

die vorstehenden Untersuchungen festgestellt ist, daß das Tribrommesitylen und das Tribrompseudocumol fast absolut dieselben Eigenschaften besitzen.

Göttingen, März 1869.

Neue Untersuchungen über den Gährungs- Propylalkohol; von G. Chancel *).

In einer 1853 veröffentlichten Abhandlung **) habe ich die Anwesenheit eines neuen Alkohols, des Propylalkohols, in den Rückständen von der Destillation der Weintrestern kennen gelehrt. Ich habe diesen Körper durch seine Zusammensetzung und durch seine Dampfdichte, durch seine hauptsächlichsten Eigenschaften und durch die Natur seiner Derivate characterisirt. Ich habe dadurch festgestellt, daß er das dritte Glied in der homologen Reihe der den fetten Säuren entsprechenden Alkohole bildet, und daß er seine Stelle zwischen dem gewöhnlichen Alkohol und dem von Wurtz 1852 entdeckten Butylalkohol einnimmt.

Seitdem es jedoch nachgewiesen worden ist, daß der von Berthelot von dem Propylen aus durch Synthese dargestellte Alkohol mit Friedel's Isopropylalkohol identisch ist, haben sich für viele Chemiker Zweifel bezüglich der wahren Natur des Alkohols erhoben, welchen ich kennen gelehrt habe ***). Ich hatte somit ein Interesse daran, diese

*) Compt. rend. LXVIII, 659.

**) Daselbst XXXVII, 410.

***) Vgl. Fittig's Abhandlung über die Existenz des normalen Propylalkohols in diesen Annalen CXLIX, 318. Bezüglich der Existenz

Frage wieder aufzunehmen und sie durch eingehendere Untersuchungen zu beantworten.

Friedel hat auf die große Verschiedenheit aufmerksam gemacht, welche bezüglich der Molecularconstitution zwischen einem normalen Alkohol und einem Isoalkohol statt hat *). Er hat festgestellt, daß der letztere ein secundärer Alkohol ist, welcher nicht bei der Oxydation eine Säure mit derselben Anzahl von Kohlenstoffatomen zu liefern vermag, sondern einfach wieder das Aceton giebt, von welchem aus er dargestellt worden war. Ein normaler Alkohol giebt hingegen unter diesen Umständen immer die ihm entsprechende Säure oder das zugehörige Aldehyd. Man muß also nothwendig zu der Einwirkung von Oxydationsmitteln greifen, wenn es sich darum handelt, einen Alkohol zu characterisiren und seine Constitution festzustellen. Ich habe dies für den Propylalkohol gethan, und meiner Erwartung gemäß ist

des Gährungs-Propylalkohols haben J. Pierre und E. Puchot (Bulletin de la société chimique, nouv. sér., XI, 43) daran erinnert, daß sie denselben in dem Runkelrübenspiritus nachgewiesen haben. Nach ihren Untersuchungen über die Destillationsproducte der Runkelrüben (Compt. rend. LXVI, 302) enthalten die bei der Rectification des Runkelrübenspiritus zuletzt übergehenden Portionen außer Amylalkohol auch Butyl- und Propylalkohol, welche letzteren beide Alkohole sie isolirten und zur Darstellung einiger Derivate benutzten. Sie fanden für Propylalkohol den Siedepunkt $98,5^{\circ}$, das spec. Gewicht bei $0^{\circ} = 0,820$, bei $10,3^{\circ} = 0,812$, bei $51,1^{\circ} = 0,780$, bei $84^{\circ} = 0,749$; für das Propyljodür den Siedepunkt $104,5^{\circ}$, das specifische Gewicht bei $0^{\circ} = 1,784$; für das essigsäure Propyl den Siedepunkt zwischen 104 und 105° . Für den Butylalkohol fanden sie den Siedepunkt bei $107,5^{\circ}$, das spec. Gewicht bei $0^{\circ} = 0,817$, bei $11^{\circ} = 0,809$, bei $55^{\circ} = 0,774$, bei $100^{\circ} = 0,732$; für das Butyljodür den Siedepunkt $122,5^{\circ}$, für das essigsäure Butyl gegen 116° . D. R.

*) Vgl. Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1862, 405; diese Annalen CXXIX, 125. D. R.

es mir leicht gewesen, ihn zu Propionsäure und Propionylwasserstoff umzuwandeln.

Oxydationsproducte des Gährungs-Propylalkohols.

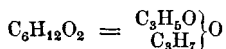
Propionsäure. — Der Propylalkohol, welchen ich angewendet habe, war von den oberen Alkoholen befreit und enthielt nur noch etwas Aethylalkohol. Ich habe ihn mittelst zweifach-chromsauren Kaliums und Schwefelsäure bei Anwesenheit einer ziemlich großen Menge Wasser oxydirt. Die Einwirkung geht in sehr regelmässiger Weise vor sich und läßt nur eine geringe Menge Kohlensäure sich entwickeln, deren Menge nicht 4 pC. von dem Gewichte des angewendeten Alkohols übersteigt.

Das Destillat enthält wesentlich Propionsäure, welcher eine kleine Menge Ameisensäure und Essigsäure beigemischt ist. Nach abermaliger Destillation über Quecksilberoxyd, behufs Zerstörung der Ameisensäure, wird die Flüssigkeit mittelst kohlsauren Natriums neutralisirt und zur Trockne eingedampft. Man erhält auf diese Art ein vollkommen weißes und sehr zerfließliches Salz. Behandelt man diesen Rückstand mit kalter verdünnter Schwefelsäure, so sieht man die Propionsäure sich in Form einer öligen Schichte abscheiden, welche man nach vollständiger Klärung derselben decantirt. Man scheidet so etwa zwei Drittheile der überhaupt entstandenen Propionsäure ab; der Rest ist in der Lösung des zweifach-schwefelsauren Salzes enthalten. Zur Gewinnung dieses Restes unterwirft man die saure Flüssigkeit der Destillation und behandelt das Product nach dem Verfahren der fractionirten Neutralisation, um die Essigsäure auszuscheiden.

Die Oxydation des Propylalkohols mittelst zweifach-chromsauren Kaliums und Schwefelsäure geht so glatt vor

sich, dafs sie mit Vortheil zur Darstellung der Propionsäure angewendet werden kann. Aus 100 Grm. dieses Alkohols habe ich 50 Grm. Propionsäure erhalten, welche vollständig zwischen 139 und 142° überdestillirte. Ich habe sie durch die Untersuchung ihrer Eigenschaften wie auch durch die Analyse der Baryum-, Silber- und Natronsalze identificirt.

Zur Controle habe ich diese Säure mittelst des Propylalkohols selbst ätherificirt und sie zu *propionsaurem Propyl* umgewandelt, dessen Zusammensetzung durch die Formel *)



ausgedrückt ist. Die Dampfdichte dieses neuen Aethers, bei 182° bestimmt, wurde = 3,96 gefunden; sie berechnet sich für die Formel $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$ und eine Condensation auf 2 Volume zu 4,01.

Propionylwasserstoff oder Propionsäure-Aldehyd. — Bei der Darstellung der Propionsäure kommt es zuweilen vor, dafs ein Theil des Alkohols vollständiger Oxydation entgeht. In diesem Falle sieht man auf dem Destillate von Anfang an eine ölige Schichte sich bilden. Dieses Product, welches man übrigens in reichlicherer Menge erhält, wenn man eine weniger beträchtliche Menge des oxydirenden Gemisches auf den Alkohol einwirken läfst, bildet mit zweifach-schwefligsaurem Natrium eine Emulsion, welche bald zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Diese Krystalle geben bei der Destillation mit Kali eine farblose leichtbewegliche Flüssigkeit, welche das Propionsäure-Aldehyd $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ist.

Der Propionylwasserstoff siedet gegen 61 o. 62°. Sein Geruch ist in Nichts dem des isomeren Acetons ähnlich; er erinnert etwas an den des Acetylwasserstoffs, hat aber Nichts Erstickendes. Er löst sich in Wasser, aber weniger leicht

*) H = 1, C = 12, O = 16, S = 32, Na = 23.

als das Aceton; er reducirt Silber aus einer ammoniakalischen Lösung des salpetersauren Salzes unter Hervorbringung eines schönen Metallspiegels. Durch Kali wird er, ohne Verharzung, kaum gebräunt. Bei dem Lösen in Aether tritt eine geringe Temperaturerhöhung ein.

Bei dem Schütteln des Propionylwasserstoffs mit einer concentrirten Lösung von zweifach-schwefligsaurem Natrium findet Erhitzung statt, und es bilden sich perlmutterglänzende, in Alkohol sehr wenig lösliche Krystalle der Verbindung $\text{C}_3\text{H}_5\text{Na}\}\text{SO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$. Diese Verbindung zersetzt sich schon unterhalb 100° .

Durch Oxydation wird der Propionylwasserstoff zu Propionsäure umgewandelt.

Die hier angegebenen Thatsachen beweisen, daß der von mir 1853 entdeckte Gährungs-Propylalkohol allerdings ein primärer Alkohol und also der einzige normale Alkohol ist, welcher von der Theorie vorausgesehen wird. Um ihn vollends zu characterisiren, habe ich noch von seinen Eigenschaften diejenigen besonders anzugeben, welche am Besten die zwischen ihm und dem Isopropylalkohol bestehende Verschiedenheit zeigen, und die hauptsächlichsten Derivate kennen zu lehren, welche ich untersucht habe.

Eigenschaften des Gährungs-Propylalkohols.

Dieser Alkohol hat das specif. Gewicht 0,813 bei 13° , gegen das des Wassers bei 4° als Einheit. Er siedet zwischen 97 und 101° ; eine sehr geringe Menge Wasser reicht dafür hin, seinen Siedepunkt erheblich zu erniedrigen. Er scheint mit Wasser ein bestimmtes Hydrat ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O} + \text{H}_2\text{O}$) zu bilden, welches übrigens so wenig beständig ist, daß es schon durch kohlensaures Kali zerlegt wird, aber die bemerkenswerthe Eigenthümlichkeit zeigt, mit vollkommener

Constanz bei $87,5^{\circ}$, bei 738^{mm} Barometerstand, zu sieden und bei dieser Temperatur, einer viel niedrigeren als der des wasserfreien Alkohols, bis zum letzten Tropfen überzudestilliren. Der Gährungs-Propylalkohol löst sich nicht in einer kalten concentrirten Auflösung von Chlorcalcium, wie dieß der Isopropylalkohol thut. Er dreht die Polarisationsebene des Lichtes nach Links, und zwar in einer 20^{mm} langen Röhre bei 10° um 8° ; sein Molecular-Rotationsvermögen ist also $[\alpha] = -5^{\circ}$.

Derivate des Gährungs-Propylalkohols.

Nach den bekannten Aetherificationsverfahren lassen sich aus dem normalen Propylalkohol leicht die folgenden Derivate erhalten :

Propylchlorür, bei 52° siedend;

Propyljodür, bei 99 bis 101° siedend;

Ameisensaures Propyl, bei 82° siedend;

Essigsaures Propyl, bei 102° siedend;

Propionsaures Propyl, bei 118 bis 120° siedend;

Buttersaures Propyl, bei 139 bis 141° siedend.

Wenn der Propylalkohol bei Anwesenheit von Bimsstein mit seinem fünffachen Gewichte concentrirter Schwefelsäure erhitzt wird, so giebt er sehr reines *Propylen*. Das so erhaltene Gas wird durch concentrirte Schwefelsäure leicht absorbirt; es giebt mit Brom *Propylenbromid*, welches zwischen 140 und 143° vollständig überdestillirt und mir mit demjenigen identisch zu sein scheint, das aus Propylen von anderem Ursprung dargestellt ist.
