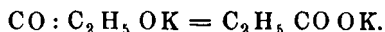


### 257. E. Hagemann: Bildung von Propionsäure aus Kohlenoxyd und Kalium- oder Natriumalkoholat.

(Eingegangen am 17. November.)

Die von Berthelot entdeckte Entstehung von Ameisensäure aus Kohlenoxyd und Kalihydrat liess die Bildung von Essigsäure und Propionsäure aus Kohlenoxyd und Kaliummethylat resp. Kaliumäthylat voraussehen. Wie bei der Bildung von Ameisensäure sich das Kohlenoxyd zwischen den Sauerstoff und Wasserstoff des Kalihydrats lagert, so entsteht Propionsäure, wenn sich Kohlenoxyd zwischen die Atomgruppen  $C_2H_5$  und OK des Kaliumalkoholats einschleibt.



Bei den allgemeinen Betrachtungen über die Fettsäuren erwähnt Kekulé\*) dieser wahrscheinlichen Entstehungsweise derselben.

Bis jetzt aber scheint diese Synthese noch nicht ausgeführt worden zu sein. Ich hielt es deshalb für wichtig, dieselbe einer genaueren Untersuchung zu unterwerfen.

In einem grösseren Kolben wurden etwa 20 Grm. Kalium oder Natrium in so viel abs. Alkohol gelöst, dass die entstandene Lösung von Alkoholat auf dem Wasserbade noch flüssig blieb, und unter häufigem, heftigem Schütteln trocknes Kohlenoxyd in den Kolben geleitet, während derselbe auf dem Wasserbade erhitzt wurde. Einerseits war der Kolben durch längere Gummischläuche mit dem Zuleitungsrohr für Kohlenoxyd, andererseits mit einem aufsteigenden Kühler verbunden. Leitet man das überschüssige Kohlenoxyd in einen Aspirator, so bemerkt man beim Schütteln am Aufhören des Wasserabflusses, dass Kohlenoxyd absorbirt wird. Wurde Kohlenoxyd mit conc. Lösungen von Kalium- oder Natriumalkoholat in Kolben eingeschmolzen, so war schon nach 3—4 stündigem Erhitzen derselben auf dem Wasserbade ein grosser Theil Kohlenoxyd absorbirt. Da bei der Darstellung des Alkoholats das Wasser nicht vollständig auszuschliessen, dasselbe also KOH oder NaOH haltig ist, so entsteht hierbei zugleich immer Ameisensäure.

Nach etwa 20stündigem Einleiten von Kohlenoxyd wurde der Kolbeninhalt mit Wasser verdünnt, mit Schwefelsäure neutralisirt und nach Eindampfen und Auskrystallisiren des grösseren Theils der schwefelsauren Salze, die Mutterlauge mit überschüssiger Schwefelsäure destillirt. Beim Neutralisiren mit Schwefelsäure scheiden sich harzige Massen, wahrscheinlich Aldehydharze ab, die durch Oxydationen von Alkoholat durch geringe Mengen von dem Kohlenoxyd beigemengter Luft entstanden zu sein scheinen. In dem sauren Destillat wurde die Ameisensäure durch Quecksilberoxyd zerstört, das

\*) Kekulé, Lehrbuch d. org. Chemie 1861. Bd. I. S. 517.

Quecksilber durch Schwefelwasserstoff entfernt und nach Neutralisation mit Kali, Eindampfen und Destillation mit einer zur Zersetzung ungenügenden Menge Schwefelsäure eine Säure erhalten, welche ein zerfließliches Kaliumsalz gab.

Bei einer andern Portion wurden aus dem zuerst erhaltenen, sauren Destillat die Bleisalze dargestellt und dieselben nach dem Eindampfen zur Trockne mit Alkohol getrennt. Das in Alkohol lösliche Bleisalz gab nach Destillation mit Schwefelsäure, theilweiser Sättigung zu  $\frac{1}{4}$  und nochmaliger Destillation ein zerfließliches, anscheinend in monoklinischen Täfelchen krystallisirendes Kaliumsalz.

Aus den Kaliumsalzen wurde ein in Blättchen und Nadeln krystallisirendes, beim Erhitzen schmelzendes, schwerlösliches Silbersalz erhalten, welches aus der eingedampften Mutterlauge in kleinen aus mikroskopischen Nadeln bestehenden Warzen krystallisirte.

0,1127 Grm. Silbersalz gaben: 0,0674 Ag = 59,81%.

Das aus der Mutterlauge erhaltene Salz gab:

0,0708 Grm. Silbersalz lieferte: 0,0425 Grm. Ag = 60,03%.

0,3021 Grm. Silbersalz gaben: 0,2186 Grm. CO<sub>2</sub> und 0,0804 Grm.

H = 19,73% C. und 2,95% H.

Propionsaures Silber verlangt: 59,66% Ag; 19,89% C; 2,76% H.

Die freie Säure zeigte den eigenthümlichen an Buttersäure erinnernden Geruch der Propionsäure und ist hiernach die Entstehung derselben bei Einwirkung von Kohlenoxyd auf Kaliumalkoholat nicht zu bezweifeln.

Die Menge der erhaltenen Propionsäure war so gering, dass die freie Säure und andere Salze derselben nicht genauer untersucht werden konnten; während bei jedem Versuch so viel Ameisensäure entstand, dass beim Zerstören derselben durch Quecksilberoxyd 6 — 10 Grm. Quecksilber reducirt wurden.

Die Addition von Kohlenoxyd scheint leichter an Kaliumalkoholat als an Natriumalkoholat statt zu finden und es scheint fast, als ob dann erst Propionsäure gebildet würde, wenn alles KOH, welches dem Alkoholat beigemischt, in Ameisensaures Kalium verwandelt worden ist. Es war z. B. bei einem Versuch, bei dem das Kohlenoxyd nur durch eine Chlörcalciumröhre getrocknet wurde, viel mehr Ameisensäure entstanden, als wenn dasselbe vorher erst mehrere Waschflaschen mit conc. Schwefelsäure passirte.

Marburg, 14. November 1871.

Laboratorium des Prof. Carius.