

sich nach der Methode von Merz und Kollarits in grösserer Menge darstellen lassen, jene Kohlenwasserstoffe in reinem Zustande zu erhalten; im entgegengesetzten Falle wären wohl Versuche zur direkten Synthese, welche auch über die relative Stellung der Gruppen mehr Anhaltspunkte geben würde, am Platze. Da van Dorp und Behr mit diesem Gegenstande beschäftigt zu sein scheinen, so haben wir unsere Versuche nach dieser Richtung hin vorläufig eingestellt und wollen nur darauf aufmerksam machen, dass das dem festen Tolyphenylketon entsprechende Benzyltoluol wahrscheinlich ein fester Körper sein wird, dessen Schmelzpunkt um einige Grade höher liegen müsste wie der des Benzylbenzols, ähnlich wie das Tolyphenylketon um etwas höher schmilzt wie das Diphenylketon.

249. G. A. Barbaglia: Zur Kenntniss des käuflichen und des reinen Isobutylaldehyds und Isobutylalkohols.

(Aus dem Berl. Universitäts-Laboratorium CLXIX.)

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Einige vergleichende Beobachtungen über das von mir in diesen Berichten¹⁾ beschriebene Monochloraldehyd mit dem Monochloraceton haben mich überzeugt, dass die beiden Chlorverbindungen nicht isomer, wie ich angegeben habe, sondern identisch sind.

In der Befürchtung, dass der von mir in meinen Versuchen gebrauchte Isobutylaldehyd eine gewisse Menge Aceton enthalte, machte ich zwei Dampfdichtebestimmungen, und die erhaltenen Resultate bestätigten allerdings meine Voraussicht.

Ehe ich die zu diesem Zwecke angestellten Analysen anführe, will ich bemerken, dass ich die von mir in meinen Versuchen verbrauchten $3\frac{1}{2}$ Kilogramm Isobutylaldehyd in der unter der Leitung von Hrn. Dr. Krämer stehenden chemischen Fabrik von Kahlbaum gekauft habe, und dass ich jedesmal vor dem Gebrauche seine Identität durch fractionirte Destillation festzustellen suchte und ihn in drei Theile bei folgenden Temperaturen trennte:

1. Theil von 56 bis 60°,
2. - - 60 - 68°,
3. - - 68 - 75°.

Die Gewichts-Verhältnisse der drei verschiedenen Theile habe ich nicht beständig gefunden, sondern sie schwankten, indem ich auf 1 Kilogramm erhielt

¹⁾ Diese Berichte VI, 317.

vom 1. Theil zwischen G. 150 und G. 300,	
- 2. - - - - 600 - - 800,	
- 3. - - - - 150 - - 250.	

Den ersten Theil habe ich mit Natriumbisulfit behandelt und dabei bildete sich immer ein reichlicher krystallinischer Niederschlag; den zweiten Theil habe ich zum Zwecke meiner Versuche mit Chlor behandelt, und den dritten Theil, da er durch Natriumbisulfit kaum mehr einen geringen Niederschlag gab, habe ich stets unbenutzt gelassen. Ich habe folglich nur den ersten Theil analysiren können. Zuerst habe ich eine Dampfdichtebestimmung des nur durch fractionirte Destillation getrennten Theiles (Siedepunkt 56—60°) gemacht, dann eine zweite der durch die Natriumhydrosulfitverbindung gereinigten Flüssigkeit. Beide Substanzen wurden vor der Bestimmung über Calciumchlorid getrocknet. — Hier sind die Resultate:

Erste Bestimmung.	Zweite Bestimmung.
28.46	28.81,

welche fast der theoretischen Ziffer des Acetons (29) und nicht derjenigen des Isobutylaldehyds (36) entsprechen.

Hiernach müssen wir den ersten Theil als reines Aceton annehmen.

Wenn wir jetzt die geringe Menge Aceton (welcher im zweiten nicht direct analysirten Theil sich befindet) berechnen wollen, brauchen wir nur die Menge vom erhaltenen Monochloraceton abzuziehen. Aus meinen vor einigen Monaten angestellten Versuchen habe ich erfahren, dass 500 Gr. Flüssigkeit 150 Gr. Monochloraceton gaben. Nun verhalten sich die Molekulargewichte des Monochloracetons und des Acetons:

$$92.5 : 58 = 150 : X.$$

$$X = \frac{58.150}{92.5} = 94.$$

Ziffern, welche durch 5 dividirt, 18.8 Aceton in 100 Theilen oder 188 Gr. Aceton in einem Kilogr. Flüssigkeit ergaben.

Wenn wir 150 Gr. (15 pCt.) als geringste Menge des ersten Theiles, welchen ich als reines Aceton befunden habe, zu 188 Gr. (18.8 pCt.) der geringsten Menge Aceton des zweiten Theiles addiren, so haben wir 338 Gr. Aceton pro Kilogramm oder 38.8 pCt., welcher im käuflichen Aldehyd enthalten war. — Wenn wir zu diesem Theile 338 Gr. (38.8 pCt.) noch die 150 Gr. (15 pCt.), die geringste Menge des dritten Theiles der Flüssigkeit, addiren, so haben wir endlich 488 Gr. (48.8 pCt.) unbrauchbarer oder schädlicher Substanz, welche in diesem Aldehyd enthalten war.

Die Anwesenheit von Isobutylaldehyd in dieser Flüssigkeit war schon im vorigen December bei der Polymerisation bewiesen und

findet sich in diesem Berichte¹⁾ publicirt. — Ich will jetzt ausserdem bemerken, dass ich die Menge polymerisirten Aldehyds, im Vergleich mit der ganzen Menge der gebrauchten Flüssigkeit, sehr klein gefunden habe, und dass die übrige Flüssigkeit einen deutlichen Acetongeruch zeigte.

Woher kommt nun die angeführte grosse Masse Aceton? Kommt sie aus dem Isobutylalkohol her oder aus andern Substanzen? Mit andern Worten — kann der Isobutylalkohol in Berührung mit der oxydirenden Mischung von Kaliumbichromat und Schwefelsäure in Aceton direct sich verändern? Oder kommt das Aceton aus Isopropylalkohol? —

Um dieses Problem zu lösen, habe ich mich mit dem Studium des käuflichen Isobutylalkohols und dann mit seiner Reinigung beschäftigt.

Um seine relative Güte zu kennen, habe ich drei verschiedene Qualitäten käuflichen Isobutylalkohols der frationirten Destillation unterworfen, mit den folgenden Resultaten:

Käuflicher Isobutylalkohol.	Gefunden.		Theorie: $C_4H_{10}O$.
	1. Theil.	2. Theil.	
	v. 103—107°.	v. 107—108.5°.	v. 108.5—112°.
1. Qualität auf 500 Gr.	190 Gr. (38 pCt.)	170 Gr. (34 pCt.)	120 Gr. (24 pCt.)
2. - - 1000 -	360 - (36 -)	350 - (35 -)	285 - (28 -)
3. - - 1000 -	370 - (37 -)	325 - (32 -)	295 - (29 -)

Ich habe vom ersten und zweiten Theile des ersten Alkohols die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung gemacht:

	Gefunden.		Theorie: $C_4H_{10}O$.
	1. Theil.	2. Theil.	
Kohlenstoff	62.50	63.21	64.81
Wasserstoff	13.28	13.37	13.51

Ich habe zuletzt auch eine Dampfdichtebestimmung vom ersten und zweiten Theil des zweiten Alkohols gemacht, und hier sind die Resultate:

	Gefunden.		Theorie $C_4H_{10}O$.
	1. Theil.	2. Theil.	
	35.23	36.01	37.

Hierdurch ist klar, dass der käufliche Alkohol, besonders der erste, welcher für Bereitung meines Aldehyds gedient hat, von absoluter Reinheit weit entfernt ist.

Um zu beweisen, ob der Isobutylalkohol in Berührung mit der oxydirenden Mischung in Aceton sich verändert, war zuerst nöthig, ganz reinen Alkohol zu haben. Ich versuchte verschiedene Arten der Reinigung. Die folgende gab gute Resultate: Der Isobutylalkohol wird

zuerst durch Aetzkali gesättigt und durch Kohlenbisulfid in Kaliumxanthogenat verwandelt. Dieses Salz wird drei Mal aus Aethylalkohol umkrystallisirt und durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt und destillirt. Die Flüssigkeit ward dann durch fractionirte Destillation vom grössten Theil des Schwefelkohlenstoffs getrennt. do

Die Kaliumbestimmung des Salzes aus zwei verschiedenen Darstellungen gab mir folgende Resultate:

Salz.	2. Krystallisation.	3. Krystallisation.
Erste Darstellung	21.01	20.99
Zweite Darstellung	{ 21.15 21.16	20.95.

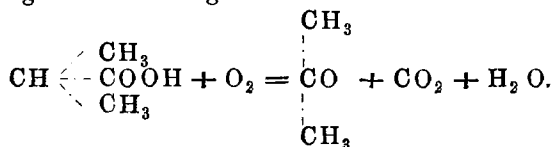
Die Ziffern stimmen fast mit der Theorie 20.828 überein.

Nun wird der auf diese Weise erhaltene Alkohol mit der oxydirenden Mischung in einer Retorte destillirt und das Destillat mit Natriumbisulfid behandelt, dann verschiedene Mal mit Aether gewaschen. Die Krystalle wurden durch Natriumcarbonat zersetzt, das Destillat getrocknet und sogleich analysirt. Hier ist die Dampfdichtebestimmung:

Gefunden.	Theorie. C ₄ H ₈ O.
35.99	36.

Die getrocknete Flüssigkeit ward mit Chlor, nachher mit Wasser und einer concentrirten Lösung von Aetzkali behandelt, wodurch keine Carminrothfärbung hervorgebracht wurde.¹⁾

Es scheint mir hierdurch bewiesen, dass der Isobutylalkohol unter den gewöhnlichen Bedingungen, unter denen er in Aldehyd verändert wird, keine Spur von Aceton giebt. Es entsteht vielmehr neben Isobutylaldehyd nur eine gewisse Menge Isobuttersäure. Ich sage, unter den gewöhnlichen Bedingungen, weil, wie Popoff bewiesen hat²⁾, wenn überschüssige Isobuttersäure mit einer wässerigen Lösung von Chromsäure in zugeschmolzener Röhre bei 140—150° während 18—20 Stunden erhitzt wird, sich eine gewisse Menge Aceton nach der folgenden Gleichung bildet:



Schliesslich scheint es mir völlig bewiesen:

1) Dass der in der Kahlbaum'schen Fabrik gekaufte Isobutylaldehyd eine Mischung von diesem Körper mit grossen Mengen Aceton war, und der Isobutylalkohol eine Mischung von diesem

¹⁾ Diese Reaction dient, um Spuren Aceton zu entdecken.

²⁾ Zeitschrift f. Chemie. 1. Heft. 1871. S. 4.

Körper mit verschiedenen fremden Substanzen, sehr wahrscheinlich mit grossen Mengen Isopropylalkohol.

2) Dass wir noch kein industrielles Verfahren kennen, um ganz reinen Isobutylalkohol und folglich reinen Isobutylaldehyd darzustellen, obgleich das von mir oben angegebene Verfahren sehr gut zur Reinigung des käuflichen Alkohols dienen kann.

3) Dass Isobutylalkohol nicht unter den gewöhnlichen Bedingungen der Aldehydbereitung in Aceton übergeführt wird, so dass die grosse Menge des im käuflichen Isobutylaldehyd gefundenen Acetons, sehr wahrscheinlich aus Isopropylaldehyd herrührte.

Ich weiss nicht, ob Hr. Dr. Krämer meine Ansicht theilt. In dem Falle, dass er eine andere Meinung hat, würde ich ihn ersuchen, eine neue Reihe von Versuchen mit mir gemeinsam anzustellen. — Das Resultat sei, wie es wolle, es bleibt die Thatsache bestehen, dass er, wenn er nicht zu sicher über die Reinheit seines Produktes gewesen wäre, dasselbe einer genauen Controlle unterworfen hätte, den grossen Fehler, Aceton für Isobutylaldehyd zu verkaufen, nicht gemacht haben würde, und dass ich, wenn ich nicht zu viel Zutrauen in die Produkte der Kahlbaum'schen Fabrik gehabt, nicht mit Fractionirungen und Siedepunktsbestimmungen zufrieden gewesen sein, sondern die Produkte der Fractionirung analysirt haben würde. Ich würde damit die Arbeit eines Jahres vermieden haben und nicht in den Irrthum gefallen sein: Acetonderivate für Isobutylderivate anzusehen. Jedoch dienen drei Thatsachen zu meiner Entschuldigung: erstens sieden das Isobutylaldehyd und das Aceton fast bei derselben Temperatur und zweitens geben beide Körper mit Silbernitrat und Natriumbisulfit genau dieselbe Reaction. Drittens brachte die Thatsache der von mir im vorigen December entdeckten Polymerisation die tiefe Ueberzeugung in mir hervor, dass der betreffende Körper nicht Aceton sondern Isobutylaldehyd sei. Trotzdem waren mir die verschiedenen Arbeiten von Glutz, Fischer, Bischoff und Henry über Aceton bekannt, und die fruchtlosen Versuche zur Oxydation der Chlorverbindung mussten mich schliesslich zur entgegengesetzten Ansicht leiten. Das sind die Gründe, welche meinen Irrthum erklären. Wie sich die Irrthümer der Fabrik erklären lassen, ist mir unbekannt. Jedenfalls beweisen diese Erfahrungen auf's Neue, dass man bei einer chemischen Unternehmung die Reinheit der anzuwendenden Materialien auf das Genaueste controlliren muss, um auf dem zu bearbeitenden Terrain sicher zu sein.