

## II. Bromwasserstoffsäure.

| Temperatur.     | Spec. Gew. | Procentgehalt. | Aequivalent. |
|-----------------|------------|----------------|--------------|
| 14 <sup>o</sup> | 1,490      | 48,17          | 168,2        |
| 14 <sup>o</sup> | 1,485      | 47,87          | 169,2        |
| 13 <sup>o</sup> | 1,460      | 46,09          | 175,7        |
| 14 <sup>o</sup> | 1,451      | 45,45          | 178,2        |
| 13 <sup>o</sup> | 1,438      | 44,62          | 181,5        |
| 13 <sup>o</sup> | 1,431      | 43,99          | 184,1        |
| 13 <sup>o</sup> | 1,419      | 43,12          | 187,8        |
| 13 <sup>o</sup> | 1,368      | 39,13          | 207,0        |
| 13 <sup>o</sup> | 1,349      | 37,86          | 213,9        |
| 13 <sup>o</sup> | 1,335      | 36,67          | 220,9        |
| 13 <sup>o</sup> | 1,302      | 33,84          | 239,4        |
| 13 <sup>o</sup> | 1,253      | 29,68          | 272,9        |
| 13 <sup>o</sup> | 1,232      | 27,62          | 293,3        |
| 13 <sup>o</sup> | 1,200      | 24,35          | 332,6        |
| 14 <sup>o</sup> | 1,164      | 20,65          | 392,3        |
| 14 <sup>o</sup> | 1,131      | 16,92          | 478,7        |
| 14 <sup>o</sup> | 1,118      | 15,37          | 527,0        |
| 14 <sup>o</sup> | 1,097      | 12,96          | 625,0        |
| 14 <sup>o</sup> | 1,089      | 11,94          | 678,4        |
| 14 <sup>o</sup> | 1,075      | 10,19          | 494,9        |
| 14 <sup>o</sup> | 1,055      | 7,67           | 1056,1       |

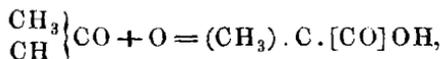
Kopenhagen, den 18. April 1870.

## 119. Ad. Claus: Chemische Constitution des Acroleins.

(Eingegangen am 24. April, verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Vor einiger Zeit ist von Hrn. Kolbe bei Darlegung seiner Ansichten über die Constitution des Glycerins und dessen Derivaten (Ann. Chem. u. Pharm. CL., 349) die Hypothese ausgesprochen und zu begründen gesucht worden, dass das Acrolein nicht als ein Aldehyd, sondern als ein Aceton, und dem entsprechend der Allylalkohol nicht als ein primärer, sondern als secundärer Alkohol aufzufassen sei; — abgeleitet ist diese Annahme von Hrn. Kolbe einmal aus der vielfach bestätigten Thatsache, dass aus dem Glycerin unter fast gleichen Bedingungen Isopropyljodür und Allyljodür entsteht und dann zweitens namentlich aus der von Hrn. Linnemann angegebenen Bildung von Isopropylalkohol aus Acrolein durch directe Wasserstoffaddition. Hat auch die erstere Thatsache durch die Untersuchungen des Hrn. Erlenmeyer (Ann. Chem. u. Pharm. CXXXIX., 211) bereits ihre einfache und naturgemässe Erklärung für die gewöhnliche Auffassung der Allylverbindungen gefunden: so muss man zugeben, dass für die letztere Reaction (die Wasserstoffaddition zum Acrolein)

die von Hrn. Kolbe dem Acrolein vindicirte Acetonformel eine einfache Interpretation gestattet, der gegenüber die Auffassung des Acroleins als Aldehyd nicht concurriren kann. Allein wenn man nun andererseits die Oxydation des Acroleins zu Acrylsäure mit der Acetonformel zu erklären sucht, so stellen sich dabei der Ansicht des Hrn. Kolbe so grosse Schwierigkeiten entgegen, dass ihre Annehmbarkeit mehr als zweifelhaft erscheinen muss: denn in der Gleichung



die in dieser Schreibweise vielleicht auf den ersten Blick einfach erscheinen mag, ist, wenn man dem darin ausgedrückten, eigentlichen chemischen Vorgang auf den Grund geht, unverkennbar nicht weniger als eine vollkommene Aenderung in der Bindung des Kohlenstoffkernes ausgesprochen; zieht man aber weiter in diese Betrachtung noch die bekannte Thatsache, dass das Acrolein durch einigermassen energischer wirkende Oxydationsmittel so ungemein leicht unter Bildung von Ameisensäure, Oxalsäure, Glycolsäure etc. zerfällt, dass also in diesem Körper der Kohlenstoffkern gewissermaassen nur locker zusammenhängend und sehr geneigt ist, bei der Oxydation sich in mehrere Gruppen zu spalten; so wird man sich der Ansicht nicht verschliessen können, dass die Bildung von Acrylsäure aus Acrolein allein durch Silberoxyd nur deshalb gelingt, weil dieses Oxydationsmittel allein den Kohlenstoffkern intakt lässt: Und nach dieser Ueberzeugung wird man sich wohl schwerlich noch mit einer Interpretation, die eine Umlagerung des Kohlenstoffkernes annimmt, befreunden können. —

Da in neuerer Zeit auch von anderer Seite, wie es mir scheint zum Theil gleichfalls auf Grund der Isopropylalkoholbildung, in Betreff der Constitution der Allylverbindungen Zweifel geäussert sind, so schien es mir von Wichtigkeit, die Versuche von Hrn. Linnemann zur Bestätigung zu wiederholen, und da ich doch gerade mit der Darstellung von grösseren Mengen Acrolein für einige andere Untersuchungen beschäftigt war, so habe ich mich um so eher dieser Arbeit unterzogen. — Dabei bin ich denn mit voller Sicherheit zu dem Resultate gelangt, dass durch die Einwirkung von nascentem Wasserstoff auf Acrolein direct unter keinen Umständen, weder in alkalischer noch in saurer Lösung, Isopropylalkohol gebildet wird: Und wenn hiermit die Angaben des Hrn. Linnemann in einem auffallenden Widerspruch zu stehen scheinen, so muss ich, um diesen zu erklären, hervorheben, dass dieser Forscher eigentlich nicht angiebt, den Isopropylalkohol selbst direct erhalten und sicher nachgewiesen zu haben, sondern dessen Entstehung wesentlich nur aus dem Auftreten von Isopropyljodür bei der Jodirung der erhaltenen Alkohole geschlossen hat:

dass aber die ganz richtig beobachtete Bildung der letzteren Verbindung nur durch die Jodirung des Allylkoholes in Folge der Einwirkung von Jodwasserstoff auf das gebildete Jodallyl erfolgte.

Für die Nachweisung des Isopropylalkoholes giebt es gewiss kein einfacheres Mittel, als die Oxydation zu Aceton mittelst sauren chromsauren Kalis und Schwefelsäure, und ich habe mich durch öfters wiederholte Versuche auf's Genaueste überzeugen können, dass man auf diese Weise auch noch sehr geringe Mengen von Isopropylalkohol sicher nachzuweisen und anzufinden im Stande ist, wenn man zu einer verdünnten Lösung von chromsaurem Kali die nöthige Menge concentrirter Schwefelsäure setzt und nun, ohne weiter zu erwärmen, die den Isopropylalkohol enthaltende Flüssigkeit hinzufügt. Mit den Reductionsproducten des Acroleins, mochte ich sie nun roh, wie sie direct erhalten waren, anwenden oder die einzelnen, durch Fractionirung getrennten und entwässerten Portionen benutzen, habe ich eine wahrnehmbare Acetonreaction keinmal erhalten können. Ich glaubte Anfangs, dass vielleicht durch die heftige Acroleinentwicklung, die sich durch die Oxydation des Allylkohols einstellt, die Wahrnehmung des Acetones verdeckt und verhindert werden möchte, allein auch diesen Einwand habe ich vollkommen beseitigt, da ich jedesmal, wenn ich auch nur sehr geringe Mengen von Isopropylalkohol der allylkoholhaltigen Flüssigkeit vor der Reaction zusetzte, mit der vollsten Sicherheit die Acetonbildung wahrzunehmen und zu constatiren vermochte. Im ersten Momente entwickelt sich freilich dabei der betäubende Acroleingeruch in solchem Maasse, dass von irgend einer anderen Beobachtung keine Rede sein kann, allein nach kurzer Zeit verschwindet derselbe, und neben dem eigenthümlichen, widrigen Geruch, der fast bei allen Zersetzungen des Acroleins wahrzunehmen ist, kann man nun selbst noch nach 3 bis 4 Minuten das Aceton auf das Unverkennbarste herausfinden. — Wenn ich noch hinzufüge, dass ich etwa 200—250 Gramm Acrolein den verschiedenen Reductionen unterworfen habe, mit den dabei erhaltenen Producten aber nie auch nur eine Spur von Aceton erhalten konnte, wenn ich sie für sich oxydirte: dass dagegen im Ganzen 6 Tropfen nicht einmal vollkommen entwässerten Isopropylalkohols, die ich mit etwa 50 Ccm. Wasser gemischt hatte, genügten, um in allen den verschiedenen Oxydationsflüssigkeiten (theils bei Zusatz nach der ersten Wirkung, theils bei Zusatz vor der Reaction) auf das Deutlichste den Acetongeruch zur Wahrnehmung zu bringen: — so wird sich wohl kaum ein Zweifel gegen den Satz erheben lassen, dass durch nasirenden Wasserstoff aus Acrolein keine Spur von Isopropylalkohol gebildet wird. —

Was meine Reductionsversuche selbst anbetrifft, so habe ich mich bei deren Ausführung der Hauptsache nach an die Vorschriften des

Hrn. Linnemann gehalten, und ich kann die von ihm beobachteten und mitgetheilten Erscheinungen im Wesentlichen nur bestätigen: das Folgende möchte etwa noch der Vervollständigung hinzuzufügen sein. -- Bei der Behandlung von wässrigem Acrolein mit Natriumamalgam besteht die Hauptreaction in der Einwirkung des sich bildenden Natronhydrats auf das Acrolein: es resultirt, wenn man gereinigtes, namentlich säurefreies Acrolein, in Wasser gelöst, anwendet, fast nur die früher von mir beschriebene Hexacrolsäure, während nur sehr geringe Mengen von alkoholartigen Producten gebildet werden: dass Hr. Linnemann in einigen Fällen weniger von dieser Hexacrolsäure (er bezeichnet dieselbe als harzartige Producte) und mehr Alkohol erhalten konnte, rührt unzweifelhaft daher, dass in diesen Fällen das rohe Acrolein, wie es aus der Destillation des Glycerins hervorgegangen war, grössere Mengen von Säuren (namentlich schwefliger Säure) enthielt, die natürlich einen Theil des sich bildenden Aetznatrons binden und so dessen Wirkung wenigstens theilweise hindern mussten. -- Den Prozess in saurer Lösung habe ich in der Art ausgeführt, dass in einen, mit einem aufrechtstehenden Kühler verbundenen Kolben granulirtes Zink und das mit vielem Wasser verdünnte Acrolein gebracht und nun langsam und nach und nach verdünnte Salzsäure zugegeben wurde: Schon nach kurzer Zeit ist der Geruch nach Acrolein vollkommen verschwunden, und nach Zusatz eines weiteren Ueberschusses von Salzsäure habe ich denn, um diese vollkommen zur Wirkung gegen das Zink zu bringen, im Wasserbade erwärmt, bis die Wasserstoffentwicklung beendet war. Bei der Destillation über freiem Feuer erhält man denn nicht unerhebliche Mengen eines zum grössten Theil aus Allylalkohol bestehenden Productes, das theils in dem mitüberdestillirten Wasser gelöst ist, theils als Oelschicht auf dieser Lösung schwimmt. Eingehendere Versuche darüber, ob sich in diesem Producte grössere Mengen von Normalpropylalkohol befinden, habe ich bis jetzt noch nicht angestellt, allein so weit sich im Allgemeinen nach den Producten der Oxydation schliessen lässt, scheint dieses kaum der Fall zu sein, was mit den Angaben der Herren Erlenmeyer und Tollens übereinstimmt: Ebenso habe ich mit der Verbindung, die Hr. Linnemann Acropinakon genannt hat, und von der ich nicht unbedeutende Mengen aus den Reactionen mit Zink- und Salzsäure erhalten habe, nicht weiter gearbeitet, da sich Hr. Linnemann deren Untersuchung vorbehalten hat. Mir genügte, constatirt zu haben, dass der Vorgang bei der Wasserstoffaddition zum Acrolein nicht der Art verläuft, um Zweifel an der Aldehydnatur dieses Körpers zu gestatten.

Freiburg, April 1870.