Alkohol 2¹/₂ Stunden unter Rückfluss in einem auf 130° erhitzten Oelbade digerirt und so wurden endlich 2,7 g einer Säure gewonnen, die zwischen 142° und 144° bei 13 mm Druck übergang; sie war offenbar mit der vorher erhaltenen Säure identisch.

Die vereinigten Säuren, aus der ätherischen Lösung mittelst Soda gewonnen, gaben schliesslich 5,7 g reine i-Butyl-i-amyllessigsäure vom Siedep. 144—146° unter 13 mm Druck.

0,1433 g gaben 0,3710 CO₂ und 0,1526 H₂O.

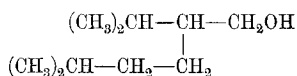
| | Berechnet für | Gefunden |
|---|--|----------|
| | C ₁₁ H ₂₂ O ₂ | |
| C | 70,97 | 70,62 |
| H | 11,83 | 11,83 |

5,2 g i-Butyl-i-amyllessigsäure mit 6 g Phosphorpentachlorid behandelt gaben 5,5 g i-Butyl-i-amylacetylchlorid vom Siedepunkt 100—102° unter 15 mm Druck; hieraus wurde mittelst trockenem Ammoniak in absolut ätherischer Lösung (neben einem angenehm riechenden Oel, Nitril?) 2,15 g rohes Amid gewonnen.

Das i-Butyl-i-amylacetamid krystallisirt aus wenig Ligroin in langen, durchsichtigen Nadeln vom Schmelzpt. 84—85° und unterscheidet sich auch ferner von dem oben beschriebenen Undecylsäureamid, wie schon erwähnt, durch den etwas höheren

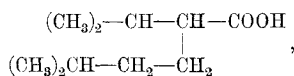
Schmelzpunkt und die noch grössere Löslichkeit in niedrig siedendem Ligroin.

Borodin's bzw. *Guerbet's* Decylalkohol ist mit α -isoamylirtem *i*-Amylalkohol identisch,

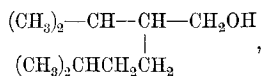


Der oben erwähnte, aus Natrium-*i*-amylat und Formäthyl-anilin erhaltene Decylalkohol ist nun in jeder Beziehung mit einem Decylalkohol identisch, welchen Borodin 1864 entdeckt hat und dessen Abkömmlinge von ihm schon eingehend untersucht worden sind¹⁸⁾, man erhält ihn nach Borodin neben Valeriansäure und anderen Producten bei der Einwirkung von Natrium auf Valeraldehyd.

Durch Ueberführung in einen Aldehyd, $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$, Siedepunkt 169° , bzw. in eine Decylsäure, Siedep. 241° , wurde von Borodin bewiesen, dass in demselben ein primärer Alkohol vorliegt¹⁹⁾; diese Decylsäure, welche auch von Borodin eingehend untersucht wurde, ist nun, wie unten gezeigt werden soll, mit *i*-Propyl-*i*-amylelessigsäure,



identisch; daraus folgt also, dass der in Rede stehende Decylalkohol mit *i*-Propyl-*i*-amyläthylalkohol,



identisch sein muss.

In der letzten Zeit ist nun derselbe Decylalkohol von Guerbet durch starkes Erhitzen von Natrium-*i*-amylat in amylalkoholischer Lösung erhalten worden²⁰⁾. Guerbet be-

¹⁸⁾ Journ. f. pract. Chem. **93**, 414.

¹⁹⁾ Akad. St. Petersburg (1870) **14**, 535; vgl. Zeitschr. f. Chemie 1870, 415.

²⁰⁾ Compt. rend. **128**, 511, 1002; Bull. soc. chim. [3] **21**, 487.

schreibt seinen Alkohol als einen neuen primären Decylalkohol von unbekannter Constitution; er hat eine ganze Reihe Abkömmlinge desselben, sowie auch namentlich die hieraus durch Oxydation sich bildende Decylsäure dargestellt; aus der Säure wurde ferner das Chlorid und ein schön krystallisirtes Amid vom Schmelzp. 112° erhalten. Vergleicht man nun die von Guerbet resp. von Borodin angegebenen Eigenschaften der Mehrzahl dieser Stoffe, so kommt man unwillkürlich zu dem Schlusse, dass die entsprechenden Derivate miteinander identisch sind, was schliesslich durch den Vergleich der Kalksalze der Decylsäuren bezw. der schön krystallisirten Anilide resp. Amide ausser Zweifel gestellt wurde. Die Frage, auf welche Weise nun Decylalkohol bei allen diesen Reactionen sich bildet, wird unten eingehend discutirt werden; zunächst soll nur der Beweis geliefert werden, dass die aus Decylalkohol verschiedenen Ursprunges mittelst Kalikalk bei 250° erhaltenen Decylsäuren in allen Fällen mit synthetisch dargestellter *i*-Propyl-*i*-amyl-essigsäure identisch sind.

Synthese von i-Propyl-i-amyl-essigsäure. Behandelt man 12,6 g *i*-Amylmalonsäureäther vom Siedep. $123-127^{\circ}$ unter 11 mm Druck mit 10 g *i*-Propyljodür nach dem Conrad-Limpach'schen Verfahren, so bilden sich nur Spuren von *i*-Propyl-*i*-amylmalonsäureäther; das vorhandene Natriumäthylat verseift wohl den vorhandenen Malonäther oder reagirt auch mit dem *i*-Propyljodür unter Freisetzung von Propylen²¹⁾. Ein ganz analoges Resultat wurde bei der Behandlung von 21,9 g *i*-Propylmalonsäureäther, Siedep. $98-102^{\circ}$ unter 12 mm Druck, mit 21,9 g *i*-Amyljodür nach Conrad-Limpach erhalten; es entsteht sehr viel *i*-Amyläthyläther²²⁾; der *i*-Propylmalonsäureäther wurde grösstentheils unverändert zurückgewonnen.

Diese Thatsachen sind nun vom Standpunkte meiner Auffassung der Alkylierung des *neutralen* Malonsäureäthers selbst-

²¹⁾ Vergl. diese Annalen **309**, 133.

²²⁾ Vergl. diese Annalen **309**, 139.

verständlich; das aus dem Jodalkyl zunächst freiwerdende Alkylden hat einfach die Wahl, 1) sich mit vorhandenem Malonsäureäther zu vereinigen, 2) den vorhandenen Alkohol anzulagern, 3) sich durch intramolekulare Alkylierung in ein Olefin umzuwandeln.

Die erhaltenen Thatsachen sprechen ferner ganz entschieden gegen die Annahme von Vorländer²³⁾ 24), dass eine alkoholische Lösung von gleichen Molekülen Malonsäureäther und Natriumäthylat nur Natriummalonsäureäthermoleküle enthält.

Um i-Propyl-i-amylnalonsäureäther darzustellen, war es deshalb nöthig, vom Natrium-i-propylnalonsäureäther auszugehen. 25,4 g i-Propylnalonsäureäther in der fünffachen Menge absoluten Aethers aufgelöst wurde durch Natrium in Form von Draht in das Natriumsalz übergeführt; das Salz bleibt im Aether gelöst und wird nach Verdunsten des Aethers über Schwefelsäure im Vacuum als klebriges, sehr hygroskopisches Pulver (22 g) erhalten. Es wurde sofort in 30 g i-Amyljodid in der Kälte aufgelöst und dann im Einschmelzrohre acht Stunden auf 150° bis 200° erhitzt, wobei die Umsetzung reichlich, aber noch nicht ganz vollständig eintrat. Beim Aufarbeiten wurden 13,9 g i-Propyl-i-amylnalonsäureäther vom Siedep. 138—145° unter 14 mm Druck erhalten; derselbe wurde nun in ganz ähnlicher Weise und unter denselben Schwierigkeiten, wie oben beim i-Butyl-i-amylnalonsäureäther beschrieben, in i-Propyl-i-amylessigsäure übergeführt. Diese Säure siedet (4,5 g erhalten) zwischen 135° und 136° unter 13 mm Druck.

0,1640 g gaben 0,4200 CO₂ und 0,1738 H₂O.

| | Berechnet für | Gefunden |
|---|--|----------|
| | C ₁₀ H ₂₀ O ₂ | |
| C | 69,77 | 69,82 |
| H | 11,63 | 11,78 |

²³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 1876.

²⁴⁾ Vorländer hat nicht behauptet, dass die alkoholische Lösung nur Natriummalonsäureester enthalte, sondern durch Molekulargewichtsbestimmungen bewiesen, dass Natriummalonsäureester als solcher in der alkoholischen Lösung beständig ist. D. Red.

Das Kalksalz der *i*-Propyl-*i*-amylessigsäure ist in Uebereinstimmung mit den Angaben Borodin's für seine Decylsäure sehr leicht löslich, selbst in kaltem Alkohol; es ist aber nur wenig selbst in siedendem Wasser löslich und scheidet sich hieraus beim Erkalten in feinen, büschelförmigen Nadeln ab.

Das aus 3,1 g *i*-Propyl-*i*-amylessigsäure mittelst Phosphor-pentachlorid dargestellte Säurechlorid siedet bei 89° unter 13 mm Druck; es wurden hieraus mittelst Anilin resp. Ammoniak in absolut ätherischer Lösung das Anilid bezw. das Amid der Säure erhalten. Das Anilid wurde nach dreimaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 105° erhalten; das *i*-Propyl-*i*-amylacetamid (1,5 g) in viel heissem Ligroin vom Siedep. 70—80° aufgelöst, scheidet sich beim Abkühlen in sehr voluminösen, seidenartigen Nadeln vom Schmelzpt. 112° ab.

Die entsprechenden Decylsäurederivate, aus Decylalkoholen verschiedenen Ursprunges, namentlich aber in grösserer Menge aus Guerbet's Decylalkohol dargestellt, sind nun in ihren Eigenschaften als vollkommen identisch mit den entsprechenden Derivaten der *i*-Propyl-*i*-amylessigsäure gefunden worden; die Amide bezw. die Anilide zeigen beim Mischen miteinander den unveränderten Schmelzpt. 112° bezw. 105°. Der in Rede stehende Decylalkohol ist somit mit *i*-Propyl-*i*-amyläthylalkohol identisch.

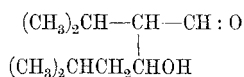
*Ueber die Bedingungen, unter welchen sich aus Valeraldehyd bezw. aus Natrium-*i*-amylat, Decylalkohol, 1,3-Decylglycol und α -Isopropyl- β -isobutylacrolein bilden.*

Trotzdem die Einwirkung von Alkalien auf Valeraldehyd in den letzten 35 Jahren von den verschiedensten Forschern untersucht worden ist, herrscht immer noch Dunkelheit in Betreff einiger Punkte. Borodin hat zwischen 1864—1874 constatirt ²⁵⁾, dass sich bei der Einwirkung von Natrium auf

²⁵⁾ Journ. f. pract. Chem. **93**, 414; Chem. Centralbl. 1870, 440; Ber. d. deutsch. chem. Ges. **2**, 552; **5**, 481; **6**, 983; vergl. Kekulé, ebenda **3**, 135.

Valeraldehyd neben Decylalkohol, Amylalkohol und Valeriansäure namentlich zwei Stoffe bilden; der eine, $C_{10}H_{18}O$, siedete zwischen 180° und 190° und der andere zwischen 260° und 270° . Diese zwei Substanzen entstehen nun, manchmal die eine und manchmal die andere in vorwiegender Menge, auf folgenden Wegen: 1) beim Erhitzen des Valeraldehyds in Röhren auf 240° (Borodin); 2) durch Behandeln des Valerals bei 100° mit trockenem Kaliumcarbonat²⁶⁾; 3), 4), 5) und 6) durch Behandeln des Valerals mit Zinkäthyl²⁷⁾, mit Zink²⁸⁾, mit alkoholischem Kali²⁹⁾ oder mit verdünnter Natronlauge³⁰⁾.

Dass die Substanz $C_{10}H_{18}O$ einen Aldehyd darstellt, wurde durch die Versuche von Borodin, Hell und Schrop und von Kohn festgestellt; es wurde ferner von Borodin, von Hell und Gäss und namentlich von Kohn in Lieben's Laboratorium festgestellt, dass das primäre Product der Einwirkung von Aetzkali, verdünnten Aetzalkalien, alkoholischem Kali bezw. Kaliumcarbonat auf Valeraldehyd das Valeraldol ist; letzteres besitzt nun nach Lieben-Kohn entsprechend dem Würtz'schen Acetaldol die Constitution



Das Valeraldol siedet nach Kohn bei $120-122^{\circ}$ unter 17 mm Druck; es dissociirt aber nach ihm ausserordentlich leicht beim Erhitzen in zwei Mol. Valeraldehyd; das Valeraldol geht nun nach Kohn beim Stehenlassen mit alkoholischem Kali unter einfacher Wasserabspaltung in α -Isopropyl- β -isobutylacrolein, d. h. in $C_{10}H_{18}O$,

²⁶⁾ Hell und Gäss, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **8**, 369; vergl. Bruylants, ebenda **8**, 414; Hell und Schrop, ebenda **12**, 193; vergl. Reychler, Bull. soc. chim. [3] **15**, 970.

²⁷⁾ Beilstein und Rieth, diese Annalen **126**, 242.

²⁸⁾ Riban, Zeitschr. f. Chemie 1870, 251.

²⁹⁾ Kohn, Monatsh. f. Chemie **17**, 126.

³⁰⁾ Barbier und Boauveault, Compt. rend. **120**, 1420.

ganz kurzer Zeit eine völlig glatte Umwandlung in das Valeraldol eintritt, wurde bestätigt; es bildet sich ebenfalls nur Valeraldol nach zweistündigem Schütteln von 40 g Valeraldehyd mit 850 ccm Wasser, worin 4 g Aetznatron aufgelöst waren; selbst nach zweitägigem Stehen einer solchen Lösung ist neben unverändertem Valeral nur das Aldol vorhanden. Der Siedepunkt des Valeraldols wurde bei 20 mm Druck grösstentheils zwischen 129° und 130° gefunden, doch trat augenscheinlich eine geringe Dissociation in Valeral bei der Destillation ein; diese Dissociation tritt vorwiegend bei gewöhnlichem Druck, beim Erhitzen von 20 g Valeraldol in einem auf 190° bis 200° erwärmten Bade ein; es wurden 11,4 g Valeral vom Siedep. 90° bis 94° gewonnen, während nur eine ganz kleine Menge $C_{10}H_{18}O$ im Kolben zurückblieb.

Diese auffallend leichte Dissociation der Aldole ist in der letzten Zeit wiederholt von Lieben und seinen Schülern beobachtet und hervorgehoben worden; sie erklärt, weshalb aus primären Alkoholen bezw. aus den entsprechenden Aldehyden bei der Behandlung mit Kalikalk bezw. Natronkalk bei höherer Temperatur (von 200° an) keine Condensationsproducte der Aldehyde, sondern nur unter Wasserstoffentwicklung die entsprechenden fettsauren Salze gebildet werden.

Lässt man aber Valeraldol oder, was auf dasselbe herauskommt, Valeraldehyd mit alkoholischem Kali oder Natriumäthylat 24 Stunden in der Kälte stehen³⁴⁾, so bilden sich

phal); er bildet mit Wasser ein Hydrat, welches bei 82° siedet und welches beim Stehenlassen mit Chlorealcium grösstentheils aber nie vollständig zersetzt wird; beim Destilliren geht aber das Wasser mit dem Vorlauf über. Ganz Aehnliches wurde beim Propyl- und beim i-Butylaldehyd beobachtet.

³⁴⁾ Die von Alsberg, Chem. Centralbl. 1865, 123, ausgesprochene Vermuthung, es bilden sich Acetale des Valeraldehydes bei dieser Behandlung, ist unrichtig. Die Acetale des Valerals entstehen übrigens in sehr guter Ausbeute beim Stehenlassen von Valeraldehyd mit alkoholischer (Aethyl- und Amylalkohol) Salzsäure nach der Methode von E. Fischer.

i-Valeriansäure, α -Isopropyl- β -isobutylacrolein ($C_{10}H_{18}O$) und 1,3-Decylglycol; dasselbe tritt ein bei Anwendung von kalter zehnpromcentiger Natronlauge oder bei gelindem Erhitzen mit festem Aetzkali, Kaliumcarbonat, Kalikalk, Natriumäthylat oder Natrium-i-amylat. Die relativen Ausbeuten der verschiedenen Producte wechseln aber erheblich:

1) 43,6 g Valeraldehyd wurden langsam in eine mit Eiswasser gekühlte Lösung von 11,7 g Natrium in 150 g Alkohol eingetragen und dann über Nacht stehen gelassen; es wurden neben nichtflüchtigen sauren und neutralen Harzen 8 g Valeriansäure, Siedep. $170-175^{\circ}$, 6,4 g $C_{10}H_{18}O$ vom Siedep. $88-90^{\circ}$ unter 17 mm Druck und 9,7 g Decylglycol vom Siedep. 145° bis 150° unter 17 mm Druck gewonnen.

2) Ein ganz ähnlicher Versuch wie 1) mit 50 g Valeral und einer Lösung von 6 g Natrium ($\frac{1}{2}$ Mol.) in 150 g Alkohol gab 11,2 g $C_{10}H_{18}O$, Siedep. $88-90^{\circ}$ unter 18 mm Druck und 12,9 g Decylglycol, Siedep. $150-155^{\circ}$ unter 18 mm Druck.

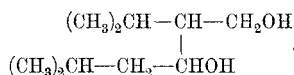
3) 40 g Valeraldehyd gaben, in einem Scheidetrichter mit 870 ccm zehnpromcentiger Natronlauge drei Tage stehen gelassen und zeitweilig umgeschüttelt, 12,8 g $C_{10}H_{18}O$, Siedepunkt wie bei 2), und 8 g Decylglycol, Siedepunkt wie bei 1).

4) 0,6 g Aetzkali wurden in 63 g Alkohol gelöst, mit 40 g Valeraldol versetzt und 22 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Es wurden 14,5 g reines α -Isopropyl- β -isobutylacrolein, vom Siedep. 88° unter 18 mm Druck, und nur 7,1 g Oel (? Aldol), Siedep. $155-180^{\circ}$ unter 23 mm Druck gewonnen. Dies ist zweifellos die beste Methode zur Darstellung von $C_{10}H_{18}O$ und es wäre jedenfalls vortheilhaft, die Lösungen vor dem Aufarbeiten etwas länger stehen zu lassen.

5) 20 g Valeraldehyd und 8 g gepulvertes Kaliumcarbonat gaben nach 12 stündigem Erhitzen unter Rückfluss in einem auf $115-145^{\circ}$ erwärmten Bade 6,7 g rohes $C_{10}H_{18}O$ vom Siedep. $85-110^{\circ}$ unter 19 mm Druck und 4,2 g rohes Decylglycol vom Siedep. $140-180^{\circ}$ bei demselben Druck. Ein ähn-

licher Versuch, bei dem neun Stunden im Einschmelzrohre auf 150—160° erhitzt wurde, gab neben Valeriansäure ein ganz analoges Resultat.

1,3-Decylglycol oder α -Isobutyl- β -isopropyltrimethylenglycol,



Die beste Methode zur Darstellung des bei obigen Versuchen in kleinen Mengen entstehenden 1,3-Decylglycols ist die folgende: 201,4 g Valeraldehyd wurden in zwei Portionen mit je 10 g gepulvertem Aetzkali bei 5—15° nach Kohn behandelt, bis eine völlige Umwandlung in Valeraldol stattfand, darauf wurden noch 59 g gepulvertes Aetzkali zu den vereinigten Portionen hinzugesetzt und drei Stunden lang in einem auf 45—50° erwärmten Bade erhitzt, wobei das sehr dicke Aldol sich gelblich färbt und mehr beweglich wird; am Ende wird das Bad dann auf 110° erhitzt und während zwei Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Die neutralen und sauren Reactionsproducte wurden getrennt aufgearbeitet; es wurden 39 g Valeriansäure, Siedep. 170—175°, und 8 g einer zwischen 155° und 160° bei 10 mm Druck siedenden Säure gewonnen. Der neutrale Theil enthält nur wenig C₁₀H₁₈O, aber viel Harz und 1,3-Decylglycol; bei der ersten Destillation unter 27 bis 30 mm Druck wurden nur 23,7 g unter 140° siedendes Oel, grösstentheils Amylalkohol erhalten, während 67,1 g zwischen 140° und 210° übergingen und 36 g Harz im Destillirkolben zurückblieben. Hieraus wurden nach dreimaligem Fractioniren 43,4 g eines sehr dicken Oeles vom Siedep. 145—155° unter 17 mm Druck erhalten; es bleibt bei jeder Destillation immer etwas Harz im Kolben zurück. Das erhaltene Oel wurde nun nochmals sehr langsam und sorgfältig bei 30 mm Druck destillirt und die folgenden drei Fractionen gesammelt; I. 9,8 g vom Siedep. 140—146°; II. 23,2 g vom Siedep. 146—150°; III. 9,3 g vom Siedep. 150—155°. Fraction II stellt ein farbloses, fast geruchloses Oel vom spec. Gew. 0,92 bei 23° (Westphal) dar.

Die analytischen Zahlen sowie auch andere Eigenschaften zeigen, dass ein nicht völlig reines 1,3-Decylglycol vorliegt.

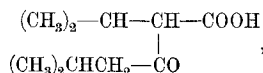
I. 0,4901 g gaben 1,2536 CO₂ und 0,5474 H₂O.

II. 0,2514 g „ 0,6500 CO₂ „ 0,2830 H₂O.

III. 0,2672 g „ 0,6882 CO₂ „ 0,3015 H₂O.

| | Berechnet für C ₁₀ H ₂₂ O ₂ | Gefunden | | | | | | |
|---|---|----------|-------|-------|-------|-------|----------|-------|
| | | I. | II. | III. | Kohn | | Reychler | |
| C | 68,96 | 69,76 | 70,51 | 70,25 | 69,45 | 69,74 | 69,85 | 69,81 |
| H | 12,64 | 12,41 | 12,51 | 12,54 | 11,45 | 11,47 | 11,81 | 11,87 |

Das Decylglycol bleibt unverändert selbst bei längerem Digeriren mit alkoholischem Kali; concentrirte Schwefelsäure löst es in der Kälte unter Braunfärbung und Entwicklung von schwefliger Säure auf; bei Zusatz von Wasser fällt eine geringe Menge des sehr charakteristischen, pfefferminzartig riechenden Valerons aus, was vielleicht auf die Gegenwart eines Lactons der Ketonsäure,



im Decylglycol zurückzuführen ist.

Dass das erhaltene Glycolderivat als α -Isobutyl- β -isopropyltrimethylenglycol anzusehen ist, folgt mit Sicherheit aus folgenden Thatsachen: Es wird erstens bei der Behandlung mit Kalikalk in Valeriansäure (zwei Mol.) und zweitens durch Oxydation in Di-*i*-butylketon (= Valeron) übergeführt; das Valeraldol liefert nun bei derselben Behandlung ebenfalls diese Producte und in derselben relativen Ausbeute, was nur verständlich wird bei der Annahme, dass das erhaltene Decylglycol ein Dihydrür dieses Aldehydes darstellt.

*Die Ueberführung von 1,3-Decylglycol bezw. Valeraldol
in i-Valeriansäure.*

7,6 g rohes Decylglycol wurden mit 50 g Kalikalk (gleiche Theile) gemischt, wobei Erwärmung eintrat und dann in einem bis auf 300° erwärmten Metallbade erhitzt; es tritt zunächst Bräunung, dann Gelbfärbung auf und endlich wird die Masse

wieder ganz weiss. Es wurden 1200 ccm Wasserstoff, 1,6 g neutrales Oel vom Siedep. 140—160° unter 20 mm Druck und 3,2 g *i*-Valeriansäure, Siedep. 170—173°, gewonnen.

Ein genau entsprechender Versuch mit 10 g Valeraldehyd und 50 g Kalikalk, wobei zunächst der Aldehyd sehr langsam unter Kühlung hinzugesetzt wurde und so gänzlich in das Valeraldol verwandelt wurde, gab beim Erhitzen von 190° bis auf 350° unter ganz ähnlichen Erscheinungen wie bei dem soeben beschriebenen Versuche 1920 ccm Wasserstoff, 5 g reine *i*-Valeriansäure und 0,9 g einer höher siedenden (145—150° unter 25 mm Druck) Säure.

In dieser Beziehung ist nun ferner folgender Versuch mit *i*-Amylalkohol und Kalikalk von Interesse, da sich hierbei zweifellos zunächst Kalium-*i*-amylat und dann Valeraldehyd bilden: 10 g Amylalkohol und 50 g Kalikalk reagiren auf einander langsam unter vorübergehender Gelbfärbung beim Erhitzen in einem auf 170° erwärmten Bade; die Einwirkung wurde lebhafter, als die Temperatur des Bades bis auf 280° stieg. Es wurden 5,5 Lt. (berechnet 5,57 Lt.) Wasserstoff und 11,1 g *i*-Valeriansäure (berechnet 11,6 g) gewonnen³⁵).

*Die Ueberführung von 1,3-Decylglycol bezw. Valeraldol
in Di-i-butylketon.*

Darstellung von Valeron, [(CH₃)₂CH-CH₂]₂=C=O.

39 g 1,3-Decylglycol vom Siedep. 140—155° unter 20 mm Druck wurden in 150 ccm Eisessig gelöst und hierzu unter Umschütteln und stetiger Kühlung mit kaltem (8°) fließendem Wasser langsam eine Lösung von 45 g Chromsäure, 45 g Wasser und Eisessig hinzugesetzt; die Lösung wurde dann durch Einstellung in fließendes Wasser 22 Stunden lang kalt gehalten, wobei eine langsame und stetige Entwicklung von Kohlensäure zu beobachten war. Die Lösung wurde endlich bis auf 80° erwärmt, dann in viel Wasser gegossen, mit Aether extrahirt

³⁵) Hell, diese Annalen **223**, 269; vergl. Dumas-Stas, ebenda **35**, 143.

und die ätherische Lösung mit verdünnter Natronlauge gewaschen und schliesslich mit Chlorcalcium getrocknet. Das nach Abdestilliren des Aethers zurückbleibende Oel wurde nun bei vermindertem Druck zweimal fractionirt; hierbei wurden 7,4 g Valeron vom Siedep. $67-70^{\circ}$ unter 20 mm Druck und 10,7 g höher siedende Oele ($95-180^{\circ}$ unter 27 mm Druck), wahrscheinlich lactonartige Körper, gewonnen.

Ein ganz analoger Versuch mit 44 g Valeraldol in 176 ccm Eisessig und 19,6 ccm Wasser aufgelöst und eine Lösung von 35 g Chromsäure in 29 ccm Wasser und 235 ccm Eisessig gab neben viel Harz 11,5 g rohes Valeron, Siedep. $50-70^{\circ}$ unter 10 mm Druck, und 3,1 g Oel vom Siedep. $90-165^{\circ}$ unter 10 mm Druck. Ein früherer Versuch mit 22,5 g Valeraldol gab 4,4 g Valeron vom Siedep. 60° unter 12 mm Druck und 3,35 g höher siedende Oele (Lactone (?) vom Siedep. 90° bis 200° unter 10 mm Druck).

Das bei diesen Reactionen erhaltene Valeron ist immer gelblich gefärbt; es war unmöglich, trotz der Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure in der Kälte oder längerem Kochen mit alkoholischem Kali, diese Farbe zu beseitigen. Es ist mir überhaupt nur einmal gelungen, das Valeron farblos zu erhalten, nämlich durch directe Behandlung von 1,3-Decylglycol mit concentrirter Schwefelsäure.

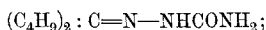
Das Di-i-butyلكeton ist ein Oel von sehr süßem, pfefferminzartigem Geruch; es siedet bei 56° unter 11 mm Druck und zwischen 164° und 166° bei gewöhnlichem Druck. Die Verbrennung desselben muss sehr langsam und mittelst eines langen Ofens ausgeführt werden, sonst bekommt man leicht zu niedrige Zahlen für Kohlenstoff.

0,1268 g, aus 1,3-Decylalkohol, gaben 0,3460 CO_2 und 0,1429 H_2O .
0,1827 g, aus Valeraldol, gaben 0,5075 CO_2 und 0,2076 H_2O .

| | Berechnet für | Gefunden | |
|---|-----------------------------------|----------|-------|
| | $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$ | | |
| C | 76,06 | 74,42 | 75,76 |
| H | 12,68 | 12,54 | 12,63 |

Das Valeron löst sich unverändert in kalter, concentrirter Schwefelsäure auf; siedendes alkoholisches Kali und selbst Kalk bei 180° wirken nicht auf dasselbe ein. Es reagirt in der Kälte nicht mit Phenylhydrazin; beim Erhitzen auf 100° in wässrig alkoholischer Lösung mit freiem Hydroxylamin entsteht aus 4,5 g Valeron ein öliges Oxim (3,8 g), welches zwischen 114° und 116° unter 20 mm Druck siedet.

Bei zehntägigem Stehenlassen von 2,5 g Valeron in wässrig-alkoholischer Lösung mit zwei Mol. freien Semicarbazids entsteht ein schön krystallisirtes Carbazid,



Nadeln aus Ligroin, Schmelzp. 106—107°.

Das Valeron entsteht nun auch in geringer Menge, wie Herr Dr. Dilthey im hiesigen Laboratorium gefunden hat, bei der trocknen Destillation von isovaleriansaurem Kalk³⁶⁾; das von Schmidt³⁷⁾ bei dieser Reaction erhaltene und bei 182° siedende Oel, welches von ihm als Valeron beschrieben wird, ist somit ein ganz anderer Körper.

Es wurde schliesslich ein mit Valeron isomeres Keton, nämlich i-Butyltertiärbutylketon, $(CH_3)_2CH-CH_2-CO-C(CH_3)_3$, aus Pinakolin, i-Propyljodür und festem Aetzkali dargestellt³⁸⁾; die Ausbeute ist gering. Es wurden 3,4 g Oel vom Siedep. 60° unter 21 mm Druck erhalten; dasselbe reagirt nur sehr schwer mit freiem Hydroxylamin in wässrig-alkoholischer Lösung und liefert ein in Nadeln krystallisirendes Oxim, Schmelzp. 66—70°.

Ueber die Entstehung von Decylalkohol.

Aus dem Mitgetheilten ersieht man, dass sich bei der Behandlung von Valeraldehyd mit Alkalien nur Valeraldol oder seine Zersetzungsproducte: Valeriansäure, α -Isopropyl- β -iso-

³⁶⁾ Herr Dilthey wird seine Resultate demnächst in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft publiciren; man vergleiche auch Eberhardt, diese Annalen **106**, 268.

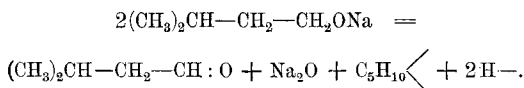
³⁷⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **5**, 600.

³⁸⁾ Diese Annalen **310**, 328.

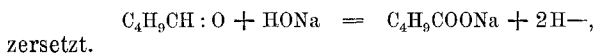
Annalen der Chemie **318**. Bd.

butylacrolein und 1,3-Decylglycol bilden; es entsteht keine Spur von Decylalkohol. Ein ganz anderes Resultat wird hingegen bei höheren Temperaturen und bei gleichzeitiger Gegenwart von Valeraldehyd und Natrium-i-amylat erhalten, wie es z. B. der Fall ist bei den Versuchen von Borodin und von Guerbet und namentlich auch bei den hierin beschriebenen Versuchen mit Natrium-i-amylat und acylirten Aethylaniliden oder Ketonen, wie Benzophenon, bei 150—250°. Es bilden sich dann Valeriansäure, 1,3-Decylglycol und Decylalkohol, aber, mit Ausnahme von Borodin's Versuchen, keine Spur von α -Isopropyl- β -isobutylacrolein. Diese Thatsachen werden selbstverständlich, wenn man Folgendes berücksichtigt:

1) Natrium-i-amylat zersetzt sich unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von Valeral nach der Gleichung:

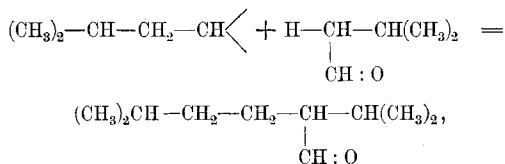


2) Ein Theil des Valeraldehydes wird durch das Alkali in valeriansaures Salz und Wasserstoff,



3) Das durch Condensation aus dem Valeral gebildete Valeraldol wird durch den nach 1) und 2) freiwerdenden Wasserstoff in 1,3-Decylglycol übergeführt.

4) Das durch Dissociation des Natriumamylats nach 1) sich bildende i-Amyliden vereinigt sich durch Addition mit dem Valeraldehyd, dessen α -Wasserstoffatom dissociationsfähig ist,



d. h. das Valeral wird einfach alkylirt, woraus dann natürlich durch Aufnahme von Wasserstoff Decylalkohol, i-Amyl-i-propyl-äthylalkohol entstehen wird.

Dass die Bildung von Decylalkohol *nicht* als eine *directe* Alkylierung des i-Amylalkohols aufzufassen ist, sondern durch eine Alkylierung des Valerals und nachträgliche Reduction nach 4) zu erklären ist, geht aus Folgendem hervor:

a. Es entsteht in einer Lösung von Natrium-i-amylat in Amylalkohol keine Spur von Decylalkohol ohne gleichzeitige Bildung von Valeriansäure und Wasserstoff.

b. Die Reaction tritt bei Abwesenheit von Luft bei Guerbet's Versuche erst bei 300—330° — dem Dissociationspunkte des Amylats — ein; bei Gegenwart von Luft tritt dagegen Bildung von Decylalkohol und Valeriansäure bei viel niedrigeren Temperaturen ein, da dann eine spontane Verbrennung der theilweise dissociirten Natrium-i-amylatmoleküle zu Valeraldehyd stattfindet. Letzterer wird dann natürlich durch Alkylierung und darauffolgende Reduction in Decylalkohol übergeführt.

Zunächst sei bemerkt, dass die Angaben Guerbet's betreffs der Temperatur, bei welcher eine Lösung von Natrium-i-amylat in i-Amylalkohol sich zersetzt, entweder von ihm unrichtig geschätzt oder durch einen Druckfehler in der Literatur³⁹⁾ unrichtig angegeben ist. Hiernach findet die Zersetzung schon beim Erhitzen in einem auf 150—160° erwärmten Bade statt; thatsächlich tritt sie aber bei Abwesenheit von Luft erst ein, wenn die Temperatur des Bades 300—330° erreicht hat, wie aus den folgenden Versuchen hervorgeht:

1) Eine Lösung von 25 g Natrium in 600 g i-Amylalkohol unter Rückfluss 28 Stunden in einem Oelbade auf 170—180° erhitzt, erleidet nicht die geringste Veränderung.

2) Dasselbe ist der Fall, wenn man eine Lösung von 15 g Natrium in 150 g Amylalkohol in Einschmelzröhren 30 Stunden auf 180—200° erhitzt.

3) Eine Lösung von 30 g Natrium in 150 g Amylalkohol wurde neun Stunden lang unter Rückfluss in einem Bade er-

³⁹⁾ Compt. rend. **128**, 511, 1002; Bull. soc. chim. [3] **21**, 487.

hitzt, während das Thermometer in der Lösung selbst 176° bis 190° anzeigte; es hatte sich kein Decylalkohol und nur 2 ccm Valeriansäure gebildet. Hiernach ist das Ergebniss des folgenden Versuches fast selbstverständlich:

20 g Natrium wurden in 150 g Amylalkohol aufgelöst und genau nach Guerbet's Vorschrift (loc. cit.) 24 Stunden unter Rückfluss in einem Oelbade auf 150—160° erhitzt, es bildet sich aber keine Spur von Decylalkohol oder Valeriansäure.

4) Eine Lösung von 30 g Natrium in 300 g Amylalkohol wurde unter Rückfluss 19 Stunden in einem Oelbade auf 160° bis 170° erhitzt, während ein regelmässiger Strom trockner Luft durch die Lösung geleitet wurde. Beim Aufarbeiten der Lösung wurden 8,6 g Decylalkohol vom Siedep. 99—101° unter 13 mm Druck und 34 g Valeriansäure gewonnen.

5) 10 g Natrium wurden in 75 g Amylalkohol aufgelöst und acht Stunden unter Rückfluss in einem Bade, dessen Temperatur zwischen 300° und 330° schwankte, erhitzt; der Apparat wurde während der ersten zwei Stunden mit einem Azotometer verbunden und so 1600 ccm Wasserstoff (einschliesslich verdrängte Luft) gesammelt.

Durch Eingiessen der Lösung in viel Wasser, Abheben des Oeles und Extrahiren der alkalischen Lösung mit Aether, Trocknen mit festem Kaliumcarbonat und Fractioniren, zuletzt bei vermindertem Druck, wurden neben viel Amylalkohol 13,15 g Decylalkohol (Siedep. 107—109° bei 19 mm Druck) gewonnen; dies ist eine bessere Ausbeute, als Guerbet aus einem ähnlichen Gemisch nach 24stündigem Erhitzen erzielt hatte. Aus der alkalischen Lösung wurden noch beim Ansäuern u. s. w. 12,4 g Valeriansäure erhalten.

Guerbet hat nun ferner gefunden, dass sich beim Erhitzen von Natriumäthylat in äthylalkoholischer Lösung kein äthylirter Aethylalkohol bildet, sondern etwa gleiche Theile Aethylen und Essigsäure; bei einem entsprechenden Versuche mit i-Butylalkohol wurde von ihm kein i-Butylen, wohl aber

viel i-Buttersäure erhalten⁴⁰⁾. Diese Resultate sind nach den in dieser und der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen Erfahrungen wohl ohne Weiteres verständlich⁴¹⁾.

Schliesslich sei bemerkt, dass bei einem Versuche mit 10 g Natrium, gelöst in 75 g i-Butylalkohol, im Uebrigen genau wie Versuch 5, keine Veränderung zu constatiren war; Natrium-i-butylat ist also viel beständiger als Natrium-i-amylat, eine Thatsache, die auch durch andere Beobachtungen bestätigt wird.

II. Die Dissociation der Natriumalkoholate allein oder bei Gegenwart von Kali- bzw. Natronkalk.

Wie schon erwähnt, dissociiren die Salze der primären und secundären Alkohole beim Erhitzen in einem auf 250—350° erwärmten Metallbade vollständig; es war nun zunächst wichtig, den Nachweis zu bringen, dass hierbei, ähnlich wie bei der Dissociation der Alkylhaloide oder Alkylsulfate und alkylschwefelsauren Salze, durch Umlagerung des primär gebildeten Alkylidens Olefinbildung eintritt; das Experiment hat nun gezeigt, dass diese Analogie vorhanden ist, es tritt nämlich Dissociation bis zu 48,6 pC. ein. Nebenbei findet aber auch bedeutende Wasserstoffentwicklung und bei Anwendung von Natriumsalzen starke Verkohlung statt, die wohl in der Zersetzung des vorhandenen Aetznatrons durch Alkyliden und darauffolgender Verkohlung des zunächst gebildeten Aldehydes ihren Grund hat.

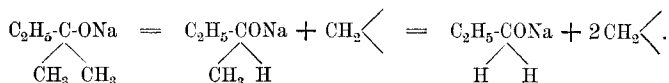
Führt man hingegen den Versuch bei Gegenwart von Kali- oder Natronkalk aus, so tritt keine Spur Olefin auf und das primäre Natriumalkoholat wird quantitativ unter Wasserstoffentwicklung in das entsprechende fettsaure Salz übergeführt, genau wie bei der Einwirkung von Kali- oder Natronkalk auf die freien primären Alkohole (Reaction von Dumas und Stas), wobei sich ja zweifellos zunächst die Kalium- resp. Natriumsalze bilden müssen.

⁴⁰⁾ Bull. soc. chim. [3] **21**, 489.

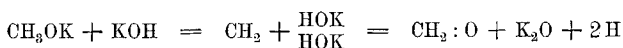
⁴¹⁾ Vergl. auch diese Annalen **309**, 138.

Da nun die tertiären Alkohole bezw. deren Salze unter Wasser- oder Metallhydroxydverlust *direct* in Olefine übergehen müssen, wurde erwartet, dass beim Erhitzen der Salze allein oder bei Gegenwart von Kali- bezw. Natronkalk sich nur Olefine bilden würden. Die Versuche ergaben nun beim tertiären Amylalkohol z. B. Folgendes: Das Natriumsalz ist sehr beständig und fängt erst beim Erhitzen auf 330—350° in einem Bade an sich zu zersetzen unter Bildung von geringen Mengen Trimethyläthylen mit viel Sumpfgas und Wasserstoff. Führt man dagegen den Versuch bei Gegenwart von Kalikalk aus, so entsteht *keine Spur von Amylen* oder eines anderen Olefins, sondern Sumpfgas, Wasserstoff, Carbonat und Propionsäure.

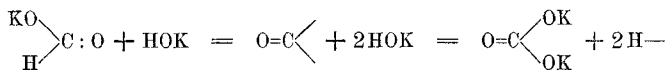
Diese Reaction ist nun auf folgende Weise aufzufassen: Das tertiäre Kaliumamylat verliert durch Dissociation der Reihe nach zwei Mol. Methylene,



Das Methylene vereinigt sich zum Theil mit dem vorhandenen Aetzkali zu Kaliummethylat, CH_3OK , woraus sich dann nach Dumas-Stas Ameisensäure bezw. Kohlensäure bilden wird:



u. s. w. bis



ist.

Das aus dem Amylat durch Dissociation gebildete Natriumpropylat geht natürlich unter Wasserstoffentwicklung in propionsaures Kalium (Dumas-Stas) über. Der bei allen diesen Reactionen freiwerdende Wasserstoff wird dagegen auch in erheblicher Menge von den gleichzeitig freiwerdenden Methylene-molekülen aufgenommen, wodurch die grosse Menge des gebildeten Sumpfgases verständlich wird.

Für die Richtigkeit dieser Auffassung sprechen nun ferner eine ganze Reihe von Thatsachen, die weiter unten entwickelt werden sollen. Hier sei nur noch darauf hingewiesen, dass bei den Aldehyden, Ketonen und Fettsäuren ganz ähnliche Abspaltungen von Methylen eintreten und dass diese Stoffe auch genau wie die Alkylhaloide unter Alkyldendissociation zerfallen; auf diese Weise wird das Verständniss für eine ganze Reihe bisher nicht aufgeklärter Thatsachen wesentlich erleichtert.

1) 30 g Natrium-*i*-amylat wurden in einen Destillirkolben gebracht, welcher mit einem Kühler, einer mit Eis-Kochsalzmischung gekühlter Waschflasche, einem System von je zwei Brom- und Natronlauge enthaltenden Röhren und einem Azotometer verbunden war. Eine Zersetzung des Salzes trat ein, als die Temperatur des Metallbades 270° erreicht hatte; schliesslich wurde bis auf 380° erhitzt. Im Ganzen wurden 5600 ccm Gas gewonnen, das sich wie Wasserstoff verhielt. In der Waschflasche befanden sich 13,5 ccm Oel, wovon 10,5 ccm zwischen 26° und 40° siedeten. Da das erhaltene Amylen sich fast gänzlich in 25 ccm Schwefelsäure (3:2) auflöste und aus der Lösung nach Wischnegradsky 7,5 ccm tertiärer Amylalkohol, Siedep. $95\text{--}102^{\circ}$, gewonnen wurden, so besteht das erhaltene Oel aus Trimethyläthylen (36,8 pC.) nebst wenig γ -Amylen. Olefinbromüre hatten sich nur in geringer Menge (etwa 3 ccm) gebildet (Siedep. $145\text{--}180^{\circ}$); der Rückstand im Destillirkolben war kohlschwarz; bei Zusatz von Wasser u. s. w. wurden hieraus neben 1,75 ccm *i*-Amylalkohol 2,5 g lufttrockne Kohle, aber keine Spur von Valeriansäure gewonnen.

Bei einem analogen Versuche mit Zinkamylat (siehe Einwirkung von Zinkstaub auf *i*-Amylalkohol) konnte die Bildung von viel Valeraldehyd neben Amylen nachgewiesen werden.

2) 10 g Natrium-*i*-amylat und 50 g Kalikalk (gleiche Theile, möglichst wasserfrei) gaben nach einstündigem Erhitzen in einem auf $240\text{--}310^{\circ}$ erwärmten Bade 3700 ccm Wasserstoff und 7,2 g *i*-Valeriansäure (berechnet 9,2 g) vom Siedep. 170°

bis 174°, Verkohlung trat nicht ein, sondern nur vorübergehende Gelbfärbung.

3) Ein vorläufiger Versuch mit 17 g tertiärem Natriumamylat zeigte, dass dieses Salz sich beim Erhitzen auf 300° bis 350° in einem Metallbade unter theilweiser Sublimation und Verkohlung nur äusserst langsam zersetzt. Es tritt aber zweifellos β -Isoamylen (2,75 ccm vom Siedep. 36—40° in Schwefelsäure (1:1) aufgelöst und in tertiären Amylalkohol übergeführt) auf; ausserdem entstand Wasserstoff mit viel Sumpfgas gemischt. Deshalb wurde der folgende, sehr exact ausgeführte Versuch angestellt:

4) 45 g tertiärer Amylalkohol und 150 g Kalikalk (gleiche Theile, gepulvert, gut gemischt und möglichst wasserfrei) wurden in einen $\frac{1}{4}$ Lt.-Kolben gebracht, welcher mit Rückflusskühler, einer gut mit Eis-Kochsalzmischung gekühlten Vorlage, dann mit dem System von Brom und Natronlauge enthaltenden Röhren und einem Azotometer resp. Gasometer (Sperrflüssigkeit: Wasser) verbunden war. Zersetzung trat bei 440—450° nicht ein, ein Theil des Alkohols aber verwandelte sich in das Kaliumsalz, welches zum Theil als weisses Sublimat erschien. Nach 4 $\frac{1}{2}$ stündigem Erhitzen condensirte sich kein Alkohol mehr in dem Kühler und während dieser Zeit hatten sich im Ganzen 29 Lt. Gase gebildet; die Analyse (Details siehe weiter unten) eines Theiles der letzten 25 Lt. ergab: Wasserstoff = 28,2 pC., Sumpfgas = 71,8 pC.

Von Amylenen war keine Spur in der Vorlage vorhanden, wohl aber 5 ccm tertiärer Amylalkohol; Olefinbromide waren nicht vorhanden. Der Salzurückstand im Kolben, welcher nicht im Geringsten verkohlt war, wurde mit Wasser und 400 g concentrirter Salzsäure (1,2) behandelt, wobei eine sehr starke Kohlensäureentwicklung beobachtet wurde. Die von Kieselsäure abfiltrirte Lösung wurde sechsmal mit Aether extrahirt; eine sehr sorgfältige Fractionirung des von Aether befreiten und vorher mit Chlorcalcium getrockneten Oeles liess erkennen, dass nur Propionsäure, aber keine andere Fettsäure vorhanden war.

Die erhaltene Säure, 16 ccm vom Siedep. 130—140°, wurde in 82 g zehnpcentiger Natronlauge gelöst und nach dreimaligem Extrahiren mit Aether mit Schwefelsäure angesäuert und wieder ausgeäthert.

So wurden endlich 12,25 ccm reine Propionsäure vom Siedep. 138—140° gewonnen; eine Analyse dieser Säure auszuführen erschien überflüssig.

5) 17,5 g Natriumäthylat in einem ähnlichen Apparate wie bei 1) auf 300° erhitzt, gaben kohlen-saures Natrium, 0,9 g Kohle, 23,5 g reines Aethylenbromür (48,6 pC.) und 3650 ccm Gas, das sich wie Wasserstoff verhielt.

6) 20 g Natrium-i-propylat, in ähnlicher Weise auf 250° bis 290° erhitzt, gaben 2 g Kohle, 11,5 g Propylenbromid (23,3 pC.) vom Siedep. 139—142° und 5 Lt. Gas (das sich wie Wasserstoff verhielt). Das Salz sublimirte am Anfange in Flocken, am Ende des Versuches war ein Geruch nach Condensationsproducten des Acetons vorhanden.

7) Ein vorläufiger Versuch mit 50 g Natrium-i-butylat zeigte, dass das Salz selbst nach 2 $\frac{1}{2}$ stündigem Erhitzen auf 280—360° grösstentheils unverändert geblieben war; es konnte aber unter den Zersetzungsproducten die Gegenwart von i-Butyraldehyd, 1,3 g Octylglycol (Schmelzp. 51°) und i-Buttersäure (2 ccm) zweifellos nachgewiesen werden; die erhaltenen Olefinbromüre, 10,2 g, siedeten zwischen 130° und 150°.

8) Bei einem Versuche mit 15 g Natrium-i-butylat und 50 g Kalikalk, zwei Stunden auf 217—305° erhitzt, traten unter vorübergehender Gelbfärbung 6,5 Lt. Wasserstoff auf, im Rückstande wurden 9,1 g i-Buttersäure (berechnet 13,5 g) gefunden.

III. Ueber die spontane Verbrennung der Natriumalkoholate an der Luft.

Da, wie soeben gezeigt, die Natriumalkoholate ganz niedrige Dissociationspunkte besitzen, ist zu erwarten, namentlich auf Grund des Verhaltens bekannter Methylenderivate⁴²⁾,

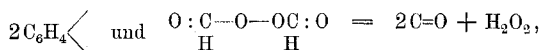
⁴²⁾ Diese Annalen **298**, 332—366.

dass die hieraus durch Dissociation sich bildenden Alkylidene spontan an der Luft verbrennen; hierbei werden natürlich Ozon und Wasserstoffhyperoxyd auftreten, wie dies bekanntlich der Fall bei der Verbrennung vieler organisirter und organischer Stoffe ist⁴³). Es ist nun schon längst bekannt, dass die Salze der Alkohole sich leicht an der Luft oxydiren, aber es liegt nur eine systematische Untersuchung über die Natur und relativen Mengen der hierbei sich bildenden Oxydationsproducte vor, nämlich die von Hammelmeyer⁴⁴), der die Oxydationsproducte des Natriummethylats, -äthylats und -i-amylats bei Temperaturen zwischen 100° und 210° bestimmt hat. Hammelmeyer hat nachgewiesen, dass neben dem entsprechenden Aldehydharz und der entsprechenden Fettsäure sich viel Ameisensäure, Oxalsäure (mit dem Aethylat und Amylat) und Kohlensäure (um so mehr je höher die Temperatur) bilden, und er findet bedeutende Schwierigkeiten, eine einfache Erklärung für die Entstehung der drei zuletzt genannten Säuren zu geben. Ferner hat er gezeigt, dass das bei der Verbrennung sich bildende Wasser, $RCH_2ONa + O_2 \rightarrow RCOONa + H_2O$, auf

⁴³) Diese Abhandlung liefert überhaupt eine ganz überwältigende Anzahl von Thatsachen, die alle zu Gunsten meiner Auffassung von Verbrennungserscheinungen (diese Annalen **298**, 294—301, 322 bis 332) sprechen. Dagegen kann ich die Ansicht, dass diacylirte Peroxyde *direct*, unter Bildung von atomischem Sauerstoff dissociiren, nicht mehr aufrecht erhalten; eine solche Dissociation tritt *nur* beim Wasserstoffhyperoxyd ein. Die explosiven Eigenschaften des Diacetylperoxyds, des Dibenzoylperoxyds und des Aethylperoxyds (von Baeyer und Villiger) sind auf eine Dissociation der ersteren in



resp. in Phenylen,

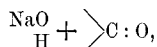


und des letzteren in Aethyliden und H_2O_2 zurückzuführen (siehe vorangehende Abhandlung und weiter unten).

⁴⁴) Monatsh. f. Chem. **12**, 151.

unverändertes Natriumalkoholat unter Zersetzung von Alkohol und Bildung von Aetznatron einwirkt, weshalb die totale Menge gebildeter Fettsäuren niemals 50 pC. erreichen kann.

Alle diese Beobachtungen Hammelmeyer's sind nun in jeder Beziehung bestätigt worden: die Kohlensäurebildung ist wahrscheinlich auf eine Verbrennung des dissociirten ameisen-sauren Natriums,



zurückzuführen, während die Bildung der Ameisensäure wenigstens theilweise durch die Verbrennung des aus Alkoholaten, Aldehyden und fettsauren Salzen durch Dissociation (siehe unten) entstehenden Methylens zu erklären ist. Die folgenden Oxydationsversuche mit verschiedenen Natriumalkoholaten sind von Interesse.

1) 20 g Natrium-i-amylat wurden in einem Destillirkolben, welcher mit einem Kühler und mit einer gut gekühlten Vorlage verbunden war, gebracht und hierüber langsam unter zeitweiligem Umschütteln trockne und kohlendioxydfreie Luft geleitet; nach einiger Zeit beobachtet man eine freiwillige Erwärmung, die während acht Stunden anhält.

Das Salz färbt sich gelb, wird klebrig, aber es tritt kein Destillat auf. Am nächsten Tage wurde langsam während acht Stunden trockner Wasserstoff durchgeleitet, wobei in der ersten Stunde eine ganz bedeutende Erwärmung eintrat. Bei Zusatz von Wasser u.s.w. wurden 8,5 g Amylalkohol und nur 4 g i-Valeriansäure (berechnet 18,5 g theoretisch) gewonnen.

2) Ein ganz ähnlicher Versuch wie 1), nur wurden 80 g Natrium-i-amylat angewandt und der Kolben während der ganzen Zeit in ein zwischen 80° und 100° gehaltenes Oelbad gestellt; zunächst wurde 20 Stunden Luft und dann fünf Stunden Sauerstoff durchgeleitet (unter öfterem Umschütteln) und darauf der gebildete Amylalkohol durch Erhitzen des Kolbens auf 100° bei 18 mm Druck grösstentheils abdestillirt (22,3 g). Trockner Sauerstoff wurde nun noch 12¹/₂ Stunden über das Salz ge-

leitet und dann wurde wieder abdestillirt. Im Ganzen wurden 28,5 g Destillat erhalten, wovon 22 g zwischen 128° und 133° (also Amylalkohol, berechnet 64 g) siedeten; der Vorlauf (5,5 g) bestand aus wenig Wasser und Amylalkohol.

Der im Kolben zurückbleibende Rückstand wurde nun mit 200 g Wasser und 40 g Schwefelsäure ($\frac{1}{2}$ Mol. = 35,6 g) behandelt, wobei starke Kohlendioxydentwicklung auftrat, und die Lösung viermal mit Aether extrahirt, der Aetherextract wurde dann durch Behandeln mit Sodalösung in neutrale und saure Bestandtheile getrennt.

Die ursprüngliche, mit Aether extrahirte wässrige Lösung wurde nun bei 25 mm Druck bis zur Trockne destillirt, das wässrige Destillat mit Kalilauge neutralisirt und dann eingedampft; hierbei wurden 4 g Salz gewonnen, welche nur sehr wenig selbst in kochendem Alkohol löslich waren und somit grösstentheils aus Kaliumformiat bestanden. Aus dem Salzurückstand wurden durch siebenmaliges Extrahiren mit Aether 2,25 g Oxalsäure, $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, vom Schmelzpt. 101,5° gewonnen; die Säure schmolz nach dem Verluste des Krystallwassers über Schwefelsäure im Vacuum unter Zersetzung bei 188° und wurde in das charakteristische Kalksalz übergeführt. Aus dem oben erwähnten Aetherextracte wurden 2,7 g Amylalkohol, viel Harz und 10,5 ccm Valeriansäure⁴⁵⁾ (berechnet 73 g) vom Siedep. 170—175° gewonnen.

3) Ein Versuch mit 100 g Natrium-i-butylat, im Uebrigen ganz ähnlich wie 2), gab nach 25 Stunden langem Durchleiten von Luft und nach darauffolgendem 11 stündigem Einleiten von Sauerstoff folgendes Resultat: beim Abdestilliren unter vermindertem Druck aus einem auf 100° erhitztem Bade 35,5 g Oel vom Siedep. 101—108° bei gewöhnlichem Druck, d. h. i-Butylalkohol.

⁴⁵⁾ Gepulvertes Natrium-i-valerianat wird selbst bei tagelangem Ueberleiten von trockenem Sauerstoff bei 100° nicht im Geringsten verändert.

Der Salzlückstand, mit 200 g Wasser und 60 g Schwefelsäure u. s. w. behandelt, gab Kohlendioxyd, 1,9 g i-Butylalkohol, 5 g Harz, 12,6 g Säuren vom Siedep. 45—190° unter 18 mm Druck, woraus nur 3,5 g Säure vom Siedep. 150—155° bei gewöhnlichem Druck (i-Buttersäure) gewonnen wurden.

Die mit Aether extrahirte (ursprüngliche) wässrige Lösung gab beim Destilliren bis zur Trockne u. s. w. bei vermindertem Druck 1,85 g Oxalsäure vom Schmelzp. 101,5° und 10,7 g eines Gemisches von Kaliumacetat und Kaliumformiat, welches durch Auskochen mit heissem Alkohol und Ueberführung der Salze in die freien Säuren als ein Gemisch etwa gleicher Theile Ameisensäure und Essigsäure erkannt wurde.

Bei einem vorläufigen Versuche mit 30 g frisch bereitetem Natrium-i-butylat wurden folgende eigenthümliche Beobachtungen gemacht: Es wurde in der Kälte ohne scheinbare Einwirkung eine Stunde trockne Luft über das Salz geleitet und dann die Luft durch Sauerstoff ersetzt. Nach einer halben Stunde erschien plötzlich im Kolben eine Flammensäule, der Kolben war sehr heiss geworden und die Oberfläche des Salzes mit einem gelben Harz bedeckt. Bei einem zweiten Versuche, wo 50 g Salz angewandt und der Kolben in kaltes Wasser gestellt wurde, trat dieselbe Erscheinung aber noch explosionsartiger auf: der Gummistopfen wurde herausgeschleudert und es trat ein eigenthümlicher Geruch ähnlich dem Ozon auf. In der Mitte des Kolbens, wo der Sauerstoff direct auf das Salz strömte, war das Salz völlig verkohlt.

In Fällen schliesslich, wo die Temperatur bei der Oxydation des Natrium-i-butylats niedrig gehalten wurde, trat immer mehr i-Buttersäure als bei dem soeben beschriebenen (80° bis 100°) Versuch auf.

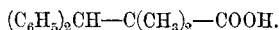
4) Ein ganz ähnlich wie 2) und 3) ausgeführter Versuch mit 50 g Natrium-i-propylat gab nach 23stündigem Ueberleiten von Luft und Sauerstoff 21,75 ccm Destillat, meistens i-Propylalkohol, vom Siedep. 77—86°; im Vorlauf konnte aber die Gegenwart von Aceton mit Sicherheit nachgewiesen werden, da

hieraus bei der Behandlung mit Hydroxylamin 0,21 g reines Acetoxim gewonnen wurden. Der Salzrückstand, welcher nach Condensationsproducten des Acetons roch, lieferte 1,75 g reine Oxalsäure, viel Kohlensäure und 4 g eines in Alkohol leicht löslichen Kaliumsalzes, welches jedenfalls grösstentheils aus Kaliumacetat bestand, da es (3,5 g), mit 6,5 g Silbernitrat behandelt, 3 g essigsaures Silber lieferte.

5) Ein vorläufiger Versuch mit 18,1 g Natriumtertiäramylat zeigte, dass beim Ueberleiten von Luft und Sauerstoff bei 80° bis 130° ebenfalls Oxydation unter Freisetzung von 8,25 ccm tertiärem Amylalkohol eintritt. Es bildete sich sehr viel Kohlensäure, 0,15 g Oxalsäure und eine Fettsäure, wohl Propionsäure, deren Menge aber zu gering war, um ihre Natur mit Sicherheit feststellen zu können. Dieses Resultat wird sofort verständlich, wenn man berücksichtigt, dass Natriumtertiäramylat bei 350° unter Methylenabspaltung dissociirt (vergl. oben); es lassen sich übrigens auch die von Claisen und Wallach⁴⁶⁾ bei der Oxydation der Amine mittelst Permanganats erhaltenen Resultate in ganz analoger Weise (d. h. durch Alkylden- bzw. Phenylendissociation) auffassen; dasselbe gilt für das von Mulliken⁴⁷⁾ in der letzten Zeit beobachtete Auftreten von Formaldehyd bei Verbrennungen.

IV. Ueber das Verhalten der Natriumalkoholate gegen Benzophenon.

(1)-Dimethyl-(2)-diphenylpropionsäure,



Es ist längst bekannt, dass man mittelst alkoholischen Kalis oder mit Natriumäthylat andere Körper reduciren kann, Nitrobenzol wird z. B. hierdurch in Azo- bzw. in Azoxybenzol übergeführt. Diese Reactionen sind nun in folgender Weise aufzufassen: Das durch Dissociation des Alkoholats gebildete

⁴⁶⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **8**, 1239.

⁴⁷⁾ Amer. chem. Journ. **24**, 446; **25**, 111.

Alkyliden zersetzt das vorhandene Alkali unter Bildung eines Aldehydes (bezw. eines Ketons) und Freimachung von nascentem Wasserstoff, welcher einfach reducirend auf andere gegenwärtige Stoffe wirkt; der gebildete Aldehyd wird dann natürlich zum Theil auch durch das vorhandene Alkali unter Freimachung von nascentem Wasserstoff in die entsprechende Fettsäure übergeführt; ein anderer Theil kann aber auch in Condensationsproducte des Aldehydes u. s. w. übergeführt werden.

Die folgenden Versuche mit Benzophenon und verschiedenen Natriumalkoholaten sind, da keine Alkylierung dieses Stoffes eintritt, in dieser Beziehung von Interesse.

1) 18,2 g Benzophenon und 11,5 g Natrium-i-amylat gaben, nach der Umwandlung in eine homogene, gelbliche, dicke Flüssigkeit bei 140° und darauffolgendem fünfständigem Erhitzen in Röhren auf 200° , 14 g Benzhydrol (Nadeln vom Schmelzp. 69° und vom Siedep. 170° bei 13 mm Druck, welche durch Erhitzen in Benzhydroläther übergeführt wurden).

Nebenbei wurden auch 2,5 g Decylalkohol, 2,7 g Valeriansäure und 1,7 g Decylsäure gewonnen.

2) Ein genau entsprechender Versuch mit 20 g Natrium-tertiäramylat und 33 g Benzophenon gab nach siebenständigem Erhitzen in Röhren auf 200 — 210° keine Spur von Amylen oder Benzhydrol; es trat nur eine äusserst geringe Einwirkung ein und 23,8 g reines Benzophenon wurden zurückgewonnen.

3) Eine homogene Mischung von 27 g Benzophenon und 10 g Natriumäthylat gaben nach siebenständigem Erhitzen auf 200° 12,7 g Benzhydrol, wovon 3,3 g als Natriumsalz vorhanden waren und 3,3 g essigsäures Kalium neben sauren und neutralen Harzen.

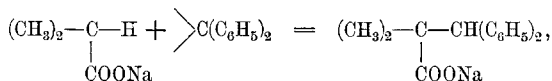
4) Eine bei 130° homogen gemachte Lösung von 28,4 g Benzophenon und 15 g Natrium-i-butylat gab nach fünfständigem Erhitzen auf 190 — 220° und darauffolgender Trennung der Reactionsproducte in saure und neutrale Antheile Folgendes: 1) 16,45 g reines Benzhydrol. 2) Eine kleine Menge eines zwischen 135° und 140° unter 14 mm Druck siedenden Oeles,

welches beim Abkühlen fest wird, zwischen 27° und 29° schmilzt und auch in seinen übrigen Eigenschaften mit Diphenylmethan übereinstimmt. 3) Eine kleine Menge eines zwischen 108° und 130° siedenden Oeles (? Di-i-butyloxyd). 4) und 5) Aus dem sauren Antheil 4,75 ccm i-Buttersäure und 1,75 ccm einer Säure, die bei 230° unter 15 mm Druck siedet und beim Abkühlen sofort erstarrt; dieselbe wurde nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Ligroin (Siedep. 70—80°) in Form von wasserhellen, farblosen, messbaren Tafeln vom Schmelzpt. 134—135° erhalten; beim Zerreiben zeigt sich die Säure als stark elektrisch.

0,1800 g gaben 0,5270 CO₂ und 0,1162 H₂O.

| | Berechnet für C ₁₇ H ₁₈ O ₂ | Gefunden |
|---|---|----------|
| C | 80,31 | 79,85 |
| H | 7,09 | 7,17 |

Die Bildung dieses Stoffes kann wohl nach dem im ersten Abschnitt Mitgetheilten nur durch eine Alkylierung der entstandenen i-Buttersäure durch Diphenylmethylen (aus Benzhydrolnatrium durch Dissociation gebildet),



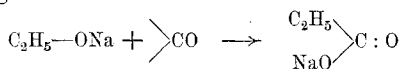
erklärt werden.

V. Schlussbemerkungen über das Verhalten der Salze der Alkohole.

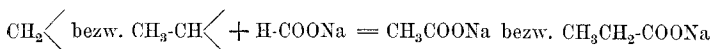
Berthelot⁴⁸⁾ hat vor längerer Zeit die Entdeckung gemacht, dass Kohlenoxyd von Aetzalkalien unter Bildung von ameisen-sauren Salzen aufgenommen wird; er bemerkte schon damals, dass sich beim Einleiten von Kohlenoxyd im alkoholischen Kali bezw. Natriumäthylat neben viel Ameisensäure geringe Mengen von Propionsäure bilden.

⁴⁸⁾ Ann. chim. phys. [3] **61**, 460—463.

Seitdem ist von Hagemann⁴⁹⁾, van't Hoff⁵⁰⁾ und namentlich von Geuther und Fröhlich⁵¹⁾ nachgewiesen worden, das Kohlenoxyd mit Natriumäthylat vorwiegend ameisensaures Natrium, aber auch eine sehr geringe Menge Propionsäure nach der Gleichung



liefert; die entsprechende Reaction gelang auch mit Natrium-methylat, nicht aber bei Anwendung von Natrium-*i*-amylat. Diese Resultate sind nun (ihre Richtigkeit vorausgesetzt) wie folgt zu erklären: Das Kohlenoxyd vereinigt sich mit dem durch Dissociation des Natriummethylats bzw. -äthylats gebildeten Aetznatron zu ameisensaurem Natrium, woraus dann durch spurenweise Alkylierung



sich essigsäures bzw. propionsaures Natrium bildet.

Geuther hat nun mit verschiedenen Schülern, wie Fröhlich, Loose, Poetsch, gefunden⁵²⁾, dass Kohlenoxyd bei 150⁰ bis 200⁰ über Gemische von Natriumalkoholaten und fettsauren Salzen geleitet zur Bildung von alkylirten Fettsäuren führt; so entsteht z. B. nach Poetsch aus Natrium-*i*-amylat und essigsäurem Natrium neben anderen Producten *i*-Amylessigsäure. Ein Gemisch von Natriumäthylat und Natriumacetat liefert bei dieser Behandlung nach Geuther und Fröhlich normale Buttersäure und Diäthylelessigsäure. Diese Resultate wären nun nach den im ersten Abschnitte beschriebenen Synthesen mit Natriumalkoholaten und Aethylacetanilid durchaus zu erwarten und wären dann auch in ganz ähnlicher Weise aufzufassen. Verschiedene Beobachtungen nun — namentlich aber die Thatsache, dass es nicht gelang bei der oben beschriebenen Methode eine

⁴⁹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **4**, 877.

⁵⁰⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **6**, 1107.

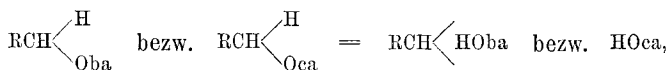
⁵¹⁾ Diese Annalen **202**, 288—320.

⁵²⁾ Diese Annalen **202**, 288—331; **218**, 57—84.

disubstituirte Essigsäure zu erhalten — haben mich veranlasst Herrn Beathy zu bitten, die Versuche von Geuther und seinen Schülern theilweise und unter genau festgestellten Bedingungen zu wiederholen. Hierbei hat es sich gezeigt, dass diese Arbeiten einer vollständigen Revision bedürfen: Herr Beathy hat z. B. schon festgestellt, dass sich beim Ueberleiten von Kohlenoxyd, welches aus Oxalsäure dargestellt wurde und *absolut frei von Luft* war, über ein Gemisch von gleichen Molekülen Natrium-*i*-amylat und Natriumacetat (bei 160—200°), neben viel Harz, Decylalkohol (*i*-Propyl-*i*-amyläthylalkohol) und das oben beschriebene Natriumsalz der (1)-Isobutyl-(2)-isopropyl-(3)-oxybuttersäure bildet; das vorhandene Natriumacetat nimmt somit gar keinen Antheil an der Reaction.

Das Verhalten der primären Alkohole (Dumas, Stas) und der entsprechenden Aldehyde und Aldole sowie auch des Glycols (Würtz⁵³) gegen Kali- oder Natronkalk bei 180° bis 300° ist wohl auf Grund früherer und in dieser Mittheilung hervorgehobener Thatsachen ohne Weiteres verständlich.

Destrem hat vor einiger Zeit einen auffallenden Unterschied im Verhalten der Baryum- und Kalksalze der Alkohole bei der trocknen Destillation entdeckt⁵⁴); die Baryumsalze liefern vorwiegend Olefine, während die Calciumsalze neben Carbonat Ketone liefern. Dieser Unterschied wird verständlich, wenn man Folgendes in Rücksicht nimmt: a) die Barytsalze dissociiren nach Destrem leichter, d. h. bei niedrigeren Temperaturen als die Kalksalze; b) Baryhydrat verliert Wasser erst bei einer viel höheren Temperatur als Kalkhydrat. Folglich wird das durch Dissociation sich bildende Alkyliden,



in dem einen Falle (Barytsalz), da es von dem Baryumhydrat Wasser nicht zu entziehen vermag, einfach gezwungen durch

⁵³) Ann. chim. phys. (3) **55**, 407.

⁵⁴) Ann. chim. phys. (5) **27**, 1—73.

intramolekulare Umlagerung in ein Olefin überzugehen; in dem anderen Falle dagegen wird das vorhandene Wasser, da die Temperatur hoch liegt, einfach von dem Alkyliden unter Wasserstoffentwicklung und Bildung eines Aldehydes bezw. fettsauren Salzes zersetzt, woraus dann die Ketonbildung selbstverständlich folgt.

Die Thatsache schliesslich, dass nach Gladstone und Tribe⁵⁵⁾ Aluminiumalkoholate beim Erhitzen neben Olefinen hauptsächlich Alkohole und Aether liefern, ist durch ihre niedrigen Dissociationspunkte zu erklären; Wasser und Alkyliden werden sich natürlich durch Alkylierung, wenn die Temperatur nicht zu hoch ist, zu einem Alkohol und Aether vereinigen.

VI. Die Dissociation der monatomigen Alkohole bezw. deren Aether.

Das Verhalten des Benzhydrols und des Benzhydroläthers bezw. des Benzylalkohols und des Benzyläthers beim Erhitzen auf ihre Dissociationspunkte (300—350°) ist schon früher beschrieben worden; auch wurden damals alle bekannten Umsetzungs- und Condensationsreactionen dieser Stoffe vom Standpunkte einer Methylendissociation interpretirt⁵⁶⁾. Dieselbe Auffassung ist damals auch auf die langsame Verbrennung des Aethyläthers, auf die Oxydationsreactionen, namentlich der primären und secundären Alkohole, sowie auch überhaupt ganz allgemein auf Verbrennungserscheinungen bei organischen und organisirten Stoffen angewandt worden⁵⁷⁾.

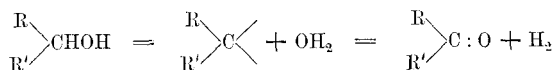
Auf Grund weiterer Erfahrungen, die namentlich in der vorangehenden Mittheilung und in den ersten fünf Abschnitten dieser Abhandlung niedergelegt sind, werden beim Erhitzen der primären und secundären Alkohole bezw. deren Aether auf ihre Dissociationspunkte folgende Reactionen eintreten müssen:

⁵⁵⁾ Journ. chem. Soc. (London) **41**, 5.

⁵⁶⁾ Diese Annalen **298**, 231—256.

⁵⁷⁾ Diese Annalen **298**, 304—305, 322—332.

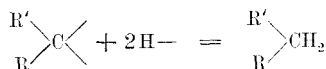
I. Das Alkyliden wird das abgespaltene Wasser unter Freimachung von Wasserstoff zersetzen,



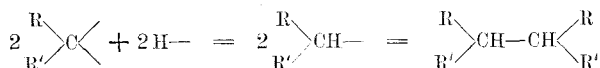
(wo R und R' = H oder C_nH_{2n+1} oder C_{n'}H_{2n'+1} sein können), unter Bildung eines Aldehydes bzw. eines Ketons.

II. Das Alkyliden wird zum Theil durch intramolekulare Alkylierung in ein Olefin übergehen (siehe vorangehende Abhandlung).

III. Das Alkyliden kann zum Theil durch den nach I freiwerdenden Wasserstoff zu einem Paraffin,



(es ist auch



denkbar⁵⁸⁾), reducirt werden.

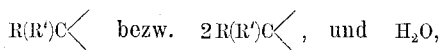
Diese Erwartungen haben sich nun in schönster Weise erfüllt. Reaction III tritt aber nur mit Alkyliden, Methylen oder Aethyliden ein, da bei den höheren Alkylidenen die Neigung zur Umlagerung in ein Olefin zu gross ist.

Nimmt man anstatt des Alkohols den entsprechenden Aether, so wird natürlich mehr Olefinbildung nach II stattfinden, da bei einer Dissociation zwei Mol. statt ein Mol. Alkyliden auf ein Mol. Wasser kommen und namentlich auch in diesem Falle tritt Reaction III auf, da freiwerdendes Alkyliden *vorzugsweise* den Sauerstoff im vorhandenen Wasser (I) anstatt atomischen Wasserstoff (III) aufnimmt⁵⁹⁾. Schliesslich konnte nachgewiesen werden, dass beim Erhitzen der in Rede stehenden Stoffe bis auf ihre Dissociationspunkte *bei gleichzeitiger Gegenwart eines Mittels (Phosphorperoxyd), welches für Wasser eine grössere*

⁵⁸⁾ Vergl. diese Annalen **309**, 165.

⁵⁹⁾ Vergl. diese Annalen **298**, 229.

Affinität besitzt, die zunächst durch Dissociation aus $R(R')CHOH$ bzw. $R(R')CH-O-CH(R)R'$ sich bildenden Theile,



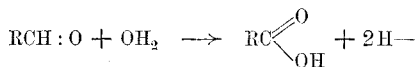
gar nicht oder nur spurenweise auf einander nach I einwirken; denn das Wasser wird einfach durch Phosphorpentoxyd der Reaction entzogen. Das zurückbleibende Alkylden hat somit keine Wahl mehr und geht deshalb nach II *quantitativ* in ein Olefin über.

Während z. B. Aethyläther beim Durchleiten durch Röhren bei 550° in Acetaldehyd (bzw. in seine Zersetzungsproducte CH_4 und CO), Wasserstoff, Aethylen und Aethan zerfällt, giebt dieser Stoff beim Überleiten über Röhren, die Phosphorpentoxyd und Bimsstein enthalten, schon bei 350° quantitativ Aethylen.

Hiernach sollte man nun aus Methylalkohol bzw. Methyl-oxyd und Phosphorpentoxyd Methylen erhalten; der Versuch zeigte aber sofort, dass hier — im Gegensatze zu den übrigen aliphatischen primären und secundären Alkoholen — eine Ausnahme vorliegt, die eben nur auf die viel grössere Reactionsfähigkeit des Methylen gegen Wasser zurückzuführen ist. Methylen zersetzt Wasser selbst bei Gegenwart von Phosphor-
pentoxyd unter Bildung von Formaldehyd und Wasserstoff (nach I) und deshalb erhält man aus Methylalkohol und Phosphor-
pentoxyd bei 400° nur Kohle (aus CH_2O unter Wasserabspaltung) und Wasserstoff nebst wenig Sumpfgas (nach III).

Die Untersuchung des Verhaltens der Alkohole bei höheren Temperaturen wird nun ferner durch die folgenden Erscheinungen complicirt:

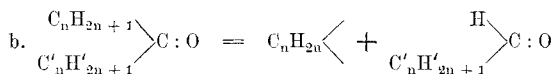
IV. Die nach I sich bildenden Aldehyde (bzw. Ketone) können vorhandenes Wasser nach



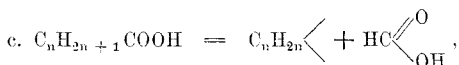
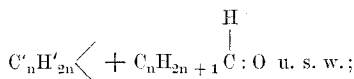
zersetzen und so in die entsprechenden Fettsäuren unter Wasserstoffentwicklung übergeführt werden; diese Reactionen treten

aber in den meisten Fällen nur ganz untergeordnet auf. Es war deshalb aber auch nöthig, das Verhalten der Fettsäuren bei höheren Temperaturen genau zu untersuchen.

V. Die nach I sich bildenden Aldehyde bzw. Ketone, sowie auch die nach IV sich bildenden Fettsäuren dissociiren nun an und für sich bei höheren Temperaturen auf zweierlei Weise: Es tritt *erstens*, Va, ganz analog wie bei den Alkoholen oder bei deren Salzen und bei den Alkyläthern der Salpetersäure, der Schwefelsäure und der Halogenwasserstoffsäuren, eine *Alkyli-dissociation* auf⁶⁰⁾:



oder



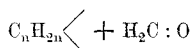
worauf dann das Alkyli-den sich nach II und III umwandeln wird.

Es findet *zweitens*, Vb, und oft in ganz vorwiegender Weise, eine *stufenweise* Abspaltung von Methylen (und wohl auch unter Umständen von Homologen desselben) statt. Eine solche Abspaltung von Methylen wurde namentlich schon bei den Fettsäuren und Paraffinen vermuthet (diese *Annalen* **310**, 334); hierdurch erklärt sich ferner die von Schönbein, Radziszewski u. A. aufgefundene Thatsache, dass Paraffine, Fette, Fettsäuren, Benzolhomologe u. a. spontan an der Luft verbrennen, worauf von mir schon früher Nachdruck gelegt wurde⁶¹⁾.

⁶⁰⁾ Bei tertiären resp. aromatischen Aldehyden, Ketonen, Fettsäuren findet natürlich (siehe unten) eine ganz analoge Olefin- resp. Phenylendissociation statt.

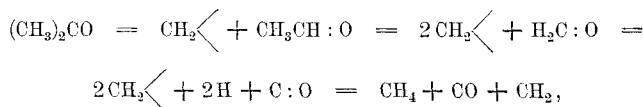
⁶¹⁾ Diese *Annalen* **298**, 295—309, 331.

i-Butylaldehyd, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}:\text{O}$, dissociirt z. B. nach Vb der Reihe nach unter Methylenabspaltung in Propionaldehyd, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$, Acetaldehyd, CH_3CHO , Formaldehyd, $\text{CH}_2:\text{O}$; letzterer zersetzt sich dann in Kohlenoxyd und Wasserstoff. Da nun alle diese Aldehyde nach Va auch in



dissociiren, so müssen schliesslich beim Durchleiten von i-Butyraldehyden durch heisse Röhren folgende Producte entstehen: Propylen, Aethylen, Kohlenoxyd, Wasserstoff, Sumpfgas und Aethan.

Aceton dissociirt beim Erhitzen wie folgt:



d. h. unter intermediärer Bildung von Acet- und Formaldehyd; man erhält deshalb, da das überschüssige Methylen sich grösstentheils in C und H_2 zersetzt (siehe Methylreihe), aus Aceton als Endproducte nur Sumpfgas, *völlig frei von Aethan*, Kohle und Kohlenoxyd nebst Wasserstoff; die geringe Menge hierbei auftretenden Aethylens erklärt sich durch eine Methylierung des Acetons und darauffolgende Dissociation nach Va.

Es sollen nun der Reihe nach die Versuche beschrieben werden, welche das soeben kurz Zusammengefasste beweisen.

Allgemeines Verfahren.

Die Dissociationsversuche wurden im Allgemeinen wie folgt ausgeführt: Der Körper wurde langsam durch ein langes Verbrunnungsrohr destillirt, welches, wenn nicht besonders erwähnt, durch einen Glaser'schen Verbrennungsofen mit 26 Brennern bis zur Dissociationstemperatur erhitzt wurde. Die Temperatur wurde während des ganzen Versuches mittelst eines Pyrometers von Le Chatellier bestimmt. Das Verbrunnungsrohr war entweder leer oder enthielt Bimsstein, Aetzkalk, Natronkalk, Zinkstaub, Phosphorpentoxyd und Bimsstein oder Chlorzink; das

Rohr wurde direct vor dem Versuche in den ersten vier Fällen durch Erhitzen in einem kohlenstofffreien, trocknen Luftstrome von Wasser befreit; der Zinkstaub wurde vor seiner Anwendung im Wasserstoffstrome bei der betreffenden Temperatur so lange erhitzt, bis kein Wasser mehr auftrat.

Das Chlorzink (geschmolzen) wurde gewöhnlich mit Bimsstein zusammengesmolzen und dann zerkleinert in die Röhre hineingebracht. Das hintere ausgezogene und umgebogene Ende des Verbrennungsrohres wurde nun bei einem Versuche der Reihe nach mit folgenden Apparaten dicht verbunden:

Zur Condensation von Oelen und leicht flüchtigen Stoffen dienten zwei Bunsen'sche Waschflaschen mit Eis-Kochsalz umgeben; die letzte Flasche wurde, wenn nöthig, mit einer vertical gestellten, mit Eis-Kochsalz umgebenen Kühltülle aus Glas verbunden.

Dann kamen zwei mit Natronlauge gefüllte Röhren, die namentlich den Zweck hatten, den flüchtigen Acetaldehyd in Acetaldol, Crotonaldehyd und Aldehydharz überzuführen; zur Absorption der Olefine dienten zwei Röhren (Durchmesser 25 mm, Länge 175—200 mm) in Eiswasser gestellt; das erste Rohr enthielt gewöhnlich 70—100 g und das zweite 50—70 g Brom, beide mit wenig Wasser bedeckt. Hinter diese Röhren kamen dann zwei ähnliche Röhren mit concentrirter Natronlauge gefüllt und dann, zur Aufnahme der Gase, ein mit Wasser gefülltes Azotometer oder Gasometer. Es hat sich gezeigt, dass die Olefine immer fast gänzlich von der ersten Bromröhre, selbst wenn dieselbe fast ganz entfärbt war, aufgenommen werden; man ist deshalb sicher — was auch noch speciell constatirt wurde — dass keine Olefine in das Gasometer hinübergehen. Die Capacität des ganzen Apparates betrug nie über 1 Lt. und es hat sich oft gezeigt, dass, selbst nach Verdrängung von nur 1200 ccm Gas, die nächsten 100 ccm fast völlig luftfrei waren. Trotzdem wurden immer, wo möglich, zunächst 3—4 Lt. Gas im Azotometer aufgefangen und verworfen, bevor mit dem Gasometer verbunden wurde.

Die im Gasometer resp. bei geringen Mengen die letzten 100 ccm im Azotometer aufgefangenen Gase wurden nun sofort nach Hempel's gasanalytischen Methoden analysirt. Das Kohlenoxyd wurde durch zweimalige Behandlung mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung absorbiert; der Wasserstoff wurde durch Absorption mittelst Palladiums bei 100° entfernt. Das nun zurückbleibende Gas wurde mit einem Gemisch von Sauerstoff und Luft entzündet; die Contraction, die Kohlensäuremenge, sowie die Menge aufgebrauchten und zurückbleibenden Sauerstoffes wurde bei jeder Analyse mit der grössten Sorgfalt bestimmt.

In Fällen, wo das zurückbleibende Gas nicht aus reinem Sumpfgas bestand, wurde auch seine Löslichkeit in einer bestimmten Menge Alkohol über Quecksilber festgestellt. Es wurde immer entweder reines Methan oder ein wechselndes Gemisch von Methan und Aethan erhalten. Die Gegenwart selbst von Spuren Propan oder Butan (neben dem Methan) ist ausgeschlossen auf Grund des Verhaltens des von Kohlenoxyd und Wasserstoff befreiten Gases gegen Alkohol über Quecksilber; die Löslichkeit war niemals grösser, als von einem Gemisch von Aethan und Methan zu erwarten war.

Die in den Röhren mit Brom vorhandenen Olefinbromide wurden durch Eingiessen in Natronlauge unter Kühlung von Brom (es war oft auch Bromwasserstoff durch Substitutionsreactionen vorhanden) befreit, abgehoben, mit Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Die Destillation wurde zuerst bei gewöhnlichem Druck ausgeführt, aber später, da hierbei eine Zersetzung der höher siedenden Oele eintrat, wurde zunächst immer bei 15—25 mm Druck fractionirt und erst dann die hierbei auf dem siedenden Wasserbade übergelassenen Oele bei gewöhnlichem Druck destillirt. Die noch zurückbleibenden Oele (Tribrombutane u. s. w.) wurden dann durch höheres Erhitzen bei vermindertem Druck fractionirt; hierbei zeigte sich öfters in den zuletzt (namentlich zwischen 140° und 175° unter 15 mm Druck) übergelassenen Portionen ein schön krystallisiertes Bromür, welches als Divinyltetrabromid erkannt wurde. Die

Krystalle (aus Aether) gehören nach Dr. Idding's Messungen im hiesigen mineralogischen Institut zweifellos dem monoklinen System an⁶²⁾ und da sie in ihren übrigen Eigenschaften (Schmelzp. 116⁰, Blättchen oder flache Nadeln aus Weingeist oder durchsichtige Tafeln aus Aether) mit den Angaben der Literatur übereinstimmen, so kann an ihrer Identität mit Divinyltetrabromid nicht gezweifelt werden. Dieser Stoff ist von mir in sehr grosser Menge namentlich aus i-Amylchlorid und aus Tertiär-Amylchlorid beim Leiten durch mit Bimsstein gefüllte und auf 600⁰ erhitzte Röhren erhalten worden. Thiele⁶³⁾ erhielt ihn aus i-Amylalkohol und Norton⁶⁴⁾ hat ihn wiederholt aus den verschiedensten Paraffinen und Olefinen bei Temperaturen über 700⁰ erhalten, d. h. beim Einleiten der gebildeten Gase in Brom und darauffolgender Destillation. Die Bildung des Divinyls aus Hexanen und Pentanen resp. aus Hexylenen und Amylenen kann wohl nur durch eine Abspaltung von Methylen und Wasserstoff erklärt werden, während seine Bildung aus Propylen durch eine Methylierung und Verlust von Wasserstoff zu erklären ist. Bei den unten beschriebenen Versuchen mit Alkoholen und Ketonen entsteht dagegen das Divinyl wohl aus Acetaldehyd, welcher sich zunächst zu Crotonaldehyd condensirt und woraus dann durch Reduction Crotylalkohol, $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_2\text{OH}$, entsteht; hieraus ist dann die Bildung von Divinyl durch Wasserabspaltung leicht verständlich.

Wenn sich bei der Dissociation der Aldehyde und Alkohole herausstellte, dass ein Gemisch von Olefinen vorlag, wurde die Natur und relative Menge derselben durch einen speciellen Versuch festgestellt; es wurden dann im obigen Apparate noch vier Röhren mehr direct vor den Bromröhren eingeschaltet, welche mit concentrirter Schwefelsäure gefüllt und in Wasser von 20⁰ gestellt wurden.

⁶²⁾ La Valle, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 1432.

⁶³⁾ Diese Annalen **308**, 337.

⁶⁴⁾ Americ. chem. Journ. **8**, 4, 363.

Hierdurch werden die Butylene vollständig zurückgehalten und scheiden sich nach 24 Stunden gänzlich als Polymere ab (siehe vorangehende Abhandlung), während natürlich die Amylene durch die Kühlschlange condensirt werden. Es hat sich gezeigt, dass, obwohl reines Propylen selbst bei 0° von Schwefelsäure vollständig absorbiert wird, bei gleichzeitiger Gegenwart von Aethylen, Kohlenoxyd, Wasserstoff u. s. w. ein Theil des Propylens durch die Schwefelsäureröhren durchgeht, weshalb man in den Bromröhren neben dem Aethylenbromid auch Propylenbromid findet, so dass die in der vorangehenden Abhandlung mitgetheilte Trennung der Olefine nicht immer eine absolut scharfe ist; aber dennoch ist sie sehr nützlich, um die Natur der vorhandenen Olefine zu bestimmen. Es ist wohl selbstverständlich, dass zur Feststellung der Natur der vorhandenen Butylene specielle Trennungsmethoden anzuwenden sind, die in der vorangehenden Abhandlung ausführlich beschrieben wurden.

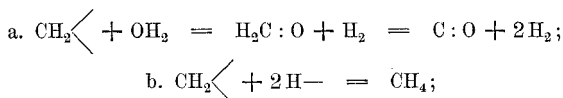
Versuche in der Methylreihe.

1) 20 g acetonfreier Methylalkohol wurden angewandt; die Verbrennungsröhre war mit Bimsstein gefüllt und die Temperatur während des einstündigen Versuches 610—630°. Verkohlung trat nicht auf. Es wurden 5,5 ccm Oel in den Waschflaschen erhalten, wovon 5 ccm zwischen 80—97° siedeten; das Destillat enthält somit nur Spuren von Methylalkohol und verhält sich übrigens genau wie eine wässrige Lösung von Formaldehyd; im Destillirkolben befand sich eine geringe Menge von p-Formaldehyd. Die Bromröhren enthielten keine Spur eines Olefinbromides. Die Hauptreactionsproducte sind gasförmiger Natur; es wurden im Ganzen 17,5 Lt. Gas gesammelt, wovon die Analyse eines Theiles der letzten 14 Lt. Folgendes ergab:

$\text{CO} = 31,7 \text{ pC.}; \text{H}_2 = 61,7 \text{ pC.}; \text{CH}_4 = 4,0 \text{ pC.}; \text{N}_2 = 2,6 \text{ pC.}$

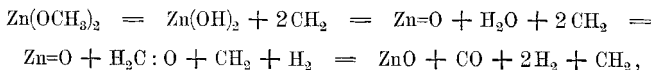
Führt man den Versuch bei niedrigeren Temperaturen aus, so tritt zwar schon bei 500° eine geringe Zersetzung des Methylalkohols ein, die aber erst bei 600° vollständig wird; der

Dissociationspunkt liegt deshalb etwa bei 600°; bei dieser Temperatur tritt folgende Umsetzung zwischen den dissociirten Theilen ein:



d. h. es treten nach a. zwei Vol. Wasserstoff auf ein Vol. Kohlenoxyd auf; nebenbei findet eine ganz untergeordnete Reduction des Methylens zu Methan nach b. durch nascenten Wasserstoff statt. Diese Resultate stimmen nun mit denen von Jahn⁶⁵⁾ überein; er hat nämlich gefunden, dass ein ganz ähnliches Gasgemisch von Kohlenoxyd und Wasserstoff (1:2) nebst Spuren von Methan entsteht, wenn man Methylalkohol selbst bei ganz niedrigen Temperaturen über Zinkstaub leitet.

Bei dem Versuche Jahn's bildet sich nun zunächst zweifellos Zinkmethylat und Wasserstoff (siehe Aethylreihe), $2\text{CH}_3\text{OH} + \text{Zn} = (\text{CH}_3\text{O})_2\text{Zn} + \text{H}_2$; das Zinkmethylat dissoziiert darauf wie folgt:



d. h. es entsteht hierbei im Gegensatze zu dem Versuche mit freiem Methylalkohol auf je zwei Mol. Methylen nur ein Mol. Wasser. Es ist deshalb anzunehmen, dass das bei Jahn's Versuchen überschüssig vorhandene Methylen sich theilweise condensirt und theilweise in Kohle und Wasserstoff gespalten hat. Ich habe wiederholt constatirt, z. B. beim Methylbromid, beim Iso- und Tertiär-Amylchlorid und -Amylalkohol, beim Trimethyläthylen u. s. w., dass in Fällen, wo eine Methylenabspaltung ohne Gegenwart anderer angreifbarer Körper eintritt, das Methylen grösstentheils in Wasserstoff und Kohlenstoff zerfällt, aber keineswegs sich zu Aethylen polymerisirt.

Herr Beathy hat z. B. auch gefunden, dass Natriummethylat beim Erhitzen auf 350° neben viel Kohle, Carbonat,

⁶⁵⁾ Monatsh. f. Chemie **1**, 378.

Wasserstoff, Methan einen Rückstand giebt, der sich leicht an der Luft entzündet und mit Wasser übergossen neben Acetylen auch andere Gase liefert; er wird hierüber Weiteres in seiner Dissertation mittheilen.

Nach den Versuchen von Maquenne⁶⁶⁾ giebt Methylalkohol bei der stillen elektrischen Entladung oder beim Durchleiten durch Porzellanröhren, die bis zur Rothgluth erhitzt waren, 19—31,7 pC. Kohlenoxyd (nebst wenig Kohlendioxyd), 1—9,4 pC. Aethylen und Acetylen, 18—51 pC. Methan und 20—54,7 pC. Wasserstoff.

2) 15 g Methylalkohol wurden angewandt; die Verbrennungsröhre enthielt 27 g Bimsstein und 47 g Phosphorpentoxyd und die Temperatur wechselte zwischen 400—440°. Es bildeten sich nur 2,1 Lt. Gas und die Analyse der letzten 100 ccm ergab: $H_2 = 11,6$ pC., $CH_4 = 85,5$ pC. Olefinbromide hatten sich nicht gebildet und das Verbrennungsrohr enthielt massenhaft Kohle, was wohl auf eine Dissociation des primär gebildeten Formaldehyds zurückzuführen ist⁶⁷⁾.

3) 11,5 g Methylalkohol wurden angewandt; die Verbrennungsröhre war mit 100 g Chlorzink und 40 g Bimsstein gefüllt und die Temperatur während des Versuches, welcher 55 Minuten dauerte, wechselte zwischen 400° und 420°. Es trat keine Verkohlung ein und das Chlorzink blieb scheinbar unverändert. Die Reactionsproducte befanden sich ausschliesslich im Gasometer; im Ganzen wurden 15,2 Lt. Gas gesammelt, wovon ein Theil der letzten 11 Lt. Folgendes bei der Analyse ergab: $CO = 14$ pC., $H_2 = 79$ pC., das übrig bleibende Gas (7 pC.) verhält sich wie Sumpfgas, wurde aber nicht analysirt. Dieser Versuch zeigt, dass viel mehr Wasserstoff und weniger Kohlenoxyd als beim ersten Versuche entsteht, was wohl auf eine Condensation des intermediär sich bildenden Formaldehyds zurückzuführen ist. Die Gegenwart von Hexamethylbenzol,

⁶⁶⁾ Bull. Soc. chim. **40**, 60.

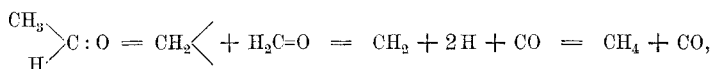
⁶⁷⁾ Vergl. Harries, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 636.

welches z. B. von Le Bel und Greene⁶⁸⁾ bei einem ähnlichen Versuche beobachtet wurde, konnte in diesem Falle nicht nachgewiesen werden.

Versuche in der Aethylreihe.

1) 19,5 ccm Acetaldehyd wurden angewandt; die Verbrennungsröhre war mit Bimsstein gefüllt und die Temperatur während des Versuches, welcher zwei Stunden dauerte, wechselte zwischen 590° und 600°. Es wurden Spuren von Acetaldehyd bzw. Crotonaldehyd in den Condensationsgefäßen gefunden; die Bromröhren enthielten nur 0,5 ccm öliges Bromür. Im Ganzen hatten sich 13,2 Lt. Gas gebildet, wovon ein Theil der letzten 10 Lt. Folgendes bei der Analyse ergab: CO = 47,5 pC.; H₂ = 2,42 pC.; CH₄ = 50,08 pC.

Acetaldehyd ist ein sehr beständiger Körper, welcher bei 600° nur bei langsamem Durchleiten völlig in gleiche Moleküle Kohlenoxyd und Sumpfgas, nebst Spuren von Wasserstoff dissociirt. Dass diese Zersetzung *nicht direct*, sondern durch eine intermediäre Bildung von Methylen und Formaldehyd⁶⁹⁾,

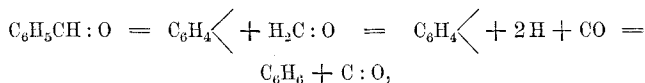


zu erklären ist, beweisen die Versuche mit Aceton (siehe unten).

2) 20 g absoluter Aether wurden angewandt; das Verbrennungsrohr war mit Bimsstein gefüllt und die Temperatur während des Versuches, welcher 2¹/₄ Stunden dauerte, wechselte zwischen 590° und 610°. Die Gegenwart von geringen Mengen

⁶⁸⁾ Amer. chem. Journ. **2**, 22.

⁶⁹⁾ Benzaldehyd zerfällt bekanntlich (es wurde dies beim Durchleiten des Aldehyds durch Röhren, die mit Aetzkalk gefüllt und auf 600° erhitzt waren, speciell constatirt) in CO und C₆H₆; diese Zersetzung findet wohl ganz ähnlich in drei Phasen,



statt.

Acetaldehyd und Crotonaldehyd resp. Aldehydharz in den Condensationsgefäßen bzw. in den Natronlauge enthaltenden Röhren wurde festgestellt.

Es wurden aus den Bromröhren 17,8 g reines Aethylenbromid (17,5 pC. der theoretisch möglichen Menge), welches zwischen 129° und 131° siedete und beim Einstellen in Eiswasser sofort erstarrte, gewonnen. Im Ganzen wurden 13,5 Lt. Gas erhalten und die Analyse eines Theiles der letzten 11 Lt. ergab:

CO = 30,5 pC.; H₂ = 16,7 pC.; CH₄ = 36,56 pC.; C₂H₆ = 16,24 pC.

3) Es tritt beim Destilliren von Aether durch Röhren, die mit Bimsstein gefüllt und auf 440—460° erhitzt sind, keine merkliche Zersetzung desselben ein. Eine geringe Zersetzung findet aber schon bei 525—530° statt, sie wird jedoch erst bedeutend wenn die Temperatur 550° erreicht, dann bildet sich, wie schon Liebig fand, viel Acetaldehyd. Wenn sich nun bei dieser Temperatur der Aldehyd nicht wie beim Versuch 1) zersetzt, so müsste man aus Aether bei 550° neben Acetaldehyd und Wasserstoff (nach I) nur Aethylen und Aethan (nach II und III) erhalten.

Der folgende Versuch beweist nun, dass im Vergleich mit dem Versuch 2) die Menge auftretenden Sumpfgases und Kohlenoxyds (*nur* durch Dissociation von Acetaldehyd gebildet) viel geringer wird, während Aethan als gasförmiges Hauptproduct auftritt. Es wurden 40 g absoluter Aether während einer halben Stunde durch ein Rohr destillirt, welches mit Bimsstein gefüllt und auf 515—530° erhitzt war; der Aether ging grösstentheils unverändert durch, doch wurden im Azotometer 1900 ccm Gas aufgefangen und die Analyse der letzten 100 ccm ergab:

CO = 14,4 pC.; H₂ = 14,0 pC.; CH₄ = 25 pC.; C₂H₆ = 46,6 pC.

4) 70 g absoluter Aether wurden angewandt; das Verbrennungsrohr enthielt 240 g Zinkstaub und 20 g Bimsstein und die Temperatur während des Versuches, Dauer 1¹/₂ Stunden, wechselte zwischen 480° und 520°. Es wurden 50,7 g Destillat in den Condensationsgefäßen erhalten — meistens unveränderter

Aether, dem aber zweifellos eine geringe Menge Acet- und Crotonaldehyd beigemischt war. In den Bromröhren befanden sich 16,2 g Aethylenbromid vom Siedep. $129\text{--}132^{\circ}$, die sofort beim Einstellen in Eiswasser erstarrten. Die Gesamtgasmenge betrug 10,7 Lt. und die Analyse eines Theiles der letzten 7,5 Lt. ergab:

CO = 6,8 pC.; H₂ = 64,0 pC.; CH₄ = 14,7 pC.; C₂H₆ = 14,5 pC.

5) Es wurden 22,5 g absoluter Aether angewandt; das Rohr war mit Bimsstein und Phosphorpentoxyd gefüllt. Die Temperatur während des Versuches (25 Minuten) wechselte zwischen 325° und 350° ; es trat eine geringe Verkohlung ein und in den Condensationsgefäßen befanden sich 16 g unveränderter Aether, folglich hatten sich höchstens 6,5 g Aether bei dem Versuche zersetzt. Es wurden nur 525 ccm Gase (verdrängte Luft) im Azotometer aufgefangen und die Brom enthaltenden Röhren lieferten 21,9 g reines Aethylenbromid (berechnet 33 g bei der Annahme, dass sich 6,5 g Aether zersetzt haben).

Dieser Versuch beweist endgültig, dass Aether in zwei Mol.



und Wasser dissociirt; da Wasser und Aethylen bei Temperaturen zwischen 350° und 650° nicht auf einander einwirken (siehe vorangehende Abhandlung), so folgt ferner bei Berücksichtigung obiger Versuche (2 und 3), dass die Aethylen-Moleküle *zunächst* aus Aethylen bestehen, welche bei diesem Versuche, da Phosphorpentoxyd eine grössere Verwandtschaft für Wasser besitzt, gezwungen sind, fast gänzlich durch intramolekulare Umlagerung in Aethylen überzugehen.

6) 30 g absoluter Alkohol wurden angewandt; das Brennrohr war mit Bimsstein gefüllt und die Temperatur während des Versuches, welcher drei Stunden dauerte, wechselte zwischen 590° und 640° .

Die Condensationsgefäße enthielten 7 ccm Oel, das stark nach Acet- und Crotonaldehyd roch; hiervon siedeten 4,75 ccm

zwischen 63° und 86° (meistens unveränderter Alkohol) und 1,5 ccm zwischen 98° und 100° (grösstentheils Wasser). Es wurden 13,3 g reines Aethylenbromid (12,6 pC.) und 29,4 Lt. Gase gewonnen; die Analyse eines Theiles der letzten 26 Lt. Gase ergab:

$$\text{CO} = 28,9 \text{ pC.}; \text{H}_2 = 35,5 \text{ pC.};$$

$$\text{C}_2\text{H}_4 \text{ (absolut rein und frei von } \text{C}_2\text{H}_6) = 35,6 \text{ pC.}$$

7) 60,3 g absoluter Alkohol wurden angewandt; das Rohr enthielt 186 g Zinkstaub und 20 g Bimsstein; die Temperatur bei dem zweistündigen Versuche wechselte zwischen 290° und 335° .

Das Destillat, welches viel unveränderten Alkohol enthielt, aber stark nach Acet- und Crotonaldehyd roch, ging durch einen Unfall verloren. Es wurden 62,7 g rohe Olefinbromide erhalten, woraus 51 g reines Aethylenbromür und 0,5 g Divinyltetrabromid vom Schmelzp. $114\text{--}116^{\circ}$ gewonnen wurden.

Die Gesamtgasmenge betrug 27 Lt. und erwies sich als fast reiner Wasserstoff:

$$\text{CO} = 0,4 \text{ pC.}; \text{H}_2 = 95,8 \text{ pC.};$$

das zurückbleibende (3,8 pC.) Gas verhält sich wie Sumpfgas, wurde aber nicht analysirt.

8) 75 g absoluter Alkohol wurden über nicht vorher im Wasserstoffstrome erhitztem Zinkstaub und Bimsstein destillirt, indem die Temperatur etwas höher — zwischen 340° und 360° — als beim vorangehenden Versuchs (7) gehalten wurde. Der Versuch dauerte zwei Stunden und die Gesamtgasmenge (nicht analysirt) betrug 28 Lt. Die Condensationsgefässe enthielten 30,2 g Destillat — ein Gemisch von Acet- und Crotonaldehyd neben viel unverändertem Alkohol, das sich scharf trennen liess. Es siedete zwischen 64° und 80° und bei Zusatz von viel Wasser schied sich eine geringe Menge eines Oeles ab, welches annähernd bei 100° (1 ccm) siedete und sich wie Crotonaldehyd verhielt. Ich vermuthe, dass ein Theil des Acetaldehyds als Condensationsproduct mit dem Zinkstaub in der Röhre vorhanden ist. Die Aldehydmenge konnte übrigens in

der Amylreihe (siehe unten) bei einem ganz entsprechenden Versuche mit *i*-Amylalkohol festgestellt werden.

Es wurden 101 g rohe Olefinbromide und hieraus durch Fractioniren bei vermindertem Druck 91 g reines Aethylenbromid und 0,75 g Divinyltetrabromid, Schmelzp. 112—114°, gewonnen.

Das Verhalten des Alkohols bzw. Aethers beim Leiten durch heisse Röhren ist schon wiederholt, zuerst von Saussure, untersucht worden. Der Acetaldehyd wurde sogar zuerst von Liebig⁷⁰⁾ auf diese Weise in grösserer Menge aus Aethyläther dargestellt; nebenbei entstehen auch gasförmige Producte, die er, ohne Analyse, als ein Gemisch von Aethylen und Sumpfgas betrachtete. Nach Jahn⁷¹⁾ entsteht beim Leiten von Aether über Zinkstaub neben kleinen Mengen Kohlenoxyd und Methan hauptsächlich Wasserstoff und Aethylen; dasselbe gilt nach ihm bei Anwendung von Aethylalkohol bei verhältnissmässig niedrigen Temperaturen⁷²⁾, während bei sehr hoher Temperatur (Dunkelrothgluth) aus Alkohol und Zinkstaub von ihm ein Gasgemisch von Methan, 31,6 pC.; von Kohlenoxyd, 25,7 pC.; und von Wasserstoff, 42,7 pC. (d. h. ohne Aethylen?) erhalten wurde. Es geht nun aus obigen Versuchen 4), 7) und 8) hervor, dass Jahn bei seinen Versuchen mit Alkohol und Aether die Bildung von Acetaldehyd einfach übersehen hat.

Maquenne⁷³⁾ erhielt aus Aethylalkohol sowohl bei der stillen elektrischen Entladung als auch beim Leiten der Dämpfe durch Porzellanröhren (*rouge sombre et rouge vif*) ein Gasgemisch von Kohlensäure, 0,5—2,2 pC.; von Kohlenoxyd, 11,0 bis 26,4 pC.; von Aethylen und Acetylen, 1,10—23,5 pC.; von Wasserstoff, 42,0—65,0 pC.; und von Aethan (d. h. kein Methan!), 13,7—31,2 pC.

⁷⁰⁾ Diese Annalen **14**, 134; vergl. Reiset und Millon, *Ann. chim. phys.* (3) **8**, 290; vergl. Klobukow, *Journ. f. prakt. Chem.* (2) **34**, 126.

⁷¹⁾ *Monatsh. f. Chem.* **1**, 675.

⁷²⁾ *Monatsh. f. Chem.* **1**, 388.

⁷³⁾ *Bull. soc. chim.* **40**, 60.

Die oben mitgetheilten Versuche 1) bis 8) beweisen nun Folgendes: Der Dissociationspunkt des Aethylalkohols liegt bei 600° , während der des Aethyläthers etwas niedriger, bei 550° , liegt. Hierbei tritt Dissociation in ein resp. zwei Mol. Aethyliden und ein Mol. Wasser ein. Das Aethyliden geht dann zum Theil nach II in Aethylen über — natürlich in weit grösserer Menge bei Anwendung von Aether. Das Aethyliden zersetzt das vorhandene Wasser unter Bildung von Wasserstoff und Acetaldehyd, welch letzteres seinerseits (Versuch 1) bei 600° fast glatt in Kohlenoxyd und Sumpfgas zerfällt. Man erhält deshalb aus Alkohol bei 610 — 630° neben Aethylen fast gleiche Moleküle Kohlenoxyd, Wasserstoff und Sumpfgas (völlig frei von Aethan, siehe Versuch 6).

Beim Aethyläther sind die Resultate hiervon bedeutend verschieden, da für ein Mol. Wasser zwei Mol. Aethyliden freiwerden; so lange genügend Sauerstoff, d. h. im Wasser, zur Bildung von Acetaldehyd und Wasserstoff (I) aus Aethyliden vorhanden ist, tritt diese Reaction *vorzugsweise* ein und das Aethyliden wird nicht im Geringsten durch vorhandenen nascenten Wasserstoff zu Aethan reducirt. Bei Anwendung von Alkohol ist dies nun wirklich der Fall, beim Aether dagegen nicht; man erhält deshalb bei der Zersetzung des Aethyläthers Acetaldehyd oder seine Zersetzungsproducte: Sumpfgas und Kohlenoxyd, viel Aethylen und Wasserstoff und Aethan. Die Menge auftretenden Kohlenoxyds und Methans muss natürlich um so geringer sein, je weniger Acetaldehyd zersetzt wird, was ganz deutlich aus den Versuchen 4) und 5) hervorgeht.

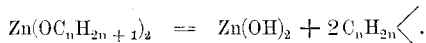
Was die Einwirkung von Alkohol und Aether auf Zinkstaub anbetrifft, so ergibt sich, dass im Falle des Aethers der Zinkstaub keine besondere Einwirkung ausübt; man erhält genau dieselben Resultate wie beim Leiten des Aethers durch leere oder mit Bimsstein gefüllte Röhren. Die Versuche 4), 7) und 8) (man vergl. auch namentlich den Versuch mit *i*-Amylalkohol) zeigen, dass Jahn die Bildung von Acetaldehyd einfach übersehen hat. Jahn hat übrigens bei entsprechenden Ver-

suchen mit den höheren Alkoholen nur eine ganz geringe Menge des Olefins im Vergleich mit derjenigen des Wasserstoffs erhalten; er versucht deshalb diese Thatsache durch eine Polymerisation der Olefine⁷⁴⁾ zu erklären, die aber einfach ihren Grund in einer Aldehydbildung hat.

Beim Leiten eines Alkohols über erhitzten Zinkstaub findet übrigens zunächst zweifellos unter Entwicklung von Wasserstoff Bildung eines Zinkalkoholates,



statt; das Zinkalkoholat dissociirt darauf in ganz ähnlicher Weise wie oben für die Natriumalkoholate bewiesen ist, in zwei Mol. eines Alkylidens und ein Mol. Zinkhydroxyd,



Da das Zinkhydroxyd leicht Wasser verliert, so zersetzt das eine Mol. Alkyliden das vorhandene Wasser nach I unter Bildung eines Aldehydes und Wasserstoff, während das andere Alkyliden dann gezwungen ist, entweder nach III Wasserstoff aufzunehmen oder durch Umlagerung nach II in ein Olefin überzugehen.

Für die Richtigkeit dieser Auffassung sprechen namentlich auch die Versuche Dennstedt's⁷⁵⁾, welcher nachgewiesen hat, dass beim Leiten von Alkoholen über Zinkstaub (bei Temperaturen zwischen 250° und 300°) *bei gleichzeitiger Gegenwart* von Pyrrol, Benzol, Phenol, Anilin, Pyridin resp. Piperidin sich alkylirte Derivate dieser Stoffe bilden — eine Thatsache, die bei Berücksichtigung der im ersten Abschnitte gegebenen synthetischen Versuche mit Natriumalkoholaten selbstverständlich wird. Dennstedt hat übrigens schon in der citirten Abhandlung darauf hingewiesen, dass sich beim Ueberleiten von Alkoholen allein über Zinkstaub (zwischen 250° und 350°) neben Olefinen und Wasserstoff auch Aldehyde und Ketone bilden.

⁷⁴⁾ Monatsh. f. Chem. **1**, 402.

⁷⁵⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 2562.

Versuche in der Propylreihe.

1) 13,8 g Propionaldehyd (Siedep. $49-51^{\circ}$, spec. Gew. 0,804 bei 21°) wurden angewandt; das Rohr war mit Bimsstein gefüllt und während des Versuches, welcher $2\frac{1}{4}$ Stunden dauerte, auf $580-600^{\circ}$ erhitzt.

Die Gegenwart von geringen Mengen Acet- und Crotonaldehyd in den Condensationsgefäßen wurde festgestellt. Es wurden 11,7 g reines Aethylenbromid (26,2 pC.) erhalten; die gesammte Gasmenge betrug 10 Lt. und die Analyse eines Theiles der letzten 6 Lt. ergab:

CO = 48,55 pC.; H_2 = 17,85 pC.; CH_4 = 16,6 pC.; C_2H_6 = 17,0 pC.

Dieser Versuch erklärt sich durch eine stufenweise Abspaltung von Methylen (nach Vb), sowie auch durch eine Dissoziation (nach Va) in Aethyliden und Formaldehyd (bezw. H_2 und CO). Das Methylen und theilweise auch das Aethyliden werden durch den aus Formaldehyd freiwerdenden Wasserstoff (nach III) in Methan oder Aethan übergeführt, während ein anderer Theil des Aethylidens nach II in Aethylen übergeht.

2) Angewandt wurden 30 g Aceton, Siedep. $56,5-57,5^{\circ}$, aus der Bisulfitverbindung dargestellt, das Rohr war mit Bimsstein gefüllt und während des Versuches, Dauer eine Stunde 20 Minuten, auf $530-580^{\circ}$ erhitzt. Es wurden im Ganzen 11,7 g (= 14,5 ccm) Destillat in den Condensationsgefäßen gefunden, wovon 11,5 ccm zwischen 56° und 65° (meistens unverändertes Aceton) und 2,5 ccm zwischen 65° und 110° siedeten. Diese Fraction roch stark nach Crotonaldehyd, auch wurde die Gegenwart von Acetaldehyd in dem ganz niedrig siedenden Antheil sowie auch in den Natronlauge enthaltenden Röhren sehr wahrscheinlich gemacht. Es wurden 5,4 g reines Aethylenbromid und 14 Lt. Gase gewonnen; die Analyse eines Theiles der letzten 10 Lt. ergab:

CO = 38,15 pC.; H_2 = 8,6 pC.;

CH_4 (absolut rein und frei von C_2H_6) = 53,25 pC.

Dieser Versuch beweist, dass Aceton in drei Stufen, wie oben angegeben, dissociirt, und dass überhaupt keine directe Dissociation in Kohlenoxyd und Aethan eintritt.

3) 70,8 g n-Propylalkohol, Siedep. $96,5-97^{\circ}$, wurden angewandt; das Rohr war mit Bimsstein gefüllt und während des Versuches, Dauer $1\frac{3}{4}$ Stunden, auf $595-620^{\circ}$ erhitzt. Es wurden 47 g Destillat in den Condensationsgefäßen gefunden, woraus nach dreimaligem Fractioniren 4,25 ccm eines Aldehydes vom Siedep. $40-52^{\circ}$ gewonnen wurden; derselbe ist als Propionaldehyd anzusehen, da er bei der Behandlung mit einigen Tropfen Schwefelsäure in 2 ccm p-Propionaldehyd vom Siedepunkt $57-59^{\circ}$ unter 15 mm Druck übergeführt werden konnte. Die höher siedenden Fractionen enthielten Wasser und unveränderten Alkohol, woraus nach dem Trocknen mit festem Kaliumcarbonat 31,4 ccm Propylalkohol vom Siedep. $94-97^{\circ}$ zurückgewonnen wurden; also hatten sich etwa 40 g Propylalkohol bei dem Versuche zersetzt. Die Bildung von Acetaldehyd bei dem Versuche ist sehr wahrscheinlich, da die mit Natronlauge gefüllten Röhren sich sofort trübten und im Laufe des Versuches sich etwa 2 ccm gelbes Oel abschieden, welches allmählich beim Stehen gänzlich in Aldehydharz übergang.

Die Bromröhren gaben 36 g rohe Olefinbromide, woraus nach dem Fractioniren bei vermindertem Druck u. s. w. 20,5 g Oel vom Siedep. $130-135^{\circ}$ und 12,35 g Oel vom Siedepunkt $135-141^{\circ}$ gewonnen wurden — also offenbar ein Gemisch von Aethylen- und Propylenbromid. Die totale Gasmenge betrug 18,9 Lt. und die Analyse eines Theiles der letzten 14 Lt. ergab:
 $\text{CO} = 22,45 \text{ pC.}; \text{H}_2 = 41,22 \text{ pC.}; \text{CH}_4 = 26,88 \text{ pC.}; \text{C}_2\text{H}_6 = 9,45 \text{ pC.}$

4) Angewandt wurden 40 g i-Propylalkohol, über Natrium destillirt, Siedep. $81,5-82^{\circ}$, spec. Gew. 0,791 bei 14° (Westphal), das Rohr war mit Bimsstein gefüllt und während des Versuches, welcher eine Stunde dauerte, auf $615-620^{\circ}$ erhitzt. Die Condensationsgefäße enthielten 20,8 g Destillat, welches sich nach dreimaliger Destillation als ein Gemisch von Aceton, Wasser und i-Propylalkohol erwies. Es wurden 8,8 ccm Oel

vom Siedep. 53—60° erhalten; dasselbe gab bei der Behandlung mit freiem Hydroxylamin 6,1 g reines Acetoxim vom Schmelzp. 59—60°. Die Natronlauge enthaltenden Röhren gaben beim Stehen einen Niederschlag von Aldehydharz.

Es wurden 51,2 g rohe Olefinbromide erhalten, woraus nach dem Fractioniren bei vermindertem Druck u. s. w. neben 0,15 g Divinyltetrabromid 37 g Oel vom Siedep. 135—140° (meistens 137—139°) und 7 g Oel vom Siedep. 140—146° gewonnen wurden; hieraus ist zu schliessen, dass vorwiegend Propylenbromid vorlag, dem aber eine kleine Menge von Aethylen- (vergl. Versuch 2) und wohl auch Butylenbromid⁷⁶⁾ beigemischt war. Die Gesamtgasmenge betrug 9 Lt. und die Analyse eines Theiles der letzten 6 Lt. ergab:

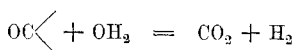
CO = 8,0 pC.; H₂ = 60,7 pC.; CH₄ (*absolut rein*) = 31,3 pC.

Es bildet sich bei diesem Versuche auch Kohlensäure; um die Menge derselben zu bestimmen, wurden die gasförmigen Producte aus der auf 600° erhitzten und mit Bimsstein gefüllten Verbrennungsröhre zunächst durch zwei gut gekühlte Condensationsgefäße geleitet und dann direct in einem mit Wasser gefüllten Azotometer gesammelt und die ersten 2 Lt. der Gase verworfen; die Menge Kohlensäure in den nächsten 100 ccm wurde dann zu 1,1 pC. gefunden.

Dieser Versuch erklärt sich durch eine Dissociation des *i*-Propylalkohols in Wasser und β -Propyliden, woraus dann durch I Aceton und Wasserstoff gebildet werden; ein Theil des Propylidens geht aber auch nach II in Propylen über. Das Aceton wird zum Theil als solches erhalten, zersetzt sich aber auch, wie schon beim Versuche 2 auseinandergesetzt ist; das hierbei zunächst im Ueberschuss vorhandene Methylen methylylirt

⁷⁶⁾ Das Butylen entsteht wohl aus Propylen durch Methylylirung; Hr. Flynn, der unter meiner Leitung mit der trocknen Destillation von isobuttersaurem Kalk beschäftigt ist, hat z. B. zweifellos festgestellt, dass hierbei ziemlich viel Butylene gebildet werden — eine Thatsache, die ebenfalls in ähnlicher Weise zu erklären ist.

einen Theil des Propylens (und wohl auch des Acetons). Das Kohlenoxyd zersetzt einen Theil des vorhandenen Wassers nach



(vergl. Dissociation der Ameisensäure), wodurch die Bildung von Kohlensäure verständlich wird.

Versuche in der Butylreihe.

1) 38 g acetonfreier i-Butylaldehyd, nach der Methode von Fossek⁷⁷⁾ dargestellt, wurden angewandt; das Rohr war mit Bimsstein gefüllt und während des Versuches, Dauer 1½ Stunde, auf 580—590° erhitzt. Das Condensationsgefäß enthielt 0,3 ccm Wasser und 0,7 ccm eines gelben wie Crotonaldehyd riechenden Oeles, während die Natronlauge enthaltenden Röhren sich sofort trübten und allmählich Aldehydharz abschieden. Es wurden 68 g rohe Olefinbromide gewonnen, woraus nach dem Fractioniren bei vermindertem Druck u. s. w. neben 0,25 g Divinyltetrabromid 28,7 g Oel vom Siedep. 133° bis 137° und 26,9 g Oel vom Siedep. 137—140° erhalten wurden — also offenbar ein Gemisch von Aethylen- und Propylenbromid. Die Gesamtgasmenge betrug 26 Lt. und die Analyse eines Theiles der letzten 22 Lt. ergab:

CO = 47,8 pC.; H₂ = 23,5 pC.; CH₄ = 16,9 pC.; C₂H₆ = 11,8 pC.

Dieser Versuch ist schon ausführlich in der Einleitung discutirt worden.

2) 65,6 g i-Butylalkohol, Siedep. 107—108°, wurden angewandt; das Rohr war mit Bimsstein gefüllt und während des Versuches, welcher 1¼ Stunde dauerte, auf 600—610° erhitzt. Die Gegenwart von Acetaldehyd zeigte sich durch die Bildung von Aldehydharz in der Natronlauge.

Es wurden 35,8 g Destillat in den Condensationsgefäßen erhalten, welches nach viermaliger Destillation und Trocknen der Fractionen mit Chlorcalcium oder festem Kaliumcarbonat

⁷⁷⁾ Monatsh. f. Chem. **4**, 661.

als ein Gemisch von Propionaldehyd, *i*-Butylaldehyd, Wasser und unverändertem *i*-Butylalkohol (21,75 g zurückgewonnen) erkannt wurde.

Das Aldehydgemisch, 5,2 ccm vom Siedep. 56—65°, wurde mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure versetzt und so glatt in die entsprechenden Paraderivate, Siedep. 70—82° unter 15 mm Druck übergeführt; die zuletzt übergehenden Tropfen erstarrten und zeigten sich als identisch mit *p*-Isobutylaldehyd (Nadeln, Schmelzp. 65°), während der niedrig siedende Antheil flüssig blieb und sich wie *p*-Propionaldehyd verhielt; eine scharfe Trennung dieser Producte war aber unmöglich.

Die Bromröhren enthielten 59,2 g rohe Olefinbromide, woraus nach dem Fractioniren bei vermindertem Druck u. s. w. neben 0,1 g Divinyltetrabromid und 3 g Tribrombutane (Siedepunkt 100—115° unter 15 mm Druck) 24,5 g Oel vom Siedepunkt 136—142° und 24,92 g Oel vom Siedep. 142—150° gewonnen wurden — offenbar ein Gemisch von Aethylen-, Propylen- und Butylenbromüren, bestätigt durch einen speciellen Versuch (siehe unten). Die totale Gasmenge betrug 16,7 Lt. und die Analyse eines Theiles der letzten 13 Lt. ergab:

$\text{CO} = 25,0 \text{ pC.}$; $\text{H}_2 = 40,6 \text{ pC.}$; $\text{CH}_4 = 25,8 \text{ pC.}$; $\text{C}_2\text{H}_6 = 8,6 \text{ pC.}$

Kohlensäure hatte sich bei diesem Versuche, der wohl mit Rücksicht auf den vorangehenden Versuch mit *i*-Butylaldehyd ohne Weiteres verständlich sein wird, höchstens nur in Spuren gebildet.

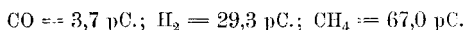
Ein specieller Versuch wurde, wie in der Einleitung beschrieben, angestellt, um die Natur der gebildeten Olefine festzustellen: es wurden 65,9 g *i*-Butylalkohol angewandt; die Temperatur war 620° und die Dauer des Versuches drei Stunden. Es bildeten sich 32 Lt. Gas und 35,8 g Olefinbromüre; letztere bestanden vorwiegend aus Aethylenbromür, denn hiervon siedeten 22,4 g zwischen 129° und 133°, die beim Einstellen in ein Gefriergemisch zum grossen Theil erstarrten. Der übrige

Theil siedete: 4 g zwischen 133° und 135° und 4,8 g zwischen 135° und 140°, bestand somit zum Theil aus Propylenbromür.

Aus den Röhren mit concentrirter Schwefelsäure schieden sich nach 20stündigem Stehen 11 ccm polymere Butylene ab und aus der Lösung wurden beim Aufarbeiten nur 0,5 ccm i-Propylalkohol gewonnen. Die Condensationsgefässe enthielten 17 ccm Destillat, wovon 5 ccm aus Wasser und das Uebrige aus wenig i-Butylaldehyd und 6,5 ccm i-Butylalkohol bestand.

3) 30 g tertiärer Butylalkohol in Krystallen wurden angewandt; das Rohr war mit Bimsstein gefüllt und die Temperatur 500°. Nachdem die Luft verdrängt wurde bildete sich keine Spur eines Gases, die gebildeten Producte befanden sich ausschliesslich in dem ersten und zweiten Condensationsgefäss. Es hatten sich 6,5 ccm Wasser (berechnet 6,6 g) gebildet; beim Eingiessen des condensirten Butylens in 80 ccm Jodwasserstoffsäure (1,96) trat ein geringer Verlust ein, aber dennoch wurden 59 g Jodbutyl vom Siedep. 97—99° (berechnet 74 g) gewonnen; dasselbe zersetzte sich vollständig nach halbstündigem Kochen mit zwei Vol. Wasser (siehe vorangehende Abhandlung) und bestand somit ausschliesslich aus tertiärem Butyljodid.

4) 31,5 g tertiärer Butylalkohol wurden angewandt; das Rohr war mit Bimsstein gefüllt und die Temperatur während des Versuches, welcher 25 Minuten dauerte, war 600°. Es trat Verkohlung ein, und im Ganzen wurde nur 1 Lt. Gas gesammelt; die Analyse der letzten 100 ccm ergab:



Die Condensationsgefässe enthielten nur 6 ccm Wasser und eine geringe Menge eines gelben Oeles; das i-Butylen wurde durch die geringe Menge der gebildeten Gase gänzlich in die Bromröhren übergeführt, woraus 82 g rohe Olefinbromide gewonnen wurden. Hieraus wurde beim Fractioniren unter vermindertem Druck u. s. w. neben einer geringen Menge tertiären Butylbromürs (Siedep. 72°) und 13,9 g Tribrombutane (Siede-

punkt 105—110° unter 20 mm Druck) 49,4 g Oel vom Siedepunkt 146—150° gewonnen — d. h. fast reines i-Butylenbromür.

5) Die Versuche 3) und 4) zeigen, dass tertiärer Butylalkohol schon bei 500° gänzlich in i-Butylen und Wasser zerfällt und dass diese Componenten sich beim Abkühlen nicht im Geringsten wieder vereinigen; bei Temperaturen von 600° an aber dissociirt das i-Butylen in Propylen und Methylen, das Methylen geht unter Verkohlung theilweise in Methan über, vereinigt sich aber auch zum Theil mit dem vorhandenen Wasser zu Methylalkohol, woraus sich dann, wie oben gezeigt, Kohlenoxyd und Wasserstoff bilden [man vergleiche das Verhalten des tertiären Amylalkohols gegen Hitze (unten) und gegen Kalikalk (zweiter Abschnitt)].

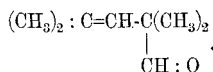
5) 30 g i-Butylalkohol wurden angewandt; das Rohr enthielt 44 g Phosphorperoxyd und 29 g Bimsstein und die Temperatur während des Versuches, welcher eine halbe Stunde dauerte, wechselte zwischen 430° und 480°.

Die totale Gasmenge betrug 920 ccm (= verdrängte Luft). Es hatten sich am Ende der vertical gestellten Kühlschlange 29 ccm Butylengemisch gesammelt, wozu nun langsam 75 ccm Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. 1,96) zugesetzt wurden. Das Gemisch wurde nach einstündigem Stehen unter Umschütteln in zugeschmolzenen Röhren 72 Stunden aufbewahrt. Es wurden 42,5 g oder 28 ccm eines Butylenjodürgemisches vom Siedepunkt 98—112° erhalten, welches nach halbstündigem Erwärmen mit 57 ccm Wasser auf dem kochenden Wasserbade unter Rückfluss bis auf 8,3 ccm verschwand. Das von Wasser nicht angegriffene Jodür siedete nun (7 ccm) zwischen 116° und 118° und bestand somit aus secundärem Jodbutyl. Hiernach enthielt das obige Butylengemisch etwa 72 pC. i-Butylen und 28 pC. β - und α -Butylen.

Dieser Versuch ist schon in der vorangehenden Abhandlung ausführlich discutirt worden.

6) *Andere Versuche.* Es wurde gefunden, dass sich beim Destilliren von i-Butylalkohol durch Röhren, die mit Bimsstein

und geschmolzenem Chlorzink gefüllt und auf 320—450° erhitzt waren, neben i-Butylen und gasförmigen Stoffen (meistens Wasserstoff, bis zu 80 pC., und wenig Kohlenoxyd und Sumpfgas) sehr viel i-Butylaldehyd bildet. So gaben z. B. 45 g i-Butylalkohol bei 450° 7 ccm dieses Aldehyds und 62 g i-Butylalkohol bei 320° 12 ccm i-Butylaldehyd neben 6,5 ccm Oel vom Siedep. 140—160°, wohl das entsprechende Acroleinderivat⁷⁸⁾,



Der i-Butylaldehyd wurde durch den Siedep. 64° und durch seine quantitative Ueberführung (nach Fossek⁷⁹⁾) in das schön krystallisirte Polymere identificirt. Bei diesen Versuchen schäumt das Chlorzink ganz gewaltig auf, was leicht zur Verstopfung des Rohres führt, und es tritt gleichzeitig starke Verkohlung ein. Im Grunde genommen wirkt aber hier das Chlorzink einfach als Contactmittel, d. h. es veranlasst eine Dissociation des i-Butylalkohols bei viel niedrigerer Temperatur, als dies sonst eintreten würde. Die Zersetzungsproducte sind aber hier von denen bei Versuch 2) erhaltenen nur insofern verschieden, als der primär aus i-Butylen und Wasser nach I gebildete i-Butylaldehyd in letzterem Falle grösstentheils unzersetzt bleibt.

Die Beobachtung, dass sich Aldehyde neben Olefinen aus Alkoholen bei Gegenwart von heissem Chlorzink bilden, ist übrigens schon früher von Le Bel und Greene⁸⁰⁾ gemacht worden. Diese Forscher fanden ferner, dass i-Butylalkohol hierdurch auch ein Gemisch von i-Butylen und β -Butylen liefert — eine Beobachtung die seitdem wiederholt, z. B. von Wislicenus und Favorsky, bestätigt worden ist. Aus den Angaben der Literatur lässt sich aber nicht feststellen, bei welcher Temperatur diese Umlagerung stattfindet; ich vermute nur aus eigenen Erfahrungen, dass die Temperatur hoch (vielleicht

⁷⁸⁾ Fossek, *Monatsh. f. Chem.* **2**, 618.

⁷⁹⁾ Fossek, *Monatsh. f. Chem.* **4**, 661.

⁸⁰⁾ *Bull. Soc. chim.* **29**, 306.

600—800°) war; denn ich erhielt bei einem Versuche aus 90 g i-Butylalkohol und 100 g Chlorzink nur i-Butylen. Ich verfuhr nach den Angaben von Le Bel und Greene mit dem Unterschiede, dass das Chlorzink in einen Destillirkolben gebracht wurde, welcher in einem auf 400—450° erwärmten Metallbade erhitzt war. Das durch die Kühlschlange condensirte Butylen (etwa 12 ccm) lieferte nach der Behandlung mit Jodwasserstoffsäure (1,96) 15,7 g tertiäres Jodbutyl vom Siedep. 97—100°, welches sich nach halbstündigem Erhitzen mit zwei Vol. Wasser vollkommen zersetzte. Es ist deshalb wünschenswerth, dass man die Bedingungen, unter welchen sich β -Butylen aus i-Butylalkohol und Chlorzink bildet, genauer feststellt; dasselbe gilt für die Ueberführung von i-Butylalkohol in β -Butylen mittelst Schwefelsäure⁸¹⁾.

Hervorzuheben bei dieser Gelegenheit ist die Thatsache, dass tertiärer Butylalkohol (63,5 g) beim Destilliren (65 Minuten) durch Röhren, die mit 100 g Chlorzink und 20 g Bimsstein gefüllt und auf 400° erhitzt waren, folgende Resultate lieferte: 47 ccm durch die Kühlschlange condensirtes Butylen, welches sich durch Ueberführen in das tertiäre Jodbutyl als völlig reines i-Butylen erwies.

Es trat nur spurenweise Verkohlung auf, das Chlorzink schäumte nicht und blieb scheinbar unverändert.

Es bildeten sich im Ganzen 5,4 Lt. Gase, wovon eine Analyse der letzten 100 ccm Folgendes ergab (es waren keine Bromröhren bei dem Versuche angewandt):

Olefine (wohl meistens i-Butylen) = 65 pC., Kohlenoxyd = 2,6 pC., Wasserstoff = 15,7 pC.; der Rest, 16,7 ccm, verhielt sich wie Sumpfgas, wurde aber nicht analysirt. Dieser Versuch zeigt somit, dass man mit tertiärem Butylalkohol und Chlorzink bei 400° fast genau dieselben Resultate erhält, wie bei Anwendung von tertiärem Butylalkohol allein bei 600° (vergl. Versuch 4).

⁸¹⁾ Konowaloff, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **13**, 2395; vergl. Puchot, Ann. chim. phys. (5) **28**, 508 und Lermontoff, diese Annalen **196**, 117.

Versuche in der Amylreihe.

1) Angewandt wurden 25 g i-Valeraldehyd, Siedep. 91° bis 93° (meistens 92°), spec. Gew. 0,803 bei 17° , das Rohr war mit Bimsstein gefüllt und während des Versuches, Dauer $1\frac{1}{2}$ Stunden, auf $525\text{--}575^{\circ}$ (meistens $560\text{--}570^{\circ}$) erhitzt. Das Condensationsgefäß enthielt nur 1,25 ccm eines gelben, nach Crotonaldehyd riechenden Oeles und die mit Natronlauge gefüllten Röhren schieden langsam Aldehydharz ab. Es wurden 25 g Olefinbromüre vom Siedep. $135\text{--}141^{\circ}$ erhalten, welche sich durch einen speciellen Versuch (siehe unten) als ein Gemisch von viel Propylen- nebst Aethylen- und Butylenbromid zeigten.

Die Gesamtgasmenge betrug 13 Lt. und die Analyse eines Theiles der letzten 9 Lt. ergab:

CO = 46,0 pC.; H₂ = 7,4 pC.; CH₄ = 43,0 pC.; C₂H₆ = 3,6 pC.

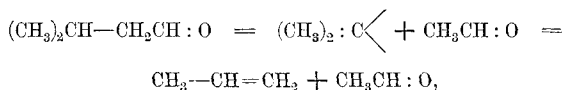
Ein specieller Versuch wurde, wie in der Einleitung beschrieben, angestellt, um die Natur der gebildeten Olefine festzustellen:

Es wurden 44,8 g Valeral angewandt; die Temperatur während des Versuches, welcher drei Stunden dauerte, wechselte zwischen 590° und 620° .

Es bildeten sich unter geringer Verkohlung 24 Lt. Gase und 21,8 g Olefinbromüre; der Siedepunkt der letzteren lag zwischen 133° und 140° und die Hälfte siedete zwischen 133° und 136° , folglich lag ein Gemisch von Aethylen- und Propylenbromür vor.

Es schieden sich aus der Schwefelsäure 6,5 ccm polymere Butylene ab und die Lösungen gaben beim Aufarbeiten 1,25 ccm i-Propylalkohol vom Siedep. $78\text{--}81^{\circ}$.

Dieser Versuch lässt sich durch eine Dissociation des Valerals nach Va und Vb erklären; es scheint aber auch eine directe Dissociation in Acetaldehyd und β -Proylyden resp. Propylen,



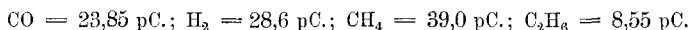
nicht ausgeschlossen.

2) 56,8 g *i*-Amylalkohol (Kahlbaum), frei von Pyridin, Siedep. 129—130°, wurden angewandt; das Rohr war mit Bimsstein gefüllt und während des Versuches, welcher 65 Minuten dauerte, auf 580—620° erhitzt. Es trat keine Verkohlung auf und Kohlensäure war zweifellos, wenn auch nur spurenweise, gebildet worden.

Die Condensationsgefässe enthielten 25,3 g Destillat, worin nach dreimaliger Destillation die Gegenwart von Acetaldehyd, Valeraldehyd, Wasser (2 ccm), *i*-Amylalkohol (11,05 g) und von einem zwischen 85° und 90° bei 12 mm Druck siedenden Oele (3,7 g) nachgewiesen werden konnte. Die Natur dieses hochsiedenden Oeles, welches ganz regelmässig bei diesem Versuche und auch beim Destilliren von *i*-Amylalkohol über Zinkstaub (siehe 3) auftritt, konnte nicht festgestellt werden; es ist aber sicher, dass kein Decylalkohol, Valeron oder α -Isopropyl- β -isobutylacrolein (siehe Abschnitt I) vorlag; ich vermute, dass es aus methylirten Derivaten des Valerons besteht.

Die Bromröhren lieferten 69 g rohe Olefinbromide, woraus beim Fractioniren bei vermindertem Druck u. s. w. neben 0,7 g Divinyltetrabromid und 7,0 g Tribrombutane (Siedep. 100° bis 130° unter 15 mm Druck) 34,1 g Oel vom Siedep. 135° bis 145°, 18 g Oel vom Siedep. 145—160° (meistens 148—150°) und 4,4 g vom Siedep. 160—175° gewonnen wurden. Hieraus ist zu schliessen, dass ein Gemisch von Aethylen-, Propylen- und Butylenbromid vorlag, bewiesen durch einen speciellen Versuch (siehe unten).

Die Gesamtgasmenge betrug 15,9 Lt. und die Analyse eines Theiles der letzten 11 Lt. ergab:



Die Analyse des Divinyltetrabromids ergab:

0,1965 g gaben 0,3967 AgBr (nach Carius).

| | Berechnet für | Gefunden |
|----|---------------|----------|
| | $C_4H_6Br_4$ | |
| Br | 85,56 | 85,90 |

Ein specieller Versuch wurde, wie in der Einleitung beschrieben ist, angestellt, um die Natur der gebildeten Olefine festzustellen; bei diesem Versuche wurden aber nur drei mit Schwefelsäure gefüllte Röhren angewandt und diese in Eiswasser gestellt; dies, sowie auch die Thatsache, dass der Versuch etwas rasch vor sich ging, erklärt die Beobachtung, dass das Propylen und auch ein ganz geringer Theil der Butylene in die Brom enthaltenden Röhren übergegangen sind. Es wurden 100 g *i*-Amylalkohol angewandt; die Temperatur wechselte zwischen 590° und 640° und der Versuch dauerte $2\frac{1}{2}$ Stunden. Es bildeten sich 22 Lt. Gase und 52,7 g Destillat, wovon 10 g aus Wasser bestanden. Die Bromröhren lieferten 47 g rohe Olefinbromide, woraus nach dem Fractioniren bei vermindertem Druck u. s. w. 34,6 g Oel vom Siedep. $133\text{--}140^{\circ}$ (die Hälfte siedete zwischen 133° und 135°) und 6,6 g vom Siedep. 140° bis 150° gewonnen wurden.

Es schieden sich beim Stehen aus der Schwefelsäure 12,5 ccm polymere Butylene ab.

Schliesslich ist vielleicht nicht überflüssig zu erwähnen, dass keine Spur eines Amylens oder von tertiärem Amylalkohol zu beobachten war, was nicht auffallen kann; denn selbst *i*-Amyljodür liefert mit alkoholischem Kali behandelt nur geringe Mengen von Amylen (siehe vorangehende Abhandlung). Die aus *i*-Amylalkohol durch Dissociation gebildeten Theile, Wasser und *i*-Amyliden, reagiren somit ausschliesslich nach I unter Bildung von *i*-Valeral und Wasserstoff aufeinander ein; eine Umlagerung des *i*-Amylidens nach II, welche namentlich auch bei *i*-Butyliden (siehe oben) eintritt, findet hier entweder gar nicht oder nur spurenweise statt; sie tritt aber ein, wenn man bei Anwendung von Zinkstaub einen Theil des Wassers entfernt.

3) 78 g *i*-Amylalkohol wurden angewandt; das Rohr war mit 250 g Zinkstaub und 20 g Bimsstein gefüllt und während des

Versuches, welcher zwei Stunden dauerte, auf 380—420° erhitzt. Die Condensationsgefäße enthielten 40,4 g Destillat, woraus nach dreimaligem Fractioniren 9,2 g Trimethyläthylen vom Siedep. 36—40°, 9,7 g Valeraldehyd vom Siedep. 90° bis 100° und 9 ccm eines zwischen 130° und 200° (meistens 160° bis 170°) siedenden Oeles gewonnen wurden.

Das Amylen wurde durch Ueberführung in tertiären Amylalkohol nach Wischnegradsky als Trimethyläthylen erkannt. Das Valeral wurde mittelst festen Aetzkalis glatt in Valeraldol übergeführt und hieraus dann durch Erhitzen auf 180—200° Valeral (3,75 g) wieder zurückgewonnen. Das hoch siedende Oel wird durch Erhitzen mit Kalikalk auf 300° nicht im Geringsten verändert, es kann folglich nicht aus Decylalkohol oder $C_{10}H_{18}O$ bestehen; Valeron enthält es nicht, da es mit Semicarbazid in der Kälte nicht reagirt.

Die Bromröhren gaben 50,3 g rohe Olefinbromide, woraus nach zweimaligem Fractioniren bei 10 mm Druck I. 20,35 g Oel vom Siedep. 35—40°, II. 5,2 g Oel vom Siedep. 45—55°, III. 9,7 g vom Siedep. 55—65° und IV. 10,7 g Oel vom Siedepunkt 80—180° gewonnen wurden. Fraction I siedete nun beim Destilliren bei gewöhnlichem Druck zur Hälfte zwischen 135° und 140° und zur Hälfte zwischen 140° und 150°, II und III gaben 3,1 g Oel vom Siedep. 150—165° und 11,2 g Oel vom Siedep. 170—180°. Letzteres bestand wohl aus Amylenbromid. Die Gesamtgasmenge betrug 30 Lt. und die Analyse eines Theiles der letzten 26 Lt. ergab:

$$C=O = 3,2 \text{ pC.}; H_2 = 88,0 \text{ pC.}; CH_4 = 8,8 \text{ pC.}$$

Das Verhalten des i-Amylalkohols beim Durchleiten durch heisse Röhren ist schon früher von Reynold's⁸²⁾ untersucht worden; er stellte fest, dass neben Sumpfgas sehr viel Propylen gebildet wird.

Die in dieser Abhandlung niedergelegten Versuche waren schon ausgeführt und grösstentheils niedergeschrieben worden,

⁸²⁾ Diese Annalen **71**, 119; **77**, 114.

als die vorläufige Mittheilung von Ipatiew über das Verhalten der Alkohole bei höheren Temperaturen erschien⁸³⁾; er hat z. B. gefunden, dass i-Butyl- oder i-Amylalkohol beim Leiten durch Röhren, die über 600° erhitzt waren, bis zu 40 pC. i-Butyl- resp. i-Amylaldehyd neben Wasserstoff und anderen Stoffen liefert, ein Ergebniss, welches mit den hierin beschriebenen Resultaten durchaus übereinstimmt. Die Zersetzungstemperaturen der verschiedenen Alkohole werden zwar von Ipatiew etwas höher als von mir gefunden; es ist aber möglich, dass die Zeit und vielleicht auch die katalytische Wirkung des Bimssteins hierauf einen Einfluss ausübt.

4) 71,5 g tertiärer Amylalkohol, Siedep. 100,5—102°, wurden angewandt; das Rohr war mit Bimsstein gefüllt und während des Versuches, welcher 1 $\frac{1}{4}$ Stunden dauerte, auf 600° bis 620° erhitzt. Es trat Verkohlung ein. Die Gesamtgasmenge betrug 11,5 Lt. und die Analyse eines Theiles der letzten 9 Lt. ergab:

CO = 5,0 pC.; H₂ = 19,5 pC.; CH₄ = 70,2 pC.; C₂H₆ = 5,3 pC.

Die Condensationsgefässe enthielten 45,2 g Destillat, wovon die untere Schicht (12,25 ccm) aus Wasser bestand; aus der oberen Schicht wurden nach dreimaligem Fractioniren 16 ccm Amylen vom Siedep. 24—40° (meistens Trimethyläthylen) und 7,5 ccm unveränderter tertiärer Amylalkohol erhalten. Das Amylen löste sich innerhalb zehn Minuten in 50 ccm Schwefelsäure (3 : 2) auf und gab bei der weiteren Bearbeitung nach Wischnegradsky 13,5 ccm tertiären Amylalkohol.

Die Bromröhren lieferten 68,5 g rohe Olefinbromide, woraus nach der Destillation bei vermindertem Druck u. s. w. neben 0,35 g Divinyltetrabromid und 8,7 g Tri- und Tetrabrombutane vom Siedep. 120—155° bei 12 mm Druck, 19,3 g Oel vom Siedep. 135—141°, 19,5 g Oel vom Siedep. 141—152° und 8,4 g Oel vom Siedep. 152—166° gewonnen wurden. Hiernach

⁸³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 596; man vergl. diese Annalen **309**, 126; **298**, 231.

liegt ein Gemisch von Aethylen-, Propylen- und Butylenbromiden vor.

Dieser Versuch zeigt, dass tertiärer Amylalkohol beim Durchleiten durch Röhren, die auf 600° erhitzt sind, in Trimethyläthylen und Wasser zerfällt; diese Componenten, im Gegensatz zu dem entsprechenden Versuche mit tertiärem Butylalkohol, vereinigen sich beim Abkühlen wohl wieder zum Theil zu tertiärem Amylalkohol.

Nebenbei findet aber hier, wie schon beim tertiären Butylalkohol (Versuch 4) in geringer Menge beobachtet und wie namentlich auch aus dem Verhalten des tertiären Amylalkohols (Abschnitt II) gegen Kalikalk hervorgeht, eine Zersetzung des Trimethyläthylens unter stufenweiser Abspaltung von Methylen statt. Das Methylen zersetzt sich zum Theil unter Kohlenstoffabscheidung in Sumpfgas (vergl. Versuch 1, Methylreihe), nimmt aber auch zum Theil das vorhandene Wasser auf, wodurch sich dann aus dem gebildeten Methylalkohol natürlich Kohlenoxyd und Wasserstoff bilden werden.

Ein specieller Versuch zeigte, dass sich Trimethyläthylen beim Leiten durch Röhren, die mit Bimsstein gefüllt und auf 590° erhitzt waren, unter Verkohlung in niedrige Olefine zersetzt und die Analyse der von Brom nicht aufgenommenen Gase ergab:

$$\text{H}_2 = 20,1 \text{ pC.}; \text{CH}_4 = 79,9 \text{ pC.}$$

Schliesslich ist bei dieser Gelegenheit zu erwähnen, dass sich beim Leiten von i-Amyl- resp. tertiärem Amylchlorid (und auch in geringerer Menge beim tertiären Butylchlorid, siehe vorangehende Abhandlung) durch Röhren, die auf 600° erhitzt und mit Bimsstein gefüllt sind, unter Verkohlung sehr viel Butylen, Propylen, Aethylen nebst Wasserstoff und Sumpfgas bilden; es scheinen sogar nach vorläufigen Versuchen auch methyilirte Amylene zu entstehen.

5) *Andere Versuche.* Es ist vielleicht nicht überflüssig, hier noch einige Bemerkungen betreffs der Darstellung von Butylenen resp. Amylenen aus den entsprechenden Alkoholen

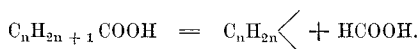
zu machen. Die Anwendung von Chlorzink oder von concentrirter Schwefelsäure ist aus Gründen, die in dieser und in der vorangehenden Abhandlung entwickelt worden sind, sehr unzweckmässig; ferner ist bekannt, dass diese Reagentien die Butylene und die Mehrzahl der Amylene ausserordentlich leicht in Polymere umwandeln.

Das einzige Mittel daher, womit man *i*-Amylalkohol, Di-*i*-amyloxyd oder *i*-Amyläthyläther oder *i*-Butylalkohol und entsprechende Derivate *völlig glatt* in Trimethyläthylen oder in *i*-Butylen und β -Butylen überführen kann, ist Phosphorpentoxyd (bei Temperaturen zwischen 300° und 500°). *i*-Amyläthyläther liefert z. B. mit Phosphorpentoxyd schon unter 100° Trimethyläthylen⁸⁴⁾, aber es bilden sich dann, wie ich gefunden habe, auch polymere Amylene.

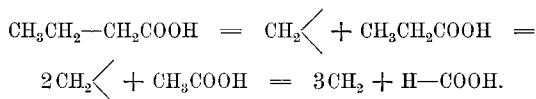
VII. Die Dissociation der Fettsäuren und deren Salze.

Aus dem Vorhergehenden lassen sich nun folgende Vorgänge beim Erhitzen der Fettsäuren und deren Salze erwarten:

I. Dissociation, analog wie bei den Alkylhaloïden u. s. w., in Alkyliden und Ameisensäure⁶⁰⁾,



II. Eine stufenweise Abspaltung von Methylen⁸⁵⁾ (unter Umständen auch von Alkyliden), wie



III. Eine Umlagerung eines Theiles des nach I sich bildenden Alkylidens in ein Olefin.

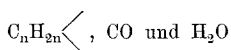
IV. Da die Ameisensäure schon bei 169° gänzlich in Kohlenoxyd und Wasser zerfällt⁸⁶⁾, so müssen zunächst bei der

⁸⁴⁾ Vergl. Flawitsky, diese Annalen **169**, 205; Zeidler, ebenda **186**, 253.

⁸⁵⁾ Vergl. diese Annalen **310**, 334.

⁸⁶⁾ Engler, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 2922.

Dissociation einer Fettsäure nach I bei Temperaturen zwischen 400° und 600° drei dissociirte Stoffe, nämlich



vorhanden sein, d. h. die Verhältnisse sind denen ganz gleich, welche bei der Dissociation eines Alkoholes eintreten, mit dem Unterschiede allerdings, dass noch Kohlenoxyd vorhanden ist. Dies bewirkte nun, dass das vorhandene Wasser theilweise von dem Kohlenoxyd, IV a, $O=C + OH_2 = CO_2 + H_2$, und theilweise von dem Alkyliden, IV b,

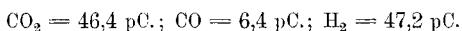


unter Freimachung von Wasserstoff und Bildung von Kohlensäure resp. einem Alkylidenoxyd (Aldehyd oder Keton) zersetzt wird.

V. Der nach IV a und b entstehende Wasserstoff wird dann auch einen Theil des Alkylidens, falls es aus Methylen oder Aethyliden besteht, zu Methan resp. Aethan reduciren.

Alle diese Erwartungen haben sich nun in schönster Weise erfüllt; da sich aber auch die freien Fettsäuren sowie ihre Salze unter Kohlensäureentwicklung ohne vorherige Dissociation in Ketone und Aldehyde verwandeln können, so wird hier absichtlich von einer Discussion der bis jetzt erhaltenen Resultate abgesehen, dies soll erst geschehen, nachdem durch die weiteren Arbeiten meiner Schüler ein sehr vollständig ausgearbeitetes experimentelles Material vorliegt. Die jetzt mitzutheilenden Versuche sind deshalb nur als vorläufige anzusehen. Die Arbeitsmethoden und Apparate waren ganz ähnlich denjenigen, die ausführlich im fünften Abschnitte beschrieben sind.

1) *Ameisensäure*. Während Ameisensäure nach Engler bei 169° völlig in Kohlenoxyd und Wasser dissociirt, wirken die dissociirten Theile aufeinander bei höherer Temperatur nach IV a ein, wie der folgende Versuch beweist: Es wurde eine unbestimmte Menge Ameisensäure durch ein Rohr geleitet, welches mit Bimsstein gefüllt und auf 570° erhitzt war; die Analyse des über Wasser aufgefangenen Gases ergab:



2) *Essigsäure*. 30 g Eisessig, spec. Gew. 1,047 bei 22°, Siedep. 116—117°, wurden angewandt; das Verbrennungsrohr enthielt Bimsstein und wurde während des Versuches, welcher 45 Minuten dauerte, auf 500° erhitzt. Es trat Verkohlung ein; die Gesamtgasmenge betrug 5 Lt. und die Analyse eines Theiles der letzten 3 Lt. ergab:

$$\text{CO} = 34,0 \text{ pC.}; \text{H}_2 = 7,4 \text{ pC.}; \text{CH}_4 = 58,6 \text{ pC.}$$

Die Condensationsgefäße enthielten 18,1 g Destillat — meistens unveränderte Essigsäure, worin aber die Gegenwart von Aceton durch Ueberführung in 0,6 g Acetoxim, Schmelzpunkt 60°, sicher festgestellt wurde. Die Bromröhren gaben nur 2,5 g Aethylenbromid vom Siedep. 130—132°.

3) *Essigsäureanhydrid*. 65,4 g Essigsäureanhydrid vom Siedep. 58—61° unter 40 mm Druck wurden angewandt; das Rohr war mit Bimsstein gefüllt und während des Versuches, welcher $\frac{3}{4}$ Stunde dauerte, auf 580° erhitzt. Es trat Verkohlung ein, die Gesamtgasmenge betrug 5,5 Lt. und die Analyse eines Theiles des letzten $1\frac{1}{2}$ Lt. ergab:

$$\text{CO} = 63,5 \text{ pC.}; \text{H}_2 = 12,2 \text{ pC.}; \text{CH}_4 = 24,3 \text{ pC.}$$

Ausbeute: 3 g Aethylenbromid und 45,2 g Destillat. Letzteres siedete grösstentheils zwischen 125° und 140° und enthielt Essigsäure nebst unverändertem Anhydrid.

4) *Propionsäure*. 30 g Propionsäure vom Siedep. 138° bis 140° wurden angewandt; das Rohr enthielt Bimsstein und wurde während des Versuches (40 Minuten) auf 600° erhitzt. Es trat Verkohlung ein; die Gesamtgasmenge betrug 5. Lt. und die Analyse eines Theiles des letzten Liters ergab:

$$\text{CO} = 50,8 \text{ pC.}; \text{H}_2 = 20,0 \text{ pC.}; \text{CH}_4 = 19,45 \text{ pC.}; \text{C}_2\text{H}_6 = 9,75 \text{ pC.}$$

Die Condensationsgefäße enthielten 14,8 g Destillat, worin neben etwas Crotonaldehyd nur 3 g Wasser und 10 g Propionsäure (Siedep. 137—140°) gefunden wurden. Es wurden 12,5 g reines Aethylenbromid (oder 2 Lt. Aethylen als Gas berechnet) erhalten.

Um die Menge der bei einem Versuche sich bildenden Kohlensäure zu bestimmen, wurden immer gegen Ende desselben

die hinter den Condensationsgefäßen auftretenden Gase in einem Azotometer über Wasser aufgefangen; sobald man sicher war, dass sich das Wasser mit Kohlensäure gesättigt hatte, wurde die Kohlensäuremenge in den nächsten 100 ccm Gas sofort bestimmt. In diesem Falle waren 16,33 pC. vorhanden.

5) *n*-Buttersäure. 60,1 g Buttersäure vom Siedep. 159° bis 162° wurden angewandt; das Rohr enthielt Bimsstein und wurde während des Versuches, welcher zwei Stunden dauerte, auf 590—600° erhitzt. Die Kohlensäuremenge in den gesammten gasförmigen Producten wurde zu 20,3 pC. gefunden. Die Gasmenge (frei von CO₂ und Olefinen) betrug 14,4 Lt. und die Analyse eines Theiles der letzten 3,5 Lt. ergab:

CO = 37,9 pC.; H₂ = 11,23 pC.; CH₄ = 47,82 pC.; C₂H₆ = 3,05 pC.

Die Bromröhren lieferten 58,7 g rohe Olefinbromide, woraus nach dem Fractioniren unter vermindertem Druck u. s. w. neben 0,9 g Divinyltetrabromid und 7,7 g Oel vom Siedep. 120° bis 140° unter 10 mm Druck 32,3 g Oel vom Siedep. 128° bis 135° und 16,05 g Oel vom Siedep. 135—145° gewonnen wurden.

Die Analyse des Divinyltetrabromids, Schmelzp. 115°, ergab:

0,7267 g gaben 0,3437 CO₂ und 0,1130 H₂O.

| | Berechnet für | Gefunden |
|---|---|----------|
| | C ₄ H ₆ Br ₄ | |
| C | 12,84 | 12,89 |
| H | 1,60 | 1,73 |

Die Condensationsgefäße enthielten 20 g Destillat, woraus nach dreimaligem Fractioniren 4,75 g Wasser und 11,9 g unveränderte Buttersäure, völlig löslich in Soda, vom Siedep. 150° bis 160° erhalten wurden; mit dem Wasser ging eine geringe Menge eines gelben, wie Crotonaldehyd riechenden Oeles über. Die Natronlauge enthaltenden Röhren schieden beim Stehen Aldehydharz ab.

6) *i*-Buttersäure. 70 g *i*-Buttersäure vom Siedep. 151° bis 154° wurden angewandt; das Rohr enthielt Bimsstein und wurde während des Versuches, welcher 1½ Stunden dauerte,

auf 600—620° erhitzt. Die Kohlensäuremenge in den gesamtten gasförmigen Producten wurde zu 16,0 pC. gefunden. Die Gesamtgasmenge (frei von CO₂ und Olefinen) betrug 11,5 Lt. und die Analyse eines Theiles der letzten 7 Lt. ergab:

CO = 46,3 pC.; H₂ = 22,2 pC.; CH₄ = 29,6 pC.; C₂H₆ = 1,9 pC.

Die Bromröhren lieferten 43,6 g rohe Olefinbromide, woraus nach dem Fractioniren bei vermindertem Druck u. s. w. neben 0,14 g Divinyltetrabromid 25,5 g Oel vom Siedep. 133° bis 139° und 11,1 g Oel vom Siedep. 139—145° gewonnen wurden.

Die Condensationsgefäße enthielten 42,3 g Destillat, woraus nach dreimaliger Destillation 3,5 g Wasser und 34,2 g unveränderte *i*-Buttersäure erhalten wurden. Die Gegenwart von Aceton im Vorlauf wurde zweifellos festgestellt durch die Ueberführung in Acetoxim (0,14 g vom Schmelzp. 59—60°).

7) *i*-Valeriansäure. 71 g *i*-Valeriansäure vom Siedepunkt 170—173° wurden angewandt; das Rohr enthielt Bimsstein und wurde während des Versuches, welcher eine Stunde dauerte, auf 600° erhitzt. Die Kohlensäuremenge in den gesamtten gasförmigen Producten wurde zu 17,0 pC. bestimmt. Die Gesamtgasmenge (CO₂- und olefinfrei) betrug 10,1 Lt. und die Analyse eines Theiles der letzten 6,5 Lt. ergab:

CO = 32,25 pC.; H₂ = 15,05 pC.; CH₄ = 49,0 pC.; C₂H₆ = 3,7 pC.

Es wurden 51,7 g rohe Olefinbromide erhalten, woraus nach dem Fractioniren bei vermindertem Druck u. s. w. neben 0,4 g Divinyltetrabromid und 7 g Oel vom Siedep. 100—160° unter 22 mm Druck 25,0 g Oel vom Siedep. 135—142° und 15,1 g Oel vom Siedep. 142—149° gewonnen wurden.

Die Condensationsgefäße enthielten 37,2 g Destillat, woraus nach dreimaliger Destillation 2,5 g Wasser und 26,6 g unveränderte *i*-Valeriansäure, Siedep. 169—175°, erhalten wurden. Der Vorlauf enthielt eine geringe Menge eines Aldehydes [0,6 g vom Siedep. 56—70°, *i*-Butylaldehyd (?)].

8) *Andere Versuche*. Calcium-*i*-valerianat zersetzt sich beim Erhitzen in einem Destillirkolben, sobald die Temperatur

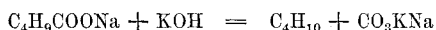
des Metallbades 450° erreicht; es bilden sich hierbei, wie Herr Dr. Dilthey gefunden hat³⁶⁾, Kohlenoxyd, Wasserstoff, Methan, Aethan, Aethylen, Propylen und isomere Butylene (hauptsächlich *i*-Butylen). Unter den flüssigen Reactionsproducten, die zwischen 80° und 240° sieden, ist zweifellos sehr viel Valeraldehyd und etwas Valeron vorhanden, die Natur der anderen vorhandenen Ketone ist aber von ihm vorläufig noch nicht enträthelt worden.

Der folgende Versuch mit Natrium-*i*-valerianat ist von Interesse: 20 g Natriumvalerianat wurden mit 50 g Kalikalk (gleiche Theile) innig gemischt und in einen Kolben gebracht, welcher mit Rückflusskühler versehen und mit einem gut gekühlten Condensationsgefäss, mit je zwei Brom und Natronlauge enthaltenden Röhren und einem Azotometer verbunden war. Sobald die Temperatur des Metallbades 400° erreichte, trat eine Zersetzung ein, die nach drei Stunden, als die Temperatur auf 460° gestiegen war, beendet war. Die Gesamtgasmenge betrug 8,5 Lt., die Analyse eines Theiles der letzten 6 Lt. ergab:

$$\text{CO} = 1,3 \text{ pC.}; \text{H}_2 = 44,4 \text{ pC.}; \text{CH}_4 = 54,3 \text{ pC.}$$

Es wurden 9,2 g Olefinbromide vom Siedep. $138\text{—}142^{\circ}$ erhalten; der Rückstand im Kolben war schneeweiss und gab beim Versetzen mit Salzsäure und sechsmaligem Extrahiren mit Aether 4 g Säure vom Siedep. $155\text{—}173^{\circ}$ (meistens Valeriansäure).

Dieser Versuch zeigt, dass valeriansaures Natrium und Aetzkali keine Spur von Butan nach der Gleichung



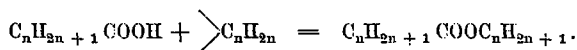
liefern. Mir scheint, als ob die Bildung von Sumpfgas aus Kaliumacetat und Aetzkali auf folgende Weise zu erklären ist: Das essigsäure Salz dissociirt zunächst in Methylen und Ameisensäures Kalium. Das Methylen reagirt dann zum Theil mit vorhandenem Aetzkali, wie schon oben (V. Abschnitt, Methylreihe; vergl. auch II. Abschnitt, tertiärer Amylalkohol und Kalikalk)

gezeigt, unter Freimachung von Wasserstoff und Bildung von Ameisensäure resp. Kohlensäure; ein anderer Theil des Methylens wird hingegen durch den vorhandenen atomigen Wasserstoff zu Methan reducirt.

Die Reaction von Mai⁸⁷⁾, wobei aus den höheren fettsauren Salzen sich mittelst Natriummethylats Paraffine bilden, ist in ganz ähnlicher Weise aufzufassen, d. h. das aus dem fettsauren Salze gebildete Alkyliden wird durch den bei der Zersetzung des Natriummethylats (vergl. oben Abschnitt V) gebildeten Wasserstoff zu Alkylidendihydrür reducirt.

VIII. Schlussbemerkungen.

a. *Die Elektrolyse der Fettsäuren.* Die in den letzten 40 Jahren gesammelten Erfahrungen über die Elektrolyse von organischen Säuren — namentlich von Fettsäuren — lassen sich nun auf Grund der in dieser Abhandlung niedergelegten neuen Gesichtspunkte in höchst einfacher Weise auffassen. Der elektrische Strom gehört zu den stärksten Dissociationsmitteln, deshalb findet bei der Elektrolyse der Lösung eines fettsauren Salzes selbst bei 0° Dissociation in Alkyliden⁸⁸⁾ und ameisen-saures Salz, $C_nH_{2n+1}COOM = C_nH_{2n} + HCOOM$, statt; das Alkyliden geht dann I. namentlich bei den höheren Fettsäuren durch intramolekulare Alkylierung (siehe vorangehende Abhandlung) zum Theil in ein Olefin über, II. nimmt es zum Theil auch Wasserstoff auf unter Bildung eines Alkyls, C_nH_{2n+1} , woraus sich dann durch Polymerisation Dialkyl bildet⁸⁹⁾, III. alkylirt es zum Theil auch die vorhandene Fettsäure,



Hierdurch wird es z. B. ohne Weiteres verständlich, weshalb man bei der Elektrolyse von Benzoëssäure oder von Phenyl-

⁸⁷⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 2133.

⁸⁸⁾ Bei tertiären resp. aromatischen Säuren findet natürlich eine ganz analoge Olefin- resp. Phenylendissociation statt.

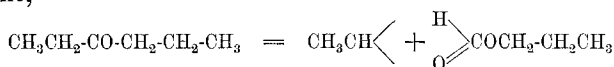
⁸⁹⁾ Vergl. diese Annalen **309**, 165.

essigsäure keine Spur des beständigen Dibenzoylhyperoxyds resp. des Dibenzyls, sondern nur Benzol oder Phenylmethylenharz oder Benzaldehyd erhält.

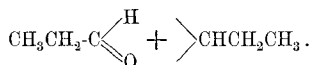
Nach Petersen⁹⁰⁾ entstehen nun bei der Elektrolyse der Trimethyllessigsäure neben viel *i*-Butylen isomere Octane. Es scheint mir aber, dass er hierbei und auch bei der Elektrolyse anderer Valeriansäuren und Capronsäuren übersehen hat, dass Butylene und Amylene ausserordentlich leicht durch Polymerisation in Dibutylene und in Diamylenen übergehen. Deshalb ist nicht ausgeschlossen, dass die von ihm als Octane angesehenen Producte zum Theil oder gänzlich aus Dibutylenen bestehen (er hat die Producte weder rein erhalten noch analysirt).

b. Die Oxydation der Ketone und die Beckmann'sche Reaction. Eine ganz ähnliche Auffassung lässt sich nun auf die Oxydation der Ketone, auf die Umwandlung der Bromamide der Fettsäuren (nach Hofmann) in primäre Amine sowie auch auf die Beckmann'schen Umlagerungen anwenden.

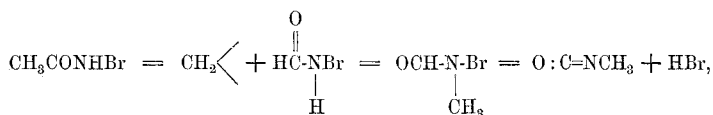
Aethylpropylketon giebt z. B. durch Oxydation Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure, dies beruht einfach auf einer Verbrennung der hieraus durch Dissociation sich bildenden Theile,



und

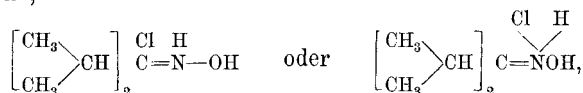


Die Ueberführung von Acetbromamid in Methylisocyanat bezw. Methylamin mittelst Alkali ist auf eine Substitution des an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatoms durch Methyl,

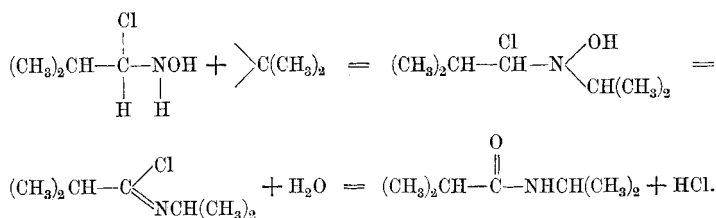


⁹⁰⁾ Zeitschr. f. physikal. Chem. **33**, 309—315.

zurückzuführen. Ganz Analoges gilt für die Beckmann'sche Umlagerung; das durch Dissociation aus salzsaurem Di-*i*-propylketoxim,



sich bildende β -Propyliden substituiert das an Stickstoff gebundene Wasserstoffatom,



Bei tertiären resp. bei aromatischen Säuren, Ketonen und Aldehyden findet natürlich eine ganz analoge Alkylierung mittelst des durch Dissociation gebildeten Olefins bezw. Phenylens statt.

c. Die Einwirkung von Natrium auf Nitrile bezw. i-Nitrile.

Es ist schon in einer früheren Abhandlung gezeigt worden, dass die Nitril- sowie auch die *i*-Nitrilbildung aus blausauren Salzen und primären und secundären Alkylhaloïden auf eine Vereinigung von Blausäure und Alkyliden zurückzuführen ist⁹¹⁾. Diese Reactionen müssen natürlich umkehrbar sein; man wird deshalb bei der Einwirkung von Natrium auf Alkylecyanide wie auch Alkyl-*i*-cyanide genau analoge Resultate erhalten wie bei der Einwirkung von Natrium auf Alkylhaloïde nach Würtz-Frankland⁹²⁾, d. h. das durch Dissociation sich bildende H-C:N resp. HN=C wird mit dem vorhandenen Natrium unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von Cyannatrium, NaN=C, reagiren; das Alkyliden kann seinerseits durch Umlagerung in ein Olefin übergehen oder auch, unter Wasserstoffaufnahme, in

⁹¹⁾ Diese Annalen **309**, 156–157.

⁹²⁾ Diese Annalen **309**, 165.

ein Alkyl bezw. ein Alkylhydrür übergeführt werden; die Alkyle vereinigen sich dann natürlich durch Polymerisation zu Dialkyl.

Es finden sich nun eine ganze Anzahl von Thatsachen in der Literatur, welche zu Gunsten dieser Auffassung sprechen; Kolbe und Frankland⁹³⁾ haben z. B. schon gefunden, dass Aethylecyanid mittelst Kaliums in Aethan und Cyankalium übergeführt wird. Diese Reaction ist namentlich von Ernst v. Meyer⁹⁴⁾ und seinen Schülern eingehend studirt worden; sie haben gefunden, dass bei primären Nitrilen immer etwa ein Drittel des Nitriles in Cyannatrium und Alkylwasserstoff und die anderen zwei Drittel in Cyanalkine bezw. in dimolekulare Nitrile übergehen.

Bei secundären Nitrilen tritt sogar Cyannatrium bis zu 40 pC. auf. Diese Resultate sind nun nach obiger Auffassung selbstverständlich; es ist aber meine Absicht, in der nächsten Zeit das Verhalten der Alkylcyanide wie auch der Alkyl-i-cyanide gegen Natrium von dem soeben entwickelten Standpunkte aus gründlich zu untersuchen. Schliesslich wird es wohl auch begreiflich sein, dass die Ideen über Alkylidendissociation u. s. w., welche sowohl in dieser wie auch in früheren Abhandlungen entwickelt worden sind, sich ganz allgemein auf alle Gebiete der organischen Chemie anwenden lassen; beispielsweise liefert i-Amyl-i-cyanat oder i-Amyl-i-cyanurat nach Silva⁹⁵⁾ bei der Behandlung mit wässrigem Aetzkali neben i-Amylalkohol Amyl-, Diamyl- und Triamylamin.

Bei dieser Arbeit bin ich von Herrn Dr. John C. Hessler mit der grössten Geschicklichkeit, mit absoluter Zuverlässigkeit und mit eiserner Ausdauer unterstützt worden, wofür ich ihm auch hier meinen wärmsten Dank aussprechen möchte.

⁹³⁾ Diese Annalen **65**, 269.

⁹⁴⁾ Journ. f. pract. Chem. [2] **22**, 261; **37**, 396—407; **38**, 336 bis 344; **42**, 2.

⁹⁵⁾ Zeitschr. f. physikal. Chem. 1867, 457.

Mit dieser Arbeit über die Dissociation der Alkohole sind nun die zur Aufklärung der Dissociationsvorgänge in der Zuckergruppe absolut nothwendigen Vorarbeiten in gewisser Hinsicht zu einem Abschluss gekommen.

Wie man jetzt sieht wird hierdurch das vorliegende Problem ganz erheblich vereinfacht; das Traubenzucker-Molekül kann nur auf fünf Wegen unter Wasserverlust dissociiren.

Es wird nun meine nächste Aufgabe sein, Dissociationsvorgänge in der Glycol-, Glycerin- und Zuckergruppe zu untersuchen.

Mittheilungen aus dem pharmakologischen Institut der Universität Leipzig.

I. Ueber Filicinsäurebutanon;

von *R. Boehm*.

(Eingelaufen am 15. Juli 1901.)

In meiner letzten Mittheilung über *Filicinsäure*¹⁾ habe ich erwähnt, dass bei einem etwas modificirten Verfahren der Spaltung mit Natronlauge und Zinkstaub aus *Filixsäure* ausser den früher²⁾ beschriebenen homologen Phloroglucinen und Buttersäure nicht Filicinsäure, sondern eine Vorstufe derselben von höherem Molekulargewicht entsteht. Diese für die Ermittlung der Constitution der Körper der Filixsäuregruppe wichtige Verbindung soll im Nachstehenden beschrieben werden.

Die Modification des Verfahrens der Spaltung besteht darin, dass die zu zersetzende Substanz nicht wie bei der Gewinnung der Filicinsäure längere Zeit (acht bis zehn Stunden) mit zwei Theilen Zinkstaub und fünf Theilen Natronlauge (15 pC.) auf dem Wasserbade digerirt, sondern mit den gleichen Reagentien

¹⁾ Diese Annalen **307**, 250.

²⁾ Diese Annalen **302**, 171.