

Die entweichenden Dämpfe brennen mit zwar grüner, doch nicht reiner Flamme. Bei richtig temperirtem Sieden hebt sich indessen die Flamme als flackerndes Feuer vom Steigrohr ab und repräsentirt nun die ganz reine Borsäurereaction.

Es ist bekannt, dass schwache chemische Affinitäten durch mechanische Kräfte überwunden werden können. Diese Thatsache lässt sich in eleganter Weise durch eine schwach essigsäure Cyaninlösung darthun. Führt man in die Flüssigkeit Seide ein, so findet Zersetzung statt; die völlig farblose essigsäure Verbindung zerfällt, und die Faser färbt sich durch Flächenanziehung prächtig blau.

Auch zum experimentellen Beweis der Thatsache, dass bei verschiedenen Temperaturen verschiedene Körper es sind, die sich in wässriger Lösung befinden (Erklärung der abnormen Löslichkeit z. B. des Glaubersalzes) ist das Cyanin sehr geeignet. Eine schwach saure, also absolut farblose Cyaninlösung färbt sich, wie bereits Schönbein gezeigt hat, unter Zerfall in Säure und Cyanin, durch Erhitzen prachtvoll blau. Beim Erkalten nimmt die Intensität der Färbung ab, und die Flüssigkeit wird schliesslich wieder völlig farblos.

Zürich, Universitätslaboratorium, December 1873.

#### 410. E Linnemann: Beiträge zur Feststellung der Lagerungsformel der Allylverbindungen und der Acrylsäure.

(Eingegangen am 19. Decbr.; vorgetr. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

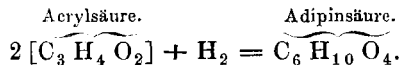
Erste Abtheilung.

##### Verhalten der Acrylsäure gegen aus saurer Lösung nascirenden Wasserstoff und gegen Oxydationsmittel.

Die Thatsache, dass die Acrylsäure beim Behandeln mit Natriumamalgam durch directe additionelle Aufnahme von einem Molekül Wasserstoff in Propionsäure übergeht, ist für die Feststellung der Natur des Anfangsgliedes der Acrylsäurereihe von einiger Wichtigkeit.

Von grösserem Werthe wäre es gewesen, wenn sich bei der Acrylsäure die sogenannte „Pinakonreaction“ vollzogen hätte, d. h. wenn zwei Moleküle Acrylsäure sich mit einem Molekül Wasserstoff zu verbinden im Stande wären.

Hier müsste eine Säure von der Zusammensetzung der Adipinsäure entstehen:



Da zwei Adipinsäuren bekannt sind, welche beide synthetisch erhalten wurden, sodass man annehmen darf, die eine von beiden

enthalte zweimal die Methylgruppe, die andere aber gar nicht, so wäre, falls die eine oder andere Adipinsäure unter diesen Umständen aus Acrylsäure darzustellen gewesen, ein gewichtiger Rückschluss auf die Lagerungsformel der Acrylsäure möglich geworden.

Da ich früher die Beobachtung gemacht, dass sich die Pinakonreaction besonders gerne in saurer Lösung vollzieht, so zog ich es vor, den Wasserstoff diesmal in saurer Lösung auf Acrylsäure einwirken zu lassen. Da ferner nach den Mittheilungen von Caspary und Tollens <sup>1)</sup> beim Behandeln von Dibrompropionsäure mit Zink und Schwefelsäure Acrylsäure erhalten wurde, dieselbe sich somit bei gewöhnlicher Temperatur in saurer Lösung nur schwierig mit Wasserstoff zu verbinden versprach, so schien es weckmässig, die Einwirkung bei etwas erhöhter Temperatur vor sich gehen zu lassen.

Als ich eine Lösung von acrylsaurem Natron in einer am Rückflusskühler befindlichen Retorte durch 15 Stunden im kochenden Wasserbade mit Zink und Schwefelsäure behandelte, derart, dass durch stets erneuerten Zusatz kleiner Mengen von Schwefelsäure eine fortwährende schwache Gasentwicklung unterhalten wurde, hatte ich vollständigen Erfolg.

Unter diesen Umständen wurde zwar keine nachweisbare Menge von Adipinsäure gebildet; aber die in Anwendung gebrachte Acrylsäure war so vollständig in Propionsäure übergegangen, dass keine unveränderte Acrylsäure mehr nachgewiesen werden konnte.

Ehe ich zur näheren Beschreibung der erhaltenen Propionsäure, welche übrigens sich als völlig identisch mit der Propionsäure aus Propylalkohol erwies, übergehe, muss ich einige Angaben über die Gewinnung des in Verwendung gekommenen acrylsauren Natrons machen.

Für meine noch nicht beendete Untersuchung der Acrylsäure dient als Rohmaterial ein Natronsalz, welches durch Oxydation einer wässerigen Acrolöinlösung mit Silberoxyd erhalten ist. Dieses rohe Natronsalz, welches alle bei genannter Oxydation entstehende Säuren einschliesst, enthält unter Anderem auch ein ausserordentlich zerfliessliches, selbst in kaltem absolutem Alkohol sehr leicht lösliches, beim Verdunsten der alkoholischen Lösung als „Schmiere“ bleibendes Natronsalz. Um dieses Salz zu isoliren, muss das rohe Natronsalz wiederholt mit beträchtlichen Mengen von kaltem absolutem Alkohole ausgezogen werden. Hierbei löst sich nun auch eine geringe Menge eines in kaltem absolutem Alkohol nur schwer löslichen Salzes mit auf, welches beim Verdunsten der alkoholischen Lösung sich successive ausscheidet und dann durch wiederholtes Waschen mit kleineren Mengen absoluten Alkohols rein erhalten werden kann.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. u. Pharm. CLXVII, Heft 2—3, S. 255.

Dieses Salz hat die Zusammensetzung des acrylsauren Natrons und alle Eigenschaften, wie solche in neuerer Zeit für dasselbe aus den Mittheilungen von Wislicenus <sup>1)</sup> und Anderen bekannt geworden.

Dieses Salz diene zu den nachfolgenden Versuchen, und es sei deshalb etwas näher beschrieben.

Aus mikroskopischen, linsenförmigen Nadelchen bestehend, zerfließt es an mässig trockener Luft nicht, wohl aber an feuchter Luft, oder unter eine Glocke neben Wasser gestellt. Es stellt eine weisse, leichte, lockere Salzmasse dar, deren wässrige Lösung fast farblos ist und nur einen Stich in's Gelbliche besitzt. Die kochend heiss vollkommen gesättigte wässrige Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer Gallerte, in der unter dem Mikroskope keine bestimmten Formen erkannt werden können. In kaltem absolutem 99procentigem Alkohole ist das Salz nur wenig auflöslich, und eine kochend bereitete Lösung scheidet beim Erkalten Nichts aus. Es ist also dieses Salz in kochendem 99procentigem Alkohol kaum merklich löslicher, als in kaltem. Verdünnter Weingeist löst es zwar reichlicher, 80procentiger Weingeist sogar sehr leicht; aber auch hier tritt für keinen Concentrationsgrad die Erscheinung ein, dass beim Erkalten kochend bereiteter Lösungen Etwas krystallisire. Verdunstet man eine Lösung des Salzes in 80procentigem Weingeiste auf dem Wasserbade, bis sich auf dem zurückbleibenden Syrup ein Häutchen zeigt, so erstarrt der erkaltete Syrup beim Berühren sofort krystallinisch. Unter dem Mikroskope zeigen sich alsdann zu Gruppen vereinigte haar- und linsenförmige Nadeln.

Dieses Natronsalz ändert bei 250° C. sein Ansehen noch nicht; stärker erhitzt, entlässt es aber zunächst etwas saure Dämpfe, bläht sich auf, wird grau und zersetzt sich dann unter theilweisem Schmelzen und unter starker Verkohlung und Aufblähen, indem brenzliche Produkte abdestilliren.

Das Salz ist also ohne Zersetzung nicht schmelzbar. Mit trockener gasförmiger Jodwasserstoffsäure behandelt, entsteht  $\beta$ -Jodpropionsäure, wie schon Wislicenus <sup>2)</sup> als charakteristisches Kennzeichen für acrylsaures Natron angegeben. Die gebildete Jodpropionsäure kann durch Schütteln mit Aether und Verdunsten der Lösung leicht erhalten werden.

Das über Schwefelsäure getrocknete Salz, geglüht und mit Schwefelsäure abgeraucht, enthielt 24.01 pCt. Na, insofern 0.2745 Gramm Salz 0.2035 Grm.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  lieferten; das acrylsaure Natron enthält 24.47 pCt. Na.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. u. Pharm. Bd. CLXVI, Heft 1, S. 2, 24.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. u. Pharm. Bd. CLXVI, Heft 1, S. 1—2.

Es geht hieraus zur Genüge hervor, dass das hier beschriebene Natronsalz identisch ist mit dem acrylsauren Natron, wie es von Wislicenus und Anderen seither beschrieben wurde. Erwähnen will ich noch, dass es sich auch gegen Metallsalze wie das acrylsaure Natron verhielt.

Ob die in diesem Natronsalze enthaltene Acrylsäure in jeder Beziehung identisch ist mit der bei  $139.78^{\circ}$  C. siedenden und bei  $+7^{\circ}$  C. bis  $+8^{\circ}$  C. schmelzenden, von mir bereits kurz beschriebenen<sup>1)</sup> Acrylsäure, kann ich heute, nach gerade an den Natronsalzen beobachteten und noch nicht erklärten Unterschieden, noch nicht entscheiden.

Es schien deshalb aber auch erforderlich, die Genesis des zu den nachfolgenden Versuchen verwendeten Natronsalzes so ausführlich mitzuthellen.

Die Salze der Propionsäure sind in der letzten Zeit so gut untersucht worden und ihre Eigenschaften so wesentlich verschieden von den Eigenschaften der acrylsauren Salze, dass es mir möglich war, die nachfolgende Untersuchung mit nur 5 Grm. des oben beschriebenen acrylsauren Natrons durchzuführen.

Nachdem das acrylsaure Natron fünfzehn Stunden in Eingangserwähnter Weise der Wirkung des nascirenden Wasserstoffes ausgesetzt gewesen, wurde mit Schwefelsäure übersättigt, bis zur Krystallisationsfähigkeit des Destillationsrückstandes abdestillirt und die Mutterlauge, sowie das Auskrystallisirte wiederholt unter Zusatz von Wasser destillirt, so lange bis die saure Reaction des Uebergehenden nur noch sehr schwach war.

Der Destillationsrückstand enthielt, wie schon erwähnt, keine Adipinsäure oder sonst eine isolirbare organische Substanz.

Das mit Soda neutralisirte und zur Trockne gebrachte saure Destillat wurde mit absolutem, 99volumprocentigem Alkohol ausgekocht. Hierbei blieb ein Rückstand, welchem von 80procentigem Weingeist nur noch Spuren entzogen wurden, die nicht als acrylsaures Natron erkannt werden konnten. Der Rückstand bestand aus schwefelsaurem und kohlen-saurem Natron, sowie kohlen-saurem Zink.

Die in absolutem Alkohol kochend bereitete Lösung des erhaltenen Natronsalzes liess beim Erkalten einen Theil des Salzes auskrystallisiren. Die Mutterlauge enthielt nur noch Salz, welches mit dem auskrystallisirten vollkommen gleiche Eigenschaften besass. Keine nachweisbare Menge des in absolutem Alkohol schwer löslichen acrylsauren Natrons war aufzufinden.

Das auskrystallisirte und das in der Mutterlauge befindliche Salz, zusammen etwas über 2 Grm. betragend, hatten völlig die Eigen-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. u. Pharm. Bd. CLXIII, 95.

schaften des propionsauren Natrons, wie ich mich durch einen genauen Vergleich dieses Salzes mit reinem, aus der früher beschriebenen <sup>1)</sup> Propionsäure dargestelltem Natronsalze überzeugt habe.

Aus der heiss gesättigten Lösung in absolutem Alkohol fällt das Salz in Form eines sandigen Pulvers aus, welches unter dem Mikroskope vereinzelte Nadeln oder linsenförmige Gebilde zeigt. Auch die beim Verdunsten der alkoholischen Lösung auf dem Wasserbade bleibende weisse, glänzende Salzmasse und der beim Verdunsten der alkoholischen Lösung über Schwefelsäure bleibende Rückstand zeigen ähnliche mikroskopische Beschaffenheit. Die linsenförmigen Nadeln sind hier jedoch vorzugsweise zu Kugeln vereinigt. Beim Verdunsten der wässerigen Lösung über Schwefelsäure vereinigen sich diese Nadeln zu Dendriten.

Das Salz zerfliesst an feuchter Luft oder neben Wasser unter eine Glocke gestellt rasch, wird jedoch an trockner Luft ebenso rasch wieder fest.

Beim Erhitzen schmilzt das durch Schmelzen zuvor völlig entwässerte Salz bei 230° C. noch nicht, bei höherer Temperatur jedoch ohne Zersetzung zu einer fast farblosen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer faserig krystallinischen, seidenglänzenden, leicht zerreiblichen Masse erstarrt. Nur bei sehr starkem Erhitzen des geschmolzenen Salzes findet etwas Verkohlungs statt.

Das reine propionsaure Natron verhält sich in allen Stücken ganz gleich.

Die Löslichkeit in kochendem absolutem Alkohol ergab sich, wie folgt:

27.6485 Grm. kochend bereiteter Lösung des zuvor geschmolzenen Salzes liessen beim Abkühlen 0.2565 (bei 100° C. getrocknetes) Salz auskrystallisiren. Die bei + 20° C. filtrirte Mutterlauge enthielt auf 22.549 Grm. Lösung 0.5220 Grm. Salz.

1 Theil Salz erfordert 30 Theile kochenden absoluten Alkohol.

1 Theil Salz erfordert 42 Theile absoluten Alkohol von + 20° C.; 28 pCt. des Salzes fallen beim Abkühlen aus.

Ein Gegenversuch mit reinem propionsaurem Natron ergab, insofern:

11.8275 Grm. kochend filtrirter Lösung 0.332 Grm. Salz hinterliessen und 12.5 Grm. kochend bereiteter Lösung 0.1185 Grm. beim Abkühlen fallen liessen, dass: 1 Theil Salz 34 Theile kochenden absoluten Alkohol erfordert, und dass circa 28 pCt. des Gelösten beim Erkalten auskrystallisiren.

Diese Zahlen stimmen in Anbetracht der Versuchsfehler, die nicht zu umgehen sind, gut überein.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. u. Pharm. Bd. CLXI, 216.

Das zweimal aus kochendem absolutem Alkohol umkrystallisirte und über Schwefelsäure getrocknete Salz enthielt 23.43 pCt. Na, insofern 0.1745 Grm. Salz 0.1316 Grm. geschmolzenes  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  lieferten. Propionsaures Natron verlangt 23.95 pCt. Na.

Das beschriebene Natronsalz lieferte beim Behandeln mit gasförmiger Jodwasserstoffsäure keine Jodpropionsäure, was als Beweis für die Abwesenheit jeder Spur von Acrylsäure dienen kann.

Nachdem so die Ueberzeugung gewonnen war, dass das untersuchte Natronsalz von dem ursprünglich in Anwendung gekommenen acrylsauren Natron verschieden war, und sich als propionsaures Natron erwiesen hatte, wurde aus dem Natronsalze die Säure wieder mit Schwefelsäure abgeschieden und in das für die Propionsäure so bezeichnende basische Bleisalz übergeführt.

Ich habe dieses Salz früher beschrieben <sup>1)</sup> und auch den Weg angegeben, wie man es darstellt. Es charakterisirt sich dadurch, dass es in kaltem Wasser leicht löslich ist, und dass die kalt gesättigte Lösung beim Kochen das Salz fast vollständig wieder ausfallen lässt.

Indem ich mit der aus Acrylsäure gewonnenen Propionsäure ganz so, wie früher beschrieben, verfuhr, erhielt ich auch ganz das gleiche Resultat.

Das erhaltene in kochendem Wasser unlösliche und heiss abfiltrirte Bleisalz enthielt nach dem Trocknen über Schwefelsäure 77.2 pCt. Pb, insofern 0.4010 Grm. Salz nach dem Abglühen mit Salpetersäure 0.3339 Grm. geschmolzenes Bleioxyd lieferten. Die früher von mir angegebene Formel des basisch propionsauren Bleies verlangt 74.2 pCt. Pb. Ich habe mich jedoch seither überzeugt, dass es schwer ist, das Salz von constantem Bleigehalte zu gewinnen, ohne dass dies auf seine hauptsächlichsten Eigenschaften, die Löslichkeit in kaltem und die Schwerlöslichkeit in kochendem Wasser, einen Einfluss hätte.

Aus dem so abgeschiedenen basischen Bleisalze wurde nun mittelst Schwefelwasserstoff die Säure abermals in Freiheit gesetzt und durch längeres Kochen mit überschüssigem Silberoxyd in das Silbersalz übergeführt.

Dieses wurde nach dem Krystallisiren ganz vom gewöhnlichen Ansehen eines sehr reinen propionsauren Silbers erhalten; Eigenschaften und Zusammensetzung stimmten gleichfalls überein.

Das Salz b war aus der Mutterlauge von Salz a erhalten. Zur Verbrennung diente der Rest beider Salze. Die Silberbestimmung wurde durch Erhitzung vorgenommen, wobei das Salz ohne Verpuffung zusammensinterte und sich zersetzte.

Die Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Salzes ergab:

<sup>1)</sup> Ann. Chem. u. Pharm. Bd. CLXI, 223.

a) 0.2102 Grm. Salz hinterliessen 0.1257 Grm. Ag,  
 b) 0.1540 Grm. - - 0.0920 Grm. Ag,  
 a + b) 0.5155 Grm. gaben 0.3700 Grm. CO<sub>2</sub> u. 0.1330 Grm. H<sub>2</sub> O.

	Berechnet.		Gefunden.
C . . .	19.88	a + b) . . .	19.57
H . . .	2.76	. . .	2.86
Ag . . .	59.66	a) . . .	59.80
		b) . . .	59.74.

Die Löslichkeitsbestimmung wurde so ausgeführt, dass das mit wenig Wasser fein zerriebene Salz unter häufigem Umschütteln 24 Stunden in verkorkten Gefässen stehen blieb. Nach dem Abfiltriren wurde der Silbergehalt als Chlorsiber bestimmt. Bei einer neuerlichen Controlbestimmung mit synthetisch dargestelltem propionsaurem Silber wurde geradeso verfahren.

I. Aus Acrylsäure erhaltenes propionsaures Silber:

12.2030 Grm. bei + 23° C. gesättigte Lösung gaben 0.0753 Grm. Ag Cl.

1 Thl. propions. Silber erfordert bei + 24° C. 118 Thl. Wasser.

II. Synthetisch dargestelltes propionsaures Silber (aus reiner Propionsäure)<sup>1)</sup>:

29.0200 Gramm bei + 24° C. gesättigte Lösung gaben 0.1991 Grm. Ag Cl.

1 Thl. propions. Silber erfordert bei + 24° C. 115 Thl. Wasser.

Früher wurde gefunden<sup>2)</sup>:

1 Thl. propions. Silber erfordert bei + 18° C. 119 Thl. Wasser.

Diese Zahlen stimmen innerhalb der Genauigkeitsgrenzen derartiger Bestimmungen hinreichend überein.

Noch soll bemerkt werden, dass das reine acrylsaure Silber nach meinen Beobachtungen bei + 15° C. circa 100 Theile Wasser zur Lösung erfordert, also nicht ganz unbeträchtlich löslicher ist.

Aus den vorliegenden Versuchen geht mit Sicherheit hervor:

- I. „Dass die auf die Temperatur des kochenden Wasserbades gebrachte Acrylsäure beim Behandeln mit Schwefelsäure und Zink bis auf die kleinste Menge ein Molekül Wasserstoff aufnimmt.“

<sup>1)</sup> Ann. Chem. u. Pharm. Bd. CLXI, 221.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. u. Pharm. Bd. CLXI, 222.

II. „Dass die so aus Acrylsäure entstehende Propionsäure in jeder Beziehung identisch ist mit der bis jetzt bekannten normalen Propionsäure.“

Wenn demnach Caspary und Tollens<sup>1)</sup> am Schlusse ihrer Untersuchung über die „ $\beta$ -Bibrompropionsäure und deren Umwandlung in Acrylsäure“ zu dem Endresultate kommen: „Mit Zink und Schwefelsäure geht die Acrylsäure nicht in Propionsäure über“, so hat dies nur seine Giltigkeit für „kurze Berührung bei mittlerer Temperatur“.

Ob indessen die Acrylsäure selbst bei mittlerer Temperatur nicht dennoch durch das genannte Hydrogenisationsmittel in Propionsäure übergeführt wird, wenn die Berührung nur hinreichend lange andauert, hat der Versuch bis jetzt noch nicht entschieden. Diese Frage ist vor der Hand noch offen.

Die Bildung der Propionsäure, einer einmal die Methylgruppe enthaltenden Substanz, aus Acrylsäure und nascirendem Wasserstoffe ist für die Lagerungsformel letzterer Säure nicht ohne Bedeutung.

Zunächst wird die Acrylsäure durch diese Reaction genau in dieselbe Beziehung zur Propionsäure gebracht, wie diese sich zwischen Crotonsäure und normaler Buttersäure ergab. Man wird verführt, aus Analogie zu schliessen, die Acrylsäure enthalte die Methylgruppe.

Für die Annahme der Präexistenz der Methylgruppe in der Acrylsäure sprachen denn auch die bis jetzt vorliegenden Angaben über die Oxydationsprodukte der Acrylsäure.

Redtenbacher<sup>2)</sup> giebt an, dass aus der Acrylsäure nicht nur bei Oxydation mit Salpetersäure, sondern auch durch andere energische Oxydationsmittel, ja schon beim langen Stehen mit wässrigem Kali, „Essigsäure und Ameisensäure“, respective die Oxydationsprodukte letzterer, entstehen.

Wenn das Nichtauftreten der Essigsäure bei Oxydation des Allylalkohols<sup>3)</sup>, des Jodallyls<sup>4)</sup> und des Acrolëins<sup>5)</sup> als Beweis dafür dient, dass die genannten Allylderivate die Methylgruppe nicht enthalten, so musste das Auftreten von Essigsäure bei Oxydation der Acrylsäure ebenso entscheidend für Präexistenz der Methylgruppe in der Acrylsäure sprechen.

Da Redtenbacher der Oxydation der Acrylsäure mit Salpetersäure erwähnt, von der Chromsäure als Oxydationsmittel speciell nicht

1) Ann. Chem. u. Pharm. Bd. CLXVII, Heft 2—3, 257.

2) Ann. Chem. u. Pharm. XLVII, S. 34.

3) Ann. Chem. u. Pharm. CLIX, 101. Rinne u. Tollens.

4) Diese Ber. VI, No. 6—7, S. 388. Kekulé.

5) Ann. Chem. u. Pharm. Splbd. II. Claus.



spricht und gerade das Verhalten der Allylderivate gegen Chromsäure entscheidend war, so untersuchte ich zunächst das Verhalten der Acrylsäure gegen Chromsäure.

1) Oxydation des acrylsauren Natrons durch Chromsäure.

a) 2 Grm. des oben beschriebenen acrylsauren Natrons, 5 Grm. saures chromsaures Kali, 10 Grm. concentrirte Schwefelsäure und 100 Grm. Wasser wurden  $1\frac{1}{2}$  Stunde am Rückflusskühler gekocht. Die Lösung färbte sich nur langsam grün, die Oxydation erfolgte schwierig. Man setzte nun Wasser zu, destillirte die flüchtige Säure ab, kochte das saure Destillat anhaltend mit überschüssigem Silberoxyd, um vorhandene Ameisensäure zu zerstören, filtrirte ab und brachte das Silbersalz zur Krystallisation. Es wurde ein beim Erhitzen verpuffendes Salz erhalten, welches nichts Anderes als „reines acrylsaures Silber“ war.

1. 0.1890 Grm. hinterliessen 0.1135 Grm. Ag = 60.05 pCt. Ag,

2. 0.1350 Grm. 0.0810 Grm. Ag = 60.00 pCt. Ag;

acrylsaures Silber verlangt 60.33 pCt. Ag.

Die flüchtige Säure war also im vorliegenden Falle noch unveränderte Acrylsäure. Essigsäure hätte sich höchstens etwa noch in der Mutterlauge des analysirten Silbersalzes vorfinden können. Es wurde deshalb diese Mutterlauge bei einem zweiten Versuche, der angestellt wurde, um etwa gebildete Essigsäure möglichst von der noch unzersetzten Acrylsäure zu trennen, mit verarbeitet.

b) 4 Grm. acrylsaures Natron, 10 Grm. saures chromsaures Kali, 20 Grm. concentrirte Schwefelsäure und 100 Grm. Wasser wurden eine Stunde am Rückflusskühler gekocht. Diesmal färbte sich die Chromsäurelösung bei stärkerer Concentration etwas rascher grün, dennoch war ein nicht unbeträchtlicher Theil der Acrylsäure unoxydirt geblieben. Die erhaltene flüchtige Säure wurde wieder zunächst mit überschüssigem Silberoxyd gekocht, hierauf die Silbersalzlösung mit Soda gefällt, das Ganze zur Trockne verdampft und mit etwas kochendem absolutem Alkohol ausgezogen. Wäre unter dem Verdunstungsrückstande essigsäures Natron gewesen, so hätte dies nun vorzugsweise in Lösung gehen müssen, und ein aus dem Gelösten bereitetes Silbersalz hätte mehr oder weniger den Silbergehalt des essigsäuren Silbers zeigen müssen. Es wurden also sowohl aus dem in kochendem absolutem Alkohol Gelösten, wie aus dem darin unlöslichen Rückstande, Silbersalze bereitet. Beide erwiesen sich als reines acrylsaures Silber, und somit war die Gegenwart der Essigsäure bestimmt ausgeschlossen. Das Silbersalz aus dem in Alkohol gelösten Natronsalze enthielt 60.29 pCt. Ag, insofern 0.2015 Grm. Salz 0.1215 Grm. hinterliessen; das andere Silbersalz

enthielt 60.02 pCt. Ag, insofern 0.1770 Grm. Salz 0.1065 Grm. Ag hinterliessen. Das acrylsaure Silber verlangt 60.33 pCt. Ag.

Aus diesen Versuchen folgt:

- I. „Die Acrylsäure wird nur schwierig von Chromsäure oxydirt.“
- II. „Die Acrylsäure liefert bei Oxydation mit Chromsäure keine Essigsäure.“
- III. „Die Acrylsäure wird auch bei längerem Kochen mit überschüssigem Silberoxyd nicht, oder kaum merklich oxydirt; gewiss entsteht dabei aber keine Essigsäure.“

Angesichts dieser Erfahrungen war es nun geboten, das Verhalten der Acrylsäure nicht nur gegen Salpetersäure, sondern auch gegen Kali zu controliren. Das verwendete acrylsaure Natron war dasselbe, welches zu allen anderen Versuchen diente.

## 2) Oxydation der Acrylsäure mittelst Salpetersäure.

Vermischt man 3 Grm. acrylsaures Natron mit 10 C.C. rauchender Salpetersäure, so findet bei gewöhnlicher Temperatur kaum bemerkbare Einwirkung statt. Erhitzt man jedoch nur gelinde, so tritt plötzlich eine heftige Reaction ein, die indessen bald verlaufen ist. Mit dieser Reaction ist die eigentliche Oxydation der Acrylsäure auch beendet, und hat man nur noch nöthig, einigemal gelinde zu erwärmen, um etwas nachzuhelfen. Die ganze Reaction wurde am Rückflusskühler bei guter Kühlung vorgenommen. Um etwa vorhandene flüchtige Säure zu erhalten, wurde nun mit Wasser versetzt und so lange abdestillirt, bis der Destillationsrückstand von Neuem salpetrige Säure zu entwickeln anfing. Das schwach saure Destillat wurde mit überschüssigem Silberoxyd gekocht, worauf aus der ziemlich stark eingeeengten Silberlösung ein in kleinen, isolirten, glänzenden, gelblich-weissen Nadeln anschiessendes Salz, aber nur in geringer Menge erhalten werden konnte. Es stellte sich als salpetrigsaures Silber heraus.

Im sauren Destillate war somit weder unveränderte Acrylsäure, noch eine flüchtige Fettsäure vorhanden.

Das eigentliche in reichlicher Menge vorhandene Oxydationsprodukt der Acrylsäure ist im Destillationsrückstande. Neutralisirt man diesen theilweise mit Kali, so erhält man mit essigsaurem Silber, essigsaurem Blei, essigsaurem Kupfer, Baryt und Kalk amorphe Niederschläge. Der Silberniederschlag färbt sich sehr leicht braun am Lichte, und aus einem derartig bereits verändertem Niederschlag wurde durch Schwefelwasserstoff eine syrupartige, nicht flüchtige, in Alkohol leicht lösliche Säure abgeschieden. Noch muss bemerkt werden, dass, wenn man den noch nicht neutralisirten Destillationsrückstand mit salpetersaurem Silber versetzt, ein weisser Niederschlag

erhalten wird, der sich als oxalsaures Silber erwies; die Menge desselben war jedoch äusserst gering.

Ich werde auf das Hauptoxydationsprodukt der Acrylsäure durch Salpetersäure bei einer späteren Gelegenheit zurückkommen; so viel ergibt sich aber aus den vorstehenden Versuchen zur Zeit bereits als sicher, dass:

„Die Acrylsäure durch erwärmte concentrirte Salpetersäure leicht oxydirt wird, und dass dabei keine Essigsäure entsteht.“

### 3) Verhalten des acrylsauren Natrons gegen wässriges und schmelzendes Kali.

Nach Redtenbacher wird die Acrylsäure bei längerem Stehen mit wässrigem Kali durch den Sauerstoff der Luft leicht zu Essigsäure und Ameisensäure oxydirt.

Von der Meinung ausgehend, dass recht günstige Bedingungen für eine solche Oxydation obwalteten, erwärmte ich 3 Grm. acrylsaures Natron 10 Stunden lang mit 10 Grm. Kali und 50 Grm. Wasser auf dem kochenden Wasserbade in flacher Schale an offener Luft. Während dieser Zeit wurde das abdunstende Wasser in der Schale häufig ersetzt. Am Ende dieser 10stündigen Erhitzungsperiode war das Kali grösstentheils in kohlen-saures Salz übergegangen, und die Lösung hatte eine schwach braune Farbe angenommen.

Die Masse wurde nun mit Schwefelsäure übersättigt und abdestillirt. Das äusserst schwach sauer reagirende Destillat reducirte sich beim Kochen mit Silberoxyd nicht, was schon die Abwesenheit von Ameisensäure bewies.

Die vom Silberoxyd abfiltrirte Lösung enthielt nur so wenig Salz, dass selbst aus den letzten Mengen der eingedunsteten Lösung nur zwei etwa erbsengrosse kugelige Aggregate krystallisirten Salzes erhalten werden konnten. Eine kleine Menge hiervon erhitzt, verpuffte, der Rest, mit gasförmiger Jodwasserstoffsäure behandelt und mit Aether extrahirt, lieferte alsdann einen Verdunstungsrückstand, der unter dem Mikroskope deutlich die sechseitigen Blättchen der  $\beta$ -Jodpropionsäure erkennen liess.

Diese geringe Menge Silbersalz rührte somit von nichts Anderem als einer geringen Menge unveränderter Acrylsäure her.

Vorstehender Versuch über das Verhalten der Acrylsäure gegen wässriges Kali und Luft bei der Temperatur des kochenden Wasserbades ergab also, dass die Acrylsäure zwar rasch verschwindet (das entstehende Produkt werde ich später beschreiben), dass aber hierbei

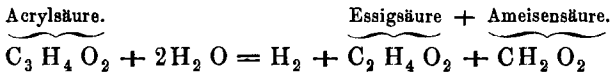
„weder Essigsäure, noch Ameisensäure entsteht“.

Ich habe nur noch hinzuzufügen, dass ich beim Schmelzen von acrylsaurem Natron mit Kalihydrat nicht glücklicher war. Es gelang

mir nicht, die Bildung von Essigsäure oder Ameisensäure nachzuweisen.

Als ich in 15 Grm. eben geschmolzenen Kalihydrats unter Umrühren rasch 3 Grm. acrylsaures Natron eintrug, fand starke Verkohlung und Gasentwicklung statt; in der Schmelze war aber auch keine Spur einer flüchtigen Säure vorhanden.

Die seit Decennien in allen Lehrbüchern figurirende Gleichung:



ist demnach thatsächlich „grundfalsch“.

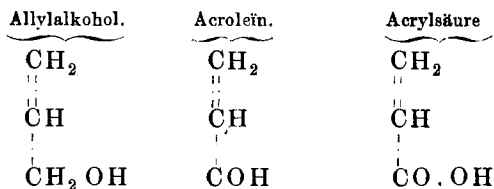
Die Resultate meiner Untersuchung über die Oxydationsprodukte der Acrylsäure widersprechen also gänzlich allen Angaben Redtenbacher's über Bildung von Essigsäure und Ameisensäure aus Acrylsäure.

Die Angaben Redtenbacher's lassen sich nur erklären, wenn es entweder eine zweite isomere Acrylsäure giebt, in welche die gewöhnliche, aus Acrolein entstehende Acrylsäure unter Umständen übergehen kann, welche bei Oxydation Essigsäure und Ameisensäure liefert, und welche Redtenbacher unter Händen gehabt hätte; oder wenn man die Vermuthung zulässt, dass Redtenbacher theilweise seine Untersuchung über Acrylsäure nicht mit Acrylsäure, sondern mit einer ursprünglichen Mischung von Essigsäure und Ameisensäure durchgeführt hat. Bei wiederholter Lectüre der Redtenbacher'schen Arbeit, und wenn man derselben alles bis jetzt über Acrylsäure Bekannte entgegenhält, scheint die letztere Annahme die wahrscheinlichere.

Die eigentliche Fehlerquelle könnte möglicherweise darin gesucht werden, dass Redtenbacher eine grössere Menge seines Acroleins nicht durch Destillation aus Glycerin, wie es jetzt ausschliesslich geschieht, sondern durch Destillation verschiedener Fette darstellte.

Da die Acrylsäure nach den vorstehenden Versuchen unter keiner Bedingung bei ihrer Oxydation Essigsäure liefert, so verhält sie sich somit dem Allylalkohol und dem Acrolein conform. In Consequenz dessen ist zur Stunde kein Grund vorhanden, die Präexistenz der Methylgruppe in der Acrylsäure anzunehmen, obgleich die Möglichkeit, dass die drei genannten Körper dennoch die Methylgruppe, aber in einer Complication, welche die Oxydation derselben zu Essigsäure nicht gestattet, enthalten, noch nicht ganz ausgeschlossen werden kann.

Die drei Tollens'schen Formeln:



stehen also mit der erwähnten, auf die Oxydationsversuche basirten Annahme der Nichtexistenz der Methylgruppe in Einklang. Sehr Vieles in dem Verhalten der drei Körper lässt sich, wie Tollens hervorhebt, mit den verzeichneten Formeln in Uebereinstimmung bringen. Was diese Formeln aber nicht zum Ausdruck bringen, ja was dieselben geradezu entstellen, das ist das thatsächliche gegenseitige Verhältniss, in welchem diese Körper zu einander stehen.

Nach den Tollens'schen Formeln wäre dieses Verhältniss genau dasselbe, wie zwischen einem normalen Alkohole, seinem Aldehyde und seiner Säure. Dieses Verhältniss besteht nun thatsächlich durchaus nicht.

Zunächst zeigt das Acrolein in seinem Verhalten gegen saures schwefligsaures Kali und Ammon durchaus nicht das Verhalten eines Aldehydes, wie schon Wislicenus <sup>1)</sup> hervorhob.

Ferner geht das Acrolein bei Oxydation mit Chromsäure, wie Claus zeigte, nicht in Acrylsäure über, welche selbst doch, wie ich in dem Vorliegenden fand, von Chromsäure nur langsam und schwierig oxydirt wird. Alle wirklichen Aldehyde liefern bei Oxydation mittelst Chromsäure mit Leichtigkeit die zugehörige Säure; entsteht demnach bei Oxydation des Acroleins mit Chromsäure Acrylsäure, so müsste die Gegenwart dieser durch Chromsäure nur schwierig weiter zu oxydirenden Säure wenigstens zur Gewissheit nachweisbar sein. Dies ist aber nicht der Fall.

Endlich liefert der acrylsaure Kalk beim Erhitzen mit ameisen-saurem Kalk durchaus kein Acrolein. Von dieser Thatsache kann man sich des furchtbaren Acroleingeruches wegen leicht überzeugen. Mischt man acrylsauren und ameisensauren Kalk nach geeigneten Verhältnissen und destillirt, so treten wohl empyreumatische Produkte und Gerüche auf; von dem furchtbaren Acroleingeruch jedoch ist keine Spur zu bemerken. Man kann hier füglich auf Grundlage dieser blossen Geruchsreaction behaupten, dass kein Acrolein entsteht.

Die Acrylsäure lässt sich somit durch jene Reaction, durch welche alle einbasische Säuren vom Baue der Fettsäuren sich in ihre Aldehyde zurückführen lassen, nicht in Acrolein umwandeln, und wir müssen den Schluss ziehen: „dass das Acrolein entweder

<sup>1)</sup> Ann. Chem. u. Pharm. CLXVI, Heft 1, 54.

nicht der wahre Aldehyd der Acrylsäure ist, oder: dass der einen von beiden Substanzen bestimmt jene von den normalen Fettsubstanzen abgeleitete Formel, wie sie Tollens zum Ausdrucke bringt, mangelt, oder endlich, dass überhaupt weder das Acrolein, noch die Acrylsäure, sei es den Aldehyden, sei es den Fettsäuren analog constituirt sind.“

Durch den blossen Geruch nämlich lässt sich nicht feststellen, ob bei trockener Destillation von acrylsaurem und ameisensaurem Kalke nicht am Ende doch ein, freilich vom Acrolein verschiedener, wirklicher, der Acrylsäure zugehöriger Aldehyd entsteht.

Wahrscheinlich ist diese Vermuthung nicht; aber der Versuch muss doch erst hier entscheiden.

So viel aber ist heute schon gewiss, dass die Tollens'schen Formeln zum mindesten für das Acrolein oder für die Acrylsäure, am vorsichtigsten aber für beide, zum Gebrauche nicht empfohlen werden können, da sie „thatsächlich Falsches ausdrücken“.

Wenn demnach Tollens<sup>1)</sup> den Ausspruch thut: „somit sind (nach Entdeckung der Methylgruppe im Cyanallyl durch Kekulé) die letzten Zweifel in Hinsicht der Allylfrage beseitigt“, so glaube ich der entgegen gesetzten Anschauung Ausdruck verleihen zu müssen, wenn ich gestützt auf die vorliegenden Versuche meine Meinung dahin ausspreche, dass die Frage der Lagerungsformel des Allylalkohols, des Acroleins und der Acrylsäure noch lange nicht spruchreif ist, und dass es vor Allem noch an den nöthigen Studien über diese Körper fehlt.

Brünn, Juli 1873.

#### 411. Julius Thomsen: Einige Affinitätstafeln.

(Eingegangen am 20. December.)

In den folgenden Tafeln habe ich die wichtigsten der von mir erreichten Resultate bezüglich der gegenseitigen Affinität der Metalloide systematisch geordnet zusammengestellt. Einige neue Resultate habe ich hinzugefügt und einige ältere berichtigt. In ähnlicher Art habe ich schon früher meine Resultate bezüglich der Neutralisation (diese Ber. IV, 586) und der latenten Wärme (diese Ber. VI, 710) zusammengestellt. Man wird sich erinnern, dass die Reaction durch die Formel

$$Q = (A, B, C \dots)$$

ausgedrückt wird, indem A, B und C die bei der Reaction wirkenden

<sup>1)</sup> Diese Ber. VI, Heft 8, S. 519.