

Die von mir erhaltenen Resultate sind:

Aethylsenföhl: corr. Siedepunkt $133^{\circ},2$;
 spec. Gew. bei 0° 1,01913 und 1,019375,
 " " " $21^{\circ},4$ 0,997525,
 " " " 22° 0,997235,
 " " " $133^{\circ},2$ 0,87909 und 0,873513;
 spec. Volum 99,78 und 99,59.

Amylsenföhl: corr. Siedepunkt 182° ;
 spec. Gew. bei 0° 0,957538,
 " " " 17° 0,94189,
 " " " 182° 0,78749; und
 spec. Volum 163,81.

Schwefelcyanäthyl: corr. Siedepunkt 146° ;
 spec. Gew. bei 0° 1,03300,
 " " " 19° 1,01261,
 " " " 23° 1,00238,
 " " " 146° 0,870135 und 0,869367;
 spec. Volum 99,98 und 100,07.

Diese Resultate befinden sich in genügender Uebereinstimmung, sowohl mit denjenigen welche Kopp *) bei der Untersuchung des spec. Gew. und der Ausdehnung von Schwefelcyanmethyl und Allylsenföhl erhalten hat, als auch mit den Zahlen, welche wir den Arbeiten des genannten Forschers zur Berechnung des spec. Volum verdanken. Das spec. Volum der Senföle und der Schwefelcyanäther führt also zu der Annahme, dafs beide Klassen von Verbindungen Kohlenstoff und Stickstoff zu Cyan verbunden und den Schwefel ausserhalb der Radicale enthalten, indem sich unter diesen Voraussetzungen das spec. Volum des Schwefelcyanäthyls und des Aethylsenföls zu 100,1, und dasjenige des Amylsenföls zu 166,3 berechnet, welche Zahlen von den gefundenen nicht erheblich abweichen.

Ich beschränke mich darauf dieses Verhältniſs, welches bei dem so verschiedenen chemischen Verhalten der Senföle und Schwefelcyanäther ein höchst auffallendes ist, hervorzuheben.

Berlin, Universitäts-Laboratorium.

71. H. L. Buff: Ueber Alphahexylen und Alphaamylen.

Das Studium der Metamorphosen der Kohlenwasserstoffe $C_n H_{2n}$ hat gezeigt, dafs dieselben in wenigstens zwei Klassen zu trennen sind. Zu der einen Klasse gehört Aethylen, welches in den gewöhn-

*) Ann. d. Chem. und Pharm. XCVIII, 367 und C, 19.

lichen Alkohol übergeführt werden kann, während Propylen und einige andere Kohlenwasserstoffe in eine zweite Klasse gehören, da sie unter den Verhältnissen, unter welchen Aethylen Aethylalkohol giebt, Pseudoalkohole geben.

Diese Thatsachen erklären sich sehr einfach, wenn man, abweichend von der Ansicht vieler Chemiker, annimmt, im Aethylen, Acetylen etc. und den damit homologen Kohlenwasserstoffen seien nicht doppelt verbundene, sondern 1, 2 oder mehrere Kohlenstoffatome in bivalenter Form enthalten.

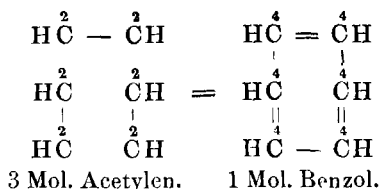
Als Gründe für diese Annahme betrachte ich:

- 1) die leichte Verbindbarkeit dieser Kohlenwasserstoffe mit anderen Körpern,
- 2) die Leichtigkeit mit der sie sich in Condensationsproducte verwandeln, und
- 3) das, wie es scheint, gröfsere specifische Volum dieser Kohlenwasserstoffe gegenüber den Verbindungen von ausschliesslich vierwerthigen Kohlenstoffatomen.

Bekanntlich verbinden sich die Kohlenwasserstoffe $C_n H_{2n}$ mit grosser Heftigkeit und unter starker Erwärmung mit Brom; ein wesentlich abweichendes Verhalten dieses Element zeigt aber Benzol, in welchem schon seit längerer Zeit mehrfach verbundene Kohlenstoffatome angenommen werden, indem es sich nur langsam und schwierig damit verbindet. Hiernach scheint es mir nicht erlaubt zu sein die Kohlenwasserstoffe $C_n H_{2n}$ und Benzol in eine und dieselbe Klasse von Verbindungen zu bringen, und wenn dieselben auch in mehrere Unterabtheilungen, von welchen die eine, nach der herrschenden Annahme, doppeltverbundene, kettenförmig vereinigte, und eine andere doppeltverbundene, und nach Kekulé, ringförmig vereinigte Kohlenstoffatome enthält, getheilt wird. Beiläufig sei hierzu bemerkt, daß eine Verbindung der Formel $H_2 C = CH_2$ beiden Klassen zugezählt werden müfste.

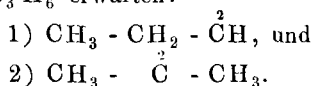
Um an einen Fall von Condensation zu erinnern, führe ich die durch Berthelot beobachtete, so merkwürdige Umwandlung von Acetylen in Benzol an. Sie läfst sich offenbar nicht verstehen, wenn jener Körper dreifach verbundene Kohlenstoffatome enthält, während sie unter der Annahme von zweiwerthigen Kohlenstoffatomen in diesem Gase durch das Thätigwerden von ruhenden Affinitäten erklärt wird: Acetylen verwandelt sich in Benzol, wenn die Kohlenstoffatome den zweiwerthigen Zustand mit dem vierwerthigen vertauschen, und sich hierbei drei Molecüle zu einem Molecül verdichten.

Die folgende einfache Gleichung giebt dieser Vorstellung einen übersichtlichen Ausdruck:



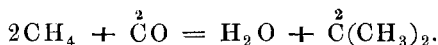
In Betreff der Bedeutung des specifischen Volums flüchtiger-flüssiger Verbindungen für die Beurtheilung ihrer Constitution verweise ich auf meine Abhandlung über eine Beziehung des Gesetzes der multiplen Proportionen zu dem specifischen Volum S. 129 des 4ten Supplementbandes der Annalen der Chemie und Pharmacie.

Wenn nun im Aethylen und den damit homologen Kohlenwasserstoffen je ein Atom Kohlenstoff bivalent enthalten ist, so müssen die höheren Glieder dieser Reihe, auch bei einfach-kettenförmiger Bindung der Kohlenstoffatome, in isomeren Formen möglich sein: das zweiwerthige Kohlenstoffatom kann ein Endglied der Kohlenstoffkette bilden, oder aber es kann ein mittleres Kohlenstoffatom sein. Nach dieser Vorstellung lassen sich beispielsweise zwei isomere Kohlenwasserstoffe der Formel C_3H_6 erwarten:

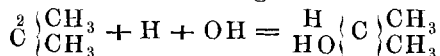


Der Kohlenwasserstoff der ersten Formel, welcher als Alphapropylen bezeichnet werden kann, würde dem Aethylen, $\text{CH}_3 - \text{CH}$, entsprechen. Derselbe ist noch unbekannt, man kennt aber den Kohlenwasserstoff der zweiten Formel, welche dem bekannten Propylen nach seiner Bildung bei der Einwirkung von Grubengas und Kohlenoxyd zukommt.

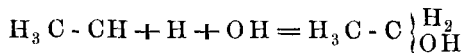
Man hat:



Das bekannte Propylen (Betapropylen) giebt Acetonalkohol, wenn durch die zwei freien Affinitäten des mittleren Kohlenstoffatoms ein Atom Wasserstoff und ein Wasserrest gebunden werden:



Aethylen liefert unter denselben Bedingungen normalen Alkohol, welcher den Wasserrest an einem äußeren Kohlenstoffatom enthält:



Diejenigen Alkohole welche den Wasserrest an einem der äußeren Kohlenstoffatome enthalten geben bei der Oxydation Aldehyde; sie lassen sich daher als Aldehydalkohole von denjenigen Alkoholen unterscheiden, welche den Wasserrest an einem mittleren Kohlenstoffatom gefesselt besitzen, und welche bei schwacher Oxydation Acetone geben, wonach sie als Acetonalkohole bezeichnet werden können.

Das bekannte Amylen nun verhält sich nach den Untersuchungen von Würtz wie Betapropylen: es liefert, wie Kolbe zuerst erkannte, ein Oxyhydrür, welches den Wasserrest an einem der mittleren Kohlenstoffatome gebunden enthält. Nach den Untersuchungen von Wanklyn und Erlenmeyer liefern Hexylen aus Mannit, und nach derjenigen von de Luynes Butylen aus Erythrit ebenfalls solche Oxyhydrüre.

Nach den eben dargelegten Ansichten in Betreff der Constitution der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} erkannte ich leicht, dafs in der Isolirung des Aethylens aus Aethylidenchlorür durch Natrium, welche Tollens kennen gelehrt hat, ein allgemeiner Weg zur Darstellung von Aldehydalkohol gebenden Kohlenwasserstoffen der Formel C_nH_{2n} vorgezeichnet sei.

Gemeinschaftlich mit Herrn A. Geibel habe ich schon vor einiger Zeit *) das mit dem Aethylen normal-homologe Hexylen (Alpha-hexylen) dargestellt. Wir erhielten dasselbe bei der Einwirkung von Natrium auf zweifach-gechlorten Hexylwasserstoff; es gab uns beim Erhitzen mit Salzsäure ein Chlorür, welches nach seinen physikalischen Eigenschaften mit dem Chlorhexyl aus Hexylwasserstoff identisch zu sein schien und welches mit essigsauren Salzen Hexylacetat lieferte. Letzteres habe ich nun näher untersucht und festgestellt, dafs es in der That identisch mit dem Acetat ist, welches Pelouze und Cahours **) aus Hexylwasserstoff durch Hexylchlorür erhalten haben. Beim Erhitzen mit starker Kalilauge giebt das Acetat Hexylalkohol, der nach seinen Eigenschaften identisch mit dem Alkohol von Pelouze und Cahours ist; bei der Oxydation lieferte derselbe Capronsäure, das normale Oxydationsproduct des Hexylalkohols.

Zur Darstellung von Alphaamylen habe ich zuerst Chloramyl durch Einleiten von Salzsäure in Amylalkohol bereitet, dann das Chloramyl mit Chlor behandelt, das gebildete einfach-gechlorte Chloramyl durch fractionirte Destillation aus den entstandenen Substitutionsproducten isolirt, und durch Natrium zersetzt.

Das gechlorte Chloramyl (Amylidenchlorür) verhält sich gegen Natrium ganz ähnlich wie Hexylidenchlorür; die Reaction beginnt schon bei 65° , es entsteht eine gallertförmige Masse, und diese entwickelt beim stärkeren Erhitzen Salzsäure, brennbare Gase und condensirbare Dämpfe, woraus durch fractionirte Destillation ein Kohlenwasserstoff isolirt wurde, welcher ähnliche physikalische Eigenschaften wie das bekannte Amylen besitzt. Ueber die nähere chemische Untersuchung dieses Amylens werde ich später Bericht erstatten. Vorläufig gebe ich demselben aber schon den Namen Alphaamylen,

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. CXLV, 110.

**) Ebendas. CXXXVII, 190.

indem ich nicht bezweifle, daß bei der Einwirkung von Chlor auf Chloramyl das zweite Chloratom, wie bei der Einwirkung auf Chloräthyl und Chlorhexyl, an das Kohlenstoffatom tritt, welches schon mit einem Chloratom direct verbunden ist. Hiernach würde dem gechlorten Chloramyl die Formel $C_4H_9 - CHCl_2$ zukommen, und diese führt zu $C_4H_9 - CH$, der Formel für Alphaamylen, für den daraus isolirten Kohlenwasserstoff.

Berlin, org. Laboratorium der Gew.-Academie.

72. A. Horstmann: Zur Theorie der Dissociationserscheinungen.

(Mitgetheilt von Hrn. H. Wichelhaus.)

Die Dissociationserscheinungen stehen in scheinbarem Widerspruch mit der sehr wahrscheinlichen Annahme, daß alle Molecüle eines Körpers der zersetzenden Kraft der Wärme den gleichen Widerstand entgegen setzen und deshalb alle bei einer und derselben Temperatur zerlegt werden müssen.

Pfaundler *) hat zuerst darauf aufmerksam gemacht, wie dieser Widerspruch durch die dynamische Gastheorie gelöst wird.

Es ist nach dieser Theorie bekanntlich die Temperatur eines Gases proportional der mittleren lebendigen Kraft der Molecularbewegung, die wir als Wärme beobachten. Die lebendige Kraft der einzelnen Molecüle kann in Folge der fortwährenden Zusammenstöße nicht jener mittleren lebendigen Kraft gleich sein. Die Temperatur eines Molecüles kann innerhalb ziemlich beträchtlicher Gränzen schwanken und wird im Allgemeinen von der mittleren Temperatur des Gases, die das Thermometer anzeigt, verschieden sein. Werden nun die Molecüle eines Gases bei einer bestimmten Temperatur zersetzt und liegt die Mitteltemperatur in der Nähe der Zersetzungstemperatur, so wird diese letztere von einigen Molecülen überschritten, und wir beobachten die Erscheinung der Dissociation.

Diese Erklärung wurde von Naumann **) weiter ausgebildet, welcher zeigte, wie der Grad der Zersetzung von der relativen Lage der Mitteltemperatur und Zersetzungstemperatur, und von der Vertheilung der Temperaturen unter die Molecüle abhängt.

Es liegt nun nahe, über die Art der Vertheilung der Temperaturen eine Hypothese zu machen, die in der dynamischen Gastheorie schon öfter ***) angewendet wurde, die Hypothese nämlich, die Ver-

*) Pogg. Ann. Bd. 131 S. 60.

**) Ann. Chem. Pharm. V. Suppl. Bd. 341.

***) Von Clausius, Maxwell und Anders wurde die in Rede stehende Hypothese eigentlich nur auf die Vertheilung der Geschwindigkeiten bei der geradlinig fortschreitenden Bewegung der Molecüle angewendet. Die Bewegung, welche die