

**253. Eduard Linnemann: Beiträge zur Feststellung der Lagerungsformel der Allylverbindungen und der Acrylsäure.**

(Eingegangen am 20. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Zweite Abtheilung.

**Ueber die bei mittlerer Temperatur in saurer Lösung stattfindende vollständige Hydrogenisation der Acrylsäure zu Propionsäure.**

Um das Verhalten der Acrylsäure gegen den aus saurer Lösung nascirenden Wasserstoff bei mittlerer Temperatur zu untersuchen, wurden 5 Grm. des in der ersten Abtheilung dieser Untersuchung beschriebenen acrylsauren Natrons 25 Stunden lang mit Zink und Schwefelsäure behandelt, derart, dass während dieser Zeit durch allmähliges Nachgiessen verdünnter Schwefelsäure eine stete, aber schwache Gasentwicklung unterhalten wurde.

Nimmt man diese Operation in einer geräumigen Woulf'schen Flasche vor, welche gänzlich mit granulirtem Zink angefüllt ist, so bleibt die saure Flüssigkeit während der ganzen Dauer der Operation in allen ihren Theilen gleichmässig mit Zink in Berührung. Wählt man ferner die zu der anfangs sehr concentrirten Lösung von acrylsaurem Natron hinzugegebene Schwefelsäure nicht stärker als im Verhältnisse von 1 Theil Säure auf 10 Theile Wasser, und giesst auf einmal immer nur eine kleine Menge davon zu, so findet während des ganzen Verlaufes der Operation keine bemerkbare Erhöhung der Temperatur statt. Diese betrug im Durchschnitte  $+ 15^{\circ}$  C.

Nach der ersten 25stündigen Behandlung mit Schwefelsäure und Zink, wurde die flüchtige Säure, nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure, so vollständig wie nur erreichbar aus der Zinkvitriollösung abdestillirt, das saure Destillat mit Soda neutralisirt, die Natronlösung bis auf ein sehr kleines Volum eingedampft und die ganze Operation nochmals durch die Dauer von 25 Stunden wiederholt.

Die nach der Behandlung vorhandene flüchtige Säure wurde nun nochmals so vollständig wie erreichbar abdestillirt, die sehr voluminösen wässrigen Destillate mit Soda neutralisirt und zur Trockne gebracht.

Schon eine kurze Voruntersuchung ergab, dass das erhaltene Natronsalz kein acrylsaures Natron mehr war, sondern propionsaures Natron.

Um das Reactionsprodukt rein zu erhalten, wurde das auf dem Wasserbade getrocknete Natronsalz mit absolutem Alkohol ausgekocht. Beim Abkühlen der kochend filtrirten Lösung krystallisirte reichlich propionsaures Natron aus. Die alkoholische Mutterlauge wurde stets von Neuem zum Auskochen des rohen Salzes verwandt, und diese Operation so lange fortgesetzt, bis beim Erkalten kein Krystallisiren mehr stattfand. Als in Alkohol unlöslich blieb nur eine geringe Menge

schwefelsauren und kohlensauren Natrons. Es liess sich in diesem Rückstande selbst mittelst der so empfindlichen Jodwasserstoffsäure keine Acrylsäure nachweisen.

Da das acrylsaure Natron beim Abkühlen seiner kochend bereiteten Lösung in absolutem Alkohol nicht krystallisirt, so hätte das etwa noch vorhandene unveränderte acrylsaure Natron nur in der alkoholischen Mutterlauge des propionsauren Natrons vorhanden sein können. Um die etwaige Gegenwart desselben in dieser nachzuweisen, wurde dieselbe aus einem Kölbchen bis auf etwa ein Drittel ihres ursprünglichen Volums abdestillirt. Dabei schied sich kein Salz aus, was beim Vorhandensein grösserer Mengen von acrylsaurem Natron unbedingt hätte der Fall sein müssen; wohl aber krystallisirte aus der so eingeeengten Mutterlauge beim Abkühlen wieder reichlich propionsaures Natron. Beim Wiederholen der Operation traten dieselben Erscheinungen ein, und nur die allerletzten Mutterlaugen, etwa 15 CC. betragend, enthielten eine Spur von unverändertem acrylsaurem Natron, gerade hinreichend, um mit dem so empfindlichen Reagens, der Jodwasserstoffsäure, eben noch deutlich in Form von Jodpropionsäure nachgewiesen werden zu können.

Die Acrylsäure war also unter den beschriebenen Umständen bis auf eine verschwindend kleine Menge in Propionsäure übergegangen.

Das propionsaure Natron wurde über Schwefelsäure getrocknet und dann vorsichtig geschmolzen. Von diesem, beim Lösen geschwächt alkalisch reagirenden Salze wurde eine Natronbestimmung ausgeführt, und durch eine Verbrennung mit Bleichromat der Wasserstoffgehalt festgestellt. Ein Theil des Natronsalzes wurde hierauf in Silbersalz übergeführt und das zweimal umkrystallisirte Silbersalz zu einer Silberbestimmung verwandt.

0.2850 Grm. Natronsalz gaben 0.2120 Grm. über dem Gebläse geschmolzenes  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

0.3585 Grm. Natronsalz gaben bei Verbrennung 0.1700 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_3\text{H}_5\text{NaO}_2$	Berechnet.	Gefunden.
Na	23.95	24.09
H	5.20	5.27.

0.2518 Grm. Silbersalz hinterliessen ohne zu verpuffen: 0.1493 Grm. Ag entsprechend 59.26 pCt. Ag. Propionsaures Silber verlangt 59.66 pCt. Ag.

Die aus den ursprünglichen 5 Grm. acrylsauren Natrons erhaltene Gesamtmenge geschmolzenen propionsauren Natrons betrug 1.3 Grm. Diese Ausbeute darf in Anbetracht der Schwierigkeit, flüchtige Fettsäuren aus so verdünnten wässrigen Lösungen ohne Verlust abzuscheiden, ferner mit Rücksicht darauf, dass die flüchtige Säure durch

das fortwährend entweichende Wasserstoffgas nicht unbeträchtlich verflüchtigt werden muss, als eine immerhin lohnende bezeichnet werden.

Das Ergebniss dieser Untersuchung ist demnach:

„Dass die Acrylsäure selbst bei mittlerer Lufttemperatur auch den aus saurer Lösung nascirenden Wasserstoff aufnimmt, und somit durch alle bekannten gewöhnlichen Hydrogenisationsmittel in Propionsäure übergeführt wird.“

Das Endresultat der Untersuchung von Caspary und Tollens: „Mit Zink und Schwefelsäure geht die Acrylsäure nicht in Propionsäure über“ ist demnach ein Ausspruch, der geradezu das Gegentheil der Wahrheit behauptet.

### Dritte Abtheilung.

#### I. Verhalten des Allylkohols gegen den aus saurer Lösung nascirenden Wasserstoff.

Der zu den nachfolgenden Versuchen verwandte Allylkohol war nach den Tollens'schen Angaben aus Glycerin und Oxalsäure bereitet. Möglichst mit Pottasche entwässert, destillirte er vollkommen zwischen 88—98° C.

20 Grm. dieses Alkohols wurden durch 20 Stunden im kochenden Wasserbade am Rückflusskühler mit Schwefelsäure und grauulirtem Zink behandelt. Nach je fünfständiger Einwirkung wurde abdestillirt und das Destillat von Neuem der Behandlung unterworfen.

Als zuletzt der vorhandene Alkohol auf das Sorgfältigste durch Destillation, Sättigen des Destillates mit Pottasche, neuerliche Destillation u. s. w. abgeschieden wurde, ergab sich, dass bei Weitem die grösste Menge Alkohols durch das entwichene Wasserstoffgas verflüchtigt worden; denn die Menge des wiedergewonnenen Alkohols betrug nur etwa 1 Grm.

Der so erhaltene Alkohol unterschied sich im Geruche durch nichts vom ursprünglichen Allylkohol, er gab auch beim Behandeln mit Chromsäure den so charakteristischen Acroleingeruch.

Als ich aber den Alkohol vollständig mit Chromsäure oxydirte, erhielt ich ausser etwas Ameisensäure eine flüchtige Fettsäure, deren Silbersalz den Silbergehalt des propionsauren Silbers zeigte.

Da bei der Oxydation des Allylkohols durch Chromsäure nach den Angaben von Tollens weder Acrylsäure, noch, ausser Ameisensäure, eine andere Fettsäure erhalten wird, so musste der von mir oxydirte, zuvor mit Wasserstoff behandelte Allylkohol „normalen Propylalkohol“ enthalten haben, dessen Gegenwart in erster Linie als die Ursache der stattgefundenen Propionsäurebildung anzusehen war.

Nach der Oxydation roch das Destillat in seinen ersten Antheilen etwas nach Acrolein, und wurde deshalb nochmals bis zum Verschwinden des Acroleingeruches mit Chromsäure behandelt. Das saure Destillat enthielt nun ausser Propionsäure noch Ameisensäure, die durch anhaltendes Kochen mit überschüssigem Silberoxyd zerstört wurde. Durch vollständiges Auskrystallisirenlassen wurden 0.45 Grm. Silbersalz erhalten, welches übrigens nach dem Aussehen und nach dem Verhalten bei wiederholtem Kochen mit Wasser, wobei eine schwache Reduction bemerklich war, noch etwas ameisensaures Salz enthalten haben möchte.

Das über Schwefelsäure getrocknete Salz hinterliess beim Glühen, wobei es sich ohne zu verpuffen zersetzte, den Silbergehalt des propionsauren Silbers.

Sieht man die erhaltenen 0.45 Grm. propionsaures Silber als Aequivalent des im oxydirten Alkohol vorhanden gewesenen normalen Propylalkohols an, so hatte der mit Wasserstoff behandelte Allylalkohol 15 pCt. normalen Propylalkohols enthalten. Dieser Procentsatz muss als ein Minimum genommen werden, da das in der Mutterlauge verbliebene Salz bei dieser Rechnung vernachlässigt wurde.

Nach diesen Resultaten hielt ich es für geboten, zunächst einmal den für diese Untersuchung dienenden ursprünglichen Allylalkohol für sich zu oxydiren, um festzustellen, ob dieser nicht an und für sich schon bei Oxydation Propionsäure liefere.

Bei diesem Versuche konnte ich mich nun zunächst überzeugen, dass die von Tollens angewandte Menge Kaliumbichromat nicht ausreicht, den Allylalkohol vollständig zu oxydiren.

Als ich 20 Grm. Allylalkohol, 80 Grm. englische Schwefelsäure,  $1\frac{1}{2}$  Liter Wasser und 60 Grm. saures chromsaurer Kalium auf einander einwirken liess, enthielt das Destillat Acrolein und Allylalkohol. Es musste das Destillat mit Chromsäure destillirt werden, bis diese Erscheinung nicht mehr eintrat. Das saure Destillat enthielt nun keinen neutralen flüchtigen Körper, auch kein Aceton. Das saure Destillat wurde anhaltend mit einem Ueberschuss an Silberoxyd gekocht, wobei in Folge Anwesenheit von Ameisensäure starke Reduction eintrat. Die Silberlösung wurde nach dem Eindampfen bis zur Trockene und Wiederaufnahme mit Wasser mit Soda gefällt, die Natronsalzlösung zur Trockene gebracht und mit kochendem absolutem Alkohol aufgenommen, wobei beim Erkalten Krystallisation stattfand. Aus dem gesammten in absolutem Alkohol löslichen Natronsalze wurde ein Silbersalz dargestellt, dessen Menge 0.32 Grm. betrug, und welches nach zweimaligem Umkrystallisiren beim Glühen ohne zu verpuffen einen dem Silbergehalt des propionsauren Silbers entsprechenden Rückstand liess.

Aus diesem Oxydationsversuche mit dem ursprünglichen Allyl-

alkohol folgt somit, dass dieser gleichfalls etwas normalen Propylalkohol enthielt, dessen Menge nach der Quantität gefundenen propionsauren Silbers sich auf 0.5 pCt. berechnet.

Die Existenz von normalem Propylalkohol im ursprünglichen Allylalkohol lässt sich dadurch erklären, dass der rohe Allylalkohol zum Zwecke der Entseifung längere Zeit im Wasserbade mit Kali behandelt und dann über dasselbe abdestillirt worden. Damals, als diese Operation vorgenommen wurde, war das Verhalten des Allylalkohols gegen Kali noch nicht durch Tollens bekannt gemacht, und ich hatte keine Ursache, zu fürchten, den Allylalkohol durch diese Operation zu verunreinigen.

Fasst man nun die Resultate der zwei vorstehenden Versuche zusammen, so ergibt sich nach dem Resultat der Oxydation, dass:

1. 20 Grm. des ursprünglichen Allylalkohols 0.106 Grm. normalen Propylalkohol enthielten oder 0.5 pCt.
2. Dass 20 Grm. des 20 Stunden mit nascirenden Wasserstoff behandelten Allylalkohols 1 Grm. eines Alkohols lieferten, der 0.15 Grm. oder 15 pCt. normalen Propylalkohols enthielt.

Daraus folgt aber, selbst wenn man die gezwungene Annahme macht, sämmtlicher im ursprünglichen Allylalkohol vorhanden gewesene Propylalkohol hätte sich im Fall 2) beim Behandeln mit Wasserstoff in den restirenden 1 Grm. Alkohol concentrirt: „dass nach dem Behandeln mit Wasserstoff mehr normaler Propylalkohol vorhanden war, als vor der Behandlung“.

Das Resultat dieser Versuche machte es im höchsten Grade wahrscheinlich, dass der Allylalkohol beim Behandeln mit Zink und Schwefelsäure Wasserstoff aufnehme und in normalen Propylalkohol übergehe; so dass ich mir nun zunächst die Aufgabe stellen musste, einen Allylalkohol zu bereiten, der frei von Propylalkohol war, um mit diesem die Versuche zu wiederholen und zu erweitern.

Zu dem Zwecke suchte ich den mir zu Gebot stehenden Allylalkohol zunächst mit Brom zu verbinden, dieses Bromid durch Waschen mit Wasser vollständig von Propylalkohol zu befreien, und das so gereinigte Bromid durch Entbromung in reinen Allylalkohol überzuführen.

## II. Reinigung des Allylalkohols mittelst des Allylalkoholbromids.

Zur Darstellung des Bromides habe ich 20 Gramm Allylalkohol in 150 CC. Wasser gelöst und langsam Brom bis zur bleibenden Färbung, d. i. circa 50 Grm. hinzutropfen lassen, und zwar unter Kühlung.

Es schied sich nur wenig Oel ab, statt der berechneten 70 Grm. nur 15 Grm. Entfernt man jedoch das ausgefallene Oel mittelst Scheidetrichter, fügt der wässrigen Lösung abermals 20 Grm. Allyl-

alkohol und 50 Grm. Brom zu, so fallen bei dieser zweiten Operation bereits 50 Grm. Oel aus. Wird das Oel abermals entfernt und die Operation wiederholt, so steigert sich die Menge ausfallenden Oeles mit jeder Operation noch um etwas. Ich habe es jedoch nicht für zweckmässig gehalten, auf diese Weise mehr als 100 Grm. Allylalkohol und 250 Grm. Brom in 150 CC. Wasser einzutragen.

Das auf diese Weise aus 100 Grm. Allylalkohol direct durch Ausfällen erhaltene Oel betrug 240 Grm., statt der zu hoffenden 350 Grm. Ein beträchtlicher Theil der gebildeten Verbindung musste demnach noch in Lösung geblieben sein, und es konnten aus der wässerigen Lösung in der That durch Ausschütteln mit Aether und Abdestilliren desselben noch 85 Grm. Oel erhalten werden, so dass gegen die Berechnung nur noch ein Ausfall von 25 Grm. bemerkt werden konnte.

Ich muss jedoch hier ausdrücklich hervorheben, dass ich zu den nachfolgenden Versuchen jenen durch Aether ausgezogenen Theil des Bromids nicht verwandt habe, sondern nur solches Bromid, welches direct aus der wässerigen Lösung ausgefallen war.

Dieses wurde durch fortgesetztes Schütteln und Waschen mit stets erneuerten kleinen Mengen Wassers gereinigt; ich setzte mir das Ziel, das Waschen so lange fortzusetzen, bis sich ein constanter Löslichkeitsfactor des ungelösten Oeles ergab. Ich war also genöthigt, die Volumabnahme des zu waschenden Oeles, sowie das Volum des Waschwassers bei jeder einzelnen Waschung genau festzustellen.

Dabei ergab sich nun das interessante Resultat, dass das ausgefallene Allylalkoholbromid aus einem sehr leicht löslichen und aus einem ziemlich schwer löslichen Antheile zusammengesetzt war.

Das schwer lösliche Bromid zeigte übereinstimmend bei mehreren getrennt vorgenommenen Bestimmungen nach völliger Entfernung der leichter löslichen Antheile ein Löslichkeitsverhältniss von 1:34, so dass also dieses Bromid des Allylalkohols bei  $+15^{\circ}$  C. circa 34 Volumtheile Wasser zu seiner Lösung erfordert.

Der leichter lösliche Antheil des Bromides erforderte dagegen nur 3—4 Theile Wasser zu seiner Lösung.

Der mit Aether ausgezogene Theil des rohen Bromids nach völliger Entfernung aller unter  $100^{\circ}$  C. siedenden Antheile verhielt sich beim Waschen mit Wasser ganz gleich. Auch dieses Oel zerfiel beim Waschen in einen schwer löslichen, etwa 34 Theile Wasser erfordernden Antheil und in einen sehr löslichen Antheil. Ich habe jedoch hervorgehoben, dass ich das mit Aether ausgezogene Bromid bei den nachfolgenden Versuchen nicht gebraucht habe.

Ich will nur bemerken, dass es noch nicht gelungen ist, den löslicheren Antheil des Bromids rein zu erhalten, es somit noch nicht möglich ist, zu entscheiden, ob die nächstliegende Vermuthung: das

rohe Allylkoholbromid sei eine Mischung zweier isomerer Körper, ihre Berechtigung hat oder nicht.

Es ist selbstverständlich, dass bei dieser Art der Reinigung ein beträchtlicher Theil des Allylkoholbromids unbenützt bleiben musste, da nur auf jenen Theil reflectirt werden konnte, dessen Löslichkeitsverhältniss in Wasser bei fortgesetztem Waschen im Verhältnisse von 1 : 34 constant geworden war. So erhielt ich auf 100 Grm. Allylkohol 240 Grm. direct ausgefallenes und nur 154 Grm. gewaschenes Bromid.

Aber von diesem Allylkoholbromid durfte wohl auch angenommen werden, dass es keine Spur mehr von dem im ursprünglichen, rohen Allylkohol vorhanden gewesenen Propylalkohol enthalte.

Indem ich die nähere Beschreibung des reinen Allylkoholbromids auf später verschiebe, wende ich mich nun zunächst zur Entbromung desselben.

Die von Tollens vorgeschlagene Methode der Entbromung durch Natriumamalgame oder durch Schwefelsäure und Zink konnte ich selbstverständlich nicht brauchen, da ich jede Wirkung von nascirendem Wasserstoffe ausschliessen musste. Ich versuchte deshalb, ob nicht angeätztes, aber von jeder Spur von Säure befreites Zink die Entbromung bewirken könne. Dieses gelang vortrefflich. Das Bromid wirkt bei Gegenwart von Wasser so heftig auf angeätztes Zink, dass man die stürmische Reaction mässigen muss. Ich nahm nicht mehr als 10 CC. Bromid und 20 CC. Wasser auf einmal in Arbeit. Nachdem die Reaction vorüber, wird kurze Zeit am Rückflusskühler im Wasserbade erhitzt, dann über Zink abdestillirt, die wässrige Lösung nach dem Sättigen mit Pottasche nochmals destillirt und der gewonnene Allylkohol möglichst mit Pottasche entwässert. Der erhaltene Allylkohol destillirte gänzlich zwischen 90—98° C. Die Ausbeute war fast der berechneten Menge gleich: 100 Grm. Bromid lieferten 25 Grm. Allylkohol.

Bevor ich den so gereinigten Allylkohol zu weiteren Versuchen verwandte, unterwarf ich zunächst eine Probe davon der Oxydation mit Chromsäure.

10 Grm. Allylkohol, 60 Grm. saures chromsaures Kalium, 700 Grm. Wasser und 86 Grm. englische Schwefelsäure wurden 24 Stunden am Rückflusskühler sich selbst überlassen, und dann abdestillirt. Wenn der Retortenrückstand zu concentrirt wird, setzt man frisches Wasser zu und destillirt von Neuem, bis im Ganzen 850 CC. Destillat erhalten sind. Da das Destillat schwach nach Acrolein roch, wurde ein Drittel abdestillirt und nochmals mit Chromsäure bis zum Verschwinden des Acroleingeruchs behandelt. Das so erhaltene saure Destillat wurde mit dem ersten vereinigt, zur Zerstörung der Ameisensäure anhaltend mit überschüssigem Silberoxyd gekocht. Das Filtrat enthielt

noch Silber, und somit war also auch bei Oxydation des gereinigten Alkohols ausser Ameisensäure noch eine andere flüchtige Säure erhalten worden.

Das Silbersalz wurde nun in Natronsalz umgewandelt, dieses zur Trockene gebracht, und der bleibende geringe Rückstand einem successiven Auskochen mit absolutem Alkohol unterworfen.

Der erste kochend filtrirte Auszug, 5 CC. betragend, krystallisirte beim Erkalten, der nächstfolgende Auszug mit 5 CC. nur schwach, die späteren Auszüge nicht mehr.

Das erhaltene krystallisirte Natronsalz, zu wenig, um seine Natur analytisch festzustellen, erwies sich doch nach allem anderen, vor allem in seiner Krystallform als propionsaures Natron. Da ausserdem die Natronsalze jener flüchtigen Säuren, welche bei der Oxydation des Allylalkohols etwa entstehen konnten, wie Acrylsäure und Ameisensäure, aus kochend bereiteten Lösungen in absolutem Alkohol beim Abkühlen nicht krystallisiren, so kann kaum ein Zweifel obwalten, dass das erhaltene Salz propionsaures Natron war, dessen Menge aus dem Löslichkeitsverhältniss desselben sich annähernd auf 0.266 Grm. berechnet, wenn angenommen wird, es sei so viel vorhanden gewesen, um mit 10 CC. kochendem absolutem Alkohol eine gesättigte Lösung zu bilden.

Nimmt man diese 0.266 Grm. propionsaures Natron als Aequivalent für im oxydirten Allylalkohol vorhanden gewesenen normalen Propylalkohol an, so enthielten die 10 Grm. Allylalkohol 0.166 Grm. Propylalkohol.

Der gereinigte, aus Allylalkoholbromid dargestellte Allylalkohol enthielt somit 1.6 pCt. normalen Propylalkohol.

Dass dieser Propylalkohol noch aus dem ursprünglichen rohen Allylalkohol herrühre, und somit im gewaschenen reinen Allylalkoholbromid vorhanden gewesen sein könne, ist nicht denkbar; er kann nur bei der Entbromung des Bromids entstanden sein.

Die Fähigkeit des Allylalkohols, Wasserstoff aufzunehmen, ist in dem Nachfolgenden bewiesen; das Stattfinden einer Wasserstoffentbindung bei der Entbromung von Allylalkoholbromid durch Zink und Wasser aber wird illustriert durch reichliche Bildung von Zinkoxybromid. So wird denn das gefundene Resultat vollständig erklärlich und verständlich.

Es gelang mir also nicht, auf dem eingeschlagenen Wege einen völlig reinen Allylalkohol zu bereiten. Man wird sich aber in dem Nachfolgenden überzeugen, dass es mir gelang, mit Hilfe dieses Allylalkohols, der einen geringen und zudem bekannten Gehalt an normalen Propylalkohol besass, die Frage, ob sich der Allylalkohol mit Wasserstoff verbinden könne oder nicht, auf das bestimmteste zu entscheiden.

### III. Verhalten des gereinigten Allylkohols gegen Schwefelsäure und Zink bei der Temperatur des kochenden Wasserbades.

10 Grm. aus reinem Allylkoholbromid dargestellter, zwischen 90° und 98° C. siedender Allylkohol wurden in 40 CC. Wasser gelöst, 5 Stunden im kochenden Wasserbade am Rückflusskühler mit Zink und Schwefelsäure behandelt. Die Schwefelsäure war mit 6 Theilen Wasser verdünnt und wurde nur in kleinen Antheilen zugegossen, derart, dass eine stete und langsame Gasentwicklung unterhalten wurde. Hierauf wurde der Alkohol abdestillirt, aufs Sorgfältigste mit Pottasche abgeschieden und mit Pottasche getrocknet.

Der erhaltene Alkohol, 7.5 Grm., destillirte gänzlich zwischen 89–97° C. und zeigte noch den charakteristischen Geruch des Allylkohols.

Nach den früher gemachten Erfahrungen wurde bei der Oxydation dieses Alkohols die Menge des Kaliumbichromats gleich vom Anfang vermehrt. Man nahm auf die erwähnten 7.5 Grm. Alkohol 40 Grm. saures chromsaures Kalium, 60 Grm. englische Schwefelsäure und im Ganzen 700 CC. Wasser.

Die Menge des diesmal verwandten Kaliumbichromats hatte jedoch immer noch nicht zur völligen Oxydation ausgereicht. Der Zufall gab damit den unumstösslichen Beweis für die Präexistenz des normalen Propylalkohols im hydrogenisirten Allylkohol; denn, das auch diesmal wieder stark sauer reagirende Destillat im Ganzen circa 800 CC. zeigte, zumal in seinen ersten Antheilen, „den ganz reinen Aldehydgeruch“ in intensiver Weise.

Damit ist aber der Beweis geliefert, dass die bei Oxydation des hydrogenisirten Allylkohols auftretende Propionsäure nicht etwa ein normales Oxydationsprodukt des Allylkohols ist, sondern wirklich von normalem Propylalkohol herrührt.

Ferner ergibt sich, dass in einer Mischung von Allylkohol und normalem Propylalkohol der Allylkohol und sein erstes Oxydationsprodukt, das Acrolein, zuerst von der Chromsäure oxydirt werden, und dann erst der Propylalkohol.

Um nun im vorliegenden Falle die Oxydation zu vollenden, wurden von dem gesammten sauren Destillate 250 Grm. abdestillirt, und neuerdings durch einen Ueberschuss an saurem chromsaurem Kalium oxydirt. Das so erhaltene saure Destillat, welches keine Spur leichtflüchtiger neutraler Körper enthielt, weder Aceton noch unveränderten Alkohol, wurde, mit dem früheren vereint, zunächst mit überschüssigem Silberoxyd zur Trockene gebracht, um die vorhandene Ameisensäure zu zerstören, das erhaltene lösliche Silbersalz mit Soda in Natronsalz verwandelt und im trocknen Zustande zuletzt einer successiven Extraction mit kochendem 99procentigem Alkohol unterworfen.

Die zu einer jedesmaligen Extraction benützte Menge Alkohol betrug circa 10 CC. Bei den ersten fünf Operationen krystallisirte nach dem Erkalten noch propionsaures Natron aus; bei den folgenden nicht mehr. Als die Gesammtmenge des Alkohols, aus welchem propionsaures Natron auskrystallisirt war, nach dem Erkalten nochmals gemessen wurde, betrug sie gerade 50 CC.

Die Menge des krystallisirt zu erhaltenden propionsauren Natrons konnte auch hier durch theilweises Abdestilliren der alkoholischen Mutterlaugen, wie dies früher beschrieben, noch etwas vermehrt werden.

Sowohl aus dem krystallisirt erhaltenen propionsauren Natron, als auch aus dem Natronsalze der letzten alkoholischen Mutterlaugen, wurden Silbersalze bereitet, und zwar durch Ausfällen der concentrirten Lösungen mit salpetersaurem Silber, Abpressen und Umkrystallisiren des Ausgefallenen.

Die über Schwefelsäure getrockneten Silbersalze hinterliessen beim Glühen, ohne zu verpuffen, einen Silbergehalt, der mit dem für das propionsaure Silber berechneten hinreichend übereinstimmt.

Die Gesammtmenge des im vorliegenden Falle bei der Oxydation des hydrogenisirten Allylkohols erhaltenen propionsauren Natrons berechnet sich nach dem Löslichkeitsverhältnisse desselben, wenn man annimmt, es sei so viel desselben vorhanden gewesen, um mit 50 CC. kochendem absolutem Alkohole eine gesättigte Lösung zu bilden, zu 1.33 Grm.

Diese 1.33 Grm. propionsaures Natron entsprechen 0.83 Grm. normalem Propylalkohol, welcher in 7.5 Grm des während fünf Stunden bei erhöhter Temperatur mit Zink und Schwefelsäure behandelten Allylkohols vorhanden waren.

Da der Propylalkoholgehalt des zu den vorliegenden Versuchen verwandten Allylkohols nur 1.6 pCt. betrug, nach der fünfständigen Behandlung mit Schwefelsäure und Zink bei erhöhter Temperatur aber 11 pCt., also siebenmal so viel, so unterliegt es keinem Zweifel, dass:

„Der Allylkohol in erhöhter Temperatur beim Behandeln mit Schwefelsäure und Zink Wasserstoff aufnimmt und in normalen Propylalkohol übergeht.“

#### IV. Umwandlung des Allylkohols in normalen Propylalkohol durch Schwefelsäure und Zink, bei mittlerer Lufttemperatur.

Es wurden 15 Grm des vorerwähnten gereinigten, aus reinem Allylkoholbromid dargestellten Allylkohols bei gewöhnlicher mittlerer Lufttemperatur:  $+12^{\circ}$  bis  $+15^{\circ}$  C., mit Schwefelsäure und Zink, durch 25 Stunden hindurch, ganz in der Weise, wie bei der Acrylsäure beschrieben, behandelt. Die hinreichende Grösse der

Woulf'schen Flasche gestattete, die 25stündige Einwirkungsperiode zu beenden, ohne den Alkohol dazwischen abzudestilliren.

Hierauf wurde nun das alkoholische Reactionsprodukt durch Destillation etc. möglichst erschöpfend abgeschieden, mit Pottasche entwässert und destillirt. Das erhaltene Produkt, welches merklich anders als reiner Allylkohol roch, mehr fuselig und nur hintennach stechend wie Allylkohol, ging gänzlich zwischen 90—97° C. über und betrug im Ganzen nur 3.2 Grm. Es findet also selbst bei gewöhnlicher Temperatur eine sehr starke Verflüchtigung der alkoholischen Substanz durch das entweichende Wasserstoffgas statt.

Die erhaltenen 3.2 Grm. Alkohol wurden mit 40 Grm. saurem chromsaurem Kalium, 60 Grm. Schwefelsäure und 500 CC. Wasser oxydirt. Das saure Destillat, welches schliesslich in einer Gesamtmenge von 500 CC. erhalten wurde, enthielt weder Acrolein, noch unoxydirten Alkohol, noch Ameisensäure, denn es reducirte Silberoxyd nicht. Das gesammte, nach dem Kochen mit Silberoxyd erhaltene lösliche Silbersalz musste deshalb fast ausschliesslich aus propionsaurem Silber bestehen.

Dieser Umstand gestattete, die in den vorhergehenden Versuchen benützte Methode zur Bestimmung des vorhandenen propionsauren Natrons dadurch zu controliren, dass das bei Umwandlung des Silbersalzes in Natronsalze entstehende kohlen saure Silber in Form von Chlorsilber gewogen wurde. Dasselbe betrug 3 Grm.

Bei der successiven Extraction des erhaltenen trockenen Natronsalzes mit kochendem 99procentigen Weingeist wurden 60 CC. kochend gesättigter Lösung erhalten, welche beim Erkalten noch krystallisirte.

Bei der nachträglichen Mehrgewinnung von propionsaurem Natron wurde die alkoholische Mutterlauge diesmal auf dem Wasserbade fast zur Trockne gebracht und das ausgefallene Salz mit etwas kaltem absoluten Alkohol ausgezogen, der gewaschene Rückstand alsdann aber direct mit dem auskrystallisirten Natronsalze vereinigt und durch Fällen der concentrirten Lösung mit salpetersaurem Silber in Silbersalz übergeführt. Das Silbersalz wurde dreimal aus kochendem Wasser umkrystallisirt, wobei anfangs gelinde Reduction eintrat. Bei der dritten Krystallisation wurde aus der Mutterlauge noch ein Salz *b* erhalten. Die Analyse dieser zwei über Schwefelsäure getrockneten Salze ergab nachfolgendes, mit der Zusammensetzung des propionsauren Silbers übereinstimmendes Resultat:

Berechnet für propions. Silber.		Gefunden.	<i>a</i>	<i>b</i>
C	19.88	19.32	—	—
H	2.76	2.85	—	—
Ag	59.66	—	59.52	59.88.

Die der Oxydation unterworfenen 3.2 Grm. Alkoholgemisch lieferten, nach dem Löslichkeitsverhältniss des propionsauren Natrons, auf 60 CC. kochenden absoluten Alkohol berechnet, 1.6 Grm. propionsaures Natron; nach dem gefundenen kohlen-sauren Silber, resp. 3 Grm. Ag Cl, 2.0 Grm. propionsaures Natron. Diese beiden Bestimmungsmethoden nähern sich also hinreichend, um das Mittel, d. i. 1.8 Grm. propionsaures Natron, als der Wahrheit sehr nahekommend, annehmen zu dürfen.

Auf dieser Grundlage berechnet, enthielten die oxydirten 3.2 Grm. Alkoholgemisch 1.12 Grm. normalen Propylalkohol.

Da der ursprüngliche Allylalkohol vor der Behandlung mit Schwefelsäure und Zink nur 1.6 pCt. Propylalkohol enthielt, so waren in den zu dem vorliegenden Versuche verwandten 15 Grm. Allylalkohol 0.240 Grm. Propylalkohol vorhanden. Nach der Einwirkung des Wasserstoffes wurden aber in 3.2 Grm. hydrogenisirtem Allylalkohol 1.12 Grm. Propylalkohol gefunden, also fünfmal so viel. Der höhere Gehalt an normalem Propylalkohol in dem nach der Hydrogenisation zurückbleibendem Alkoholgemisch kann also nicht von einer blossen Ansammlung des ursprünglich vorhanden gewesenen Propylalkohols während der Verflüchtigung des Alkohols durch den Wasserstoffstrom herrühren; sondern kann nur einzig und allein mit einer stattfindenden Aufnahme von Wasserstoff und Umwandlung des Allylalkohols in normalen Propylalkohol erklärt werden.

Nach dem Resultate der vorliegenden Versuche enthielt demnach der aus Allylalkoholbromid bereitete Allylalkohol 1.6 pCt. normalen Propylalkohol, nach 5stündigem Behandeln mit Schwefelsäure und Zink bei erhöhter Temperatur 11 pCt. normalen Propylalkohol, nach 25stündigem Behandeln mit Schwefelsäure und Zink bei gewöhnlicher Temperatur aber 34 pCt. normalen Propylalkohol.

Wenn diese Versuche auch insofern, als der gebildete normale Propylalkohol nur in Form eines vom Propylalkohol etwas weiter abstehenden Derivates erhalten wurde, zur Zeit mehr als qualitativer Nachweis gelten mögen, so folgt aus ihnen doch unumstösslich:

„Dass der Allylalkohol sich in saurer Lösung mit nascirendem Wasserstoffe verbindet, und dabei normalen Propylalkohol erzeugt.“

Nur im Besitze grösserer Mengen von Allylalkohol wird es möglich sein, den gebildeten Propylalkohol selbst im reinen Zustande abzuscheiden. Diese Ergänzung der vorstehend mitgetheilten Versuche behalte ich mir vor.

Das Endresultat der Tollens'schen Untersuchung über das Verhalten des Allylalkohols gegenüber dem aus saurer Lösung nascirenden Wasserstoffe,

der Ausspruch „der Allylkohol verbindet sich unter diesen Umständen nicht mit Wasserstoff“ behauptet also ebenso bündig das gerade Gegentheil der Wahrheit, als der Ausspruch desselben Forschers über das Verhalten der Acrylsäure gegen Schwefelsäure und Zink dies thut.

#### Vierte Abtheilung.

##### Verhalten des Allylkohols gegen Natriumamalgam.

Um das Verhalten des Allylkohols gegen Natriumamalgam zu prüfen, wurden je 15 Grm. des reinen aus Allylkoholbromid dargestellten Alkohols in 150 CC. Wasser gelöst, mit 150 Grm. 5procentigem Amalgam zusammengebracht.

Das Amalgam zerfliesst nur sehr langsam, nachdem dies aber geschehen, wird die alkalische Lösung mit Schwefelsäure übersättigt, der Alkohol abdestillirt und wiederholt unter denselben Bedingungen mit 150 Grm. 5procentigem Amalgam behandelt, bis schliesslich die 15 Grm. Allylkohol im Ganzen mit 600 Grm. Amalgam in Berührung gekommen.

Als der so behandelte Alkohol schliesslich abgeschieden wurde, zeigte sich, dass im Ganzen nur wenig verloren gegangen; aus 35 Grm. wurden 26.5 Grm. wiedergewonnen. Das Produkt ging nach dem Entwässern mit Pottasche zwischen 91—98° C. über und zeigte den intensiven Geruch des Allylkohols.

Bei Oxydation des Alkohols, welche in zwei Operationen vorgenommen wurde, dienten auf 13 Grm. Alkohol, 180 Grm. saures chromsaures Kalium, 300 Grm. Schwefelsäure, 1400 Grm. Wasser, und davon wurden zwei Liter saures Destillat erzielt. Dieses enthielt ausser etwas Schwefelsäure nur Propionsäure.

Die Menge der Propionsäure, ganz in der früher beschriebenen Weise als Natronsalz bestimmt, ergab, dass 1.13 Grm. propionsaures Natron <sup>1)</sup> vorlagen, da 43 CC. kochend gesättigter, beim Abkühlen noch krystallisirender Lösung in absolutem Alkohol erhalten wurden. Dies entspricht 0.70 Grm. normalem Propylalkohol, und der anhaltend mit Natriumamalgam behandelte Allylkohol enthielt somit 2.7 pCt. Propylalkohol.

Da der zu den Versuchen verwandte ursprüngliche Allylkohol 1.6 pCt. Propylalkohol enthielt, nach anhaltendem Behandeln mit Amalgam aber 2.7 pCt. normaler Propylalkohol gefunden wurden,

<sup>1)</sup> Ein daraus dargestelltes, zweimal krystallisirtes Silbersalz enthielt etwas mehr Silber, als das propionsaure Silber erfordert.

so folgt, dass dem Allylkohol wohl auch unter den hier hervorgehobenen Umständen die Fähigkeit nicht abgesprochen werden kann, sich mit Wasserstoff zu verbinden, dass aber:

„Der Allylkohol den aus alkalischer Lösung nascirenden Wasserstoff nur sehr schwierig aufnimmt.“

Als wahrscheinliche Ursache dieser Erscheinung darf die rasch vollzogene Umwandlung des Allylkohols in Natriumallylat angesehen werden, welches letztere die bei der Hydrogenisation des Allylkohols wahrscheinlich stattfindende Verschiebung von Wasserstoff am Kohlenstoffskelett erschwert.

Ob sich die Wirkung des Natriumamalgams in einer periodisch oder stetig sauer gehaltenen Lösung von Allylkohol günstiger gestaltet, soll gelegentlich später ermittelt werden.

Es ist wohl vorauszusehen, dass man angesichts der vorliegenden Thatsachen die Anschauung aussprechen wird, die Verbindbarkeit der Acrylsäure und des Allylkohols mit Wasserstoff lasse sich zwar nicht leugnen, doch finde die Wasserstoffaufnahme viel langsamer und schwieriger statt, wie bei anderen wasserstoffärmeren Körpern.

Ich will das Stattfinden dieses Umstandes nicht bestreiten. Namentlich das Verhalten der Acrylsäure gegen Natriumamalgam weist einen auffallenden Unterschied nach. Meist zerfließt das Amalgam in Berührung mit der wässrigen Lösung additionsfähiger Körper ohne merkliche Wasserstoffentwicklung. Dies ist bei der Acrylsäure nicht der Fall; das Gas entwickelt sich reichlich, und nur ein kleiner Theil wird zur Bildung von Propionsäure verwandt. Auch bei Umwandlung des Allylkohols in Propylalkohol wird nur ein kleiner Theil bei Berührung von Zink und Schwefelsäure entwickelten Gases verwandt.

Es ist, als ob die Energie des nascirenden Wasserstoffs erst darauf verwandt werden müsste, die Elemente des Allylkohols in ein anderes aber sehr labiles Gleichgewicht zu bringen, aus welchem sie rasch wieder in die ursprüngliche Lage verfallen. Nur die wenigen Wasserstoffatome, welche den Allylkohol im Momente der geänderten Gleichgewichtslage antreffen, geben zur Bildung von Propylalkohol Anlass. Durch derartige Vorstellungen könnte man die Thatsachen etwas verständlicher machen.

Aber, alles dies zugestanden, muss hervorgehoben werden, dass Acrylsäure und Allylkohol in dieser Beziehung nicht vereinzelt dastehen, und ich glaube, dass es ohne genaue vergleichende Versuche nicht angeht, ohne Weiteres zu sagen, der eine Körper verbinde sich leichter oder schwerer mit Wasserstoff als der andere.

Wenn der Grad der Verbindungsfähigkeit des Allylkohols und der Acrylsäure vor der Hand also auch noch unbestimmt bleibt, ja

selbst wenn zugegeben wird, dass diese Körper nicht in erster Reihe in Bezug auf diese Fähigkeit stehen, so ist doch zweifellos, dass sie sich überhaupt mit Wasserstoff verbinden, und dass auch frühere Beobachter in ihrem mit Wasserstoff behandelten Allylkohol und in ihrer der Einwirkung nascirenden Wasserstoffes ausgesetzten Acrylsäure unbekannt Mengen von Propylalkohol, resp. Propionsäure, vorliegen hatten.

Ich habe in dem mit Wasserstoff behandelten Allylkohol weder direct bei der Destillation des Produktes, noch in Form von Aceton nach der Oxydation Isopropylalkohol nachweisen können. Dieselbe Beobachtung hat Tollens bei seiner Untersuchung über das Verhalten des Allylkohols gegen Wasserstoff gemacht.

Die von Tollens eingeschlagene Untersuchungsmethode war allerdings wohl geeignet, die Abwesenheit des Isopropylalkohols, sowie das Vorhandensein noch unveränderten Allylkohols nachzuweisen, nicht aber zweckentsprechend die Gegenwart von normalem Propylalkohol festzustellen.

Ich entschlage mich einer eingehenden Kritik der Tollens'schen Versuche, indem ich nur bemerken will, dass es an der Hand einer solchen leicht wird, den Nachweis zu liefern, dass diese Versuche durchaus in keinem Theile ein stichhaltiges Argument gegen die von mir in dem Vorliegenden angegebenen Thatsachen abgeben können.

Den Hinweis darauf, dass die von Tollens aus  $\beta$ -Brompropionsäure mit Zink und Schwefelsäure dargestellte Acrylsäure Propionsäure enthalten muss, wodurch auch der niedrige Schmelzpunkt erklärlich wird, sowie die Meinung, dass der von Tollens zwischen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Brompropionsäure aufgestellte Unterschied, nach welchem erstere mit Zink und Schwefelsäure Propionsäure, letztere aber Acrylsäure liefern soll, nach unserer heutigen Kenntniss erst von Neuem und in umsichtiger Weise bewiesen werden muss, glaube ich im Interesse der Fortsetzung der Tollens'schen Versuche nicht unterdrücken zu sollen.

---

Ausser jenen, seither grösstentheils durch vorläufige Mittheilungen bekannt gewordenen Allyl- und Acrylderivaten, welche in den Kreis dieser Untersuchung gezogen wurden, habe ich in neuerer Zeit die Chlor- und Bromadditionsprodukte des Acroleins, denen eine Untersuchung der Haloidwasserstoffverbindungen des Acroleins folgt, aufgenommen.

Das Chlor- und Bromadditionsprodukt des Acroleins zeigen Eigenschaften, die im Allgemeinen mit den für die entsprechenden Substitutionsprodukte des Propylaldehyds vorauszusetzenden gut übereinstimmen.

Viel Interesse dürfte die Umsetzung des Acroleinchlorids mit

Wasser, des Acroleinbromids mit Ammon und das Oxydationsprodukt des Acroleinbromids bieten.

Dieses letztere Oxydationsprodukt kann der Entstehung nach kaum etwas anderes sein als eine Bibrompropionsäure. Dies vorausgesetzt, ist die schön krystallisirt zu erhaltende Substanz jedoch weder mit der von Tollens als  $\alpha$ , noch mit der als  $\beta$  bezeichneten Bibrompropionsäure identisch.

Dieses Resultat würde die Behauptung, dass das Acrolein zum Allylalkohol nicht in dem Verhältnisse steht, wie es die Tollens'schen Formeln zum Ausdrucke bringen, bestätigen, denn im letzteren Falle müsste das Acroleinbromid bei der Oxydation dieselbe Bibrompropionsäure liefern, wie das Allylalkoholbromid, was, soweit die Thatsachen bis jetzt sprechen, nicht der Fall ist.

#### 254. A. Rinne und Th. Zincke: Ueber ein neues Dinitrobenzol.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 22. Juni; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Die in den letzten Jahren über die Benzolderivate ausgeführten Untersuchungen haben unsere Kenntnisse dieser Verbindungen nach den verschiedensten Richtungen hin erweitert; man hat eine Menge neuer Derivate dargestellt und manche recht fühlbare Lücke in den verschiedenen Reihen ist hierdurch ausgefüllt worden. Ganz speciell haben sich die Biderivate einer besonderen Aufmerksamkeit zu erfreuen gehabt; von den meisten Biderivaten kennt man jetzt die drei von der Kekulé'schen Theorie geforderten Modificationen und auch die Frage nach der Zusammengehörigkeit derselben ist bei einer grossen Anzahl in befriedigender Weise gelöst worden.

Merkwürdiger Weise hat bis jetzt nur ein einziges Dinitrobenzol dargestellt werden können; verschiedene allerdings nicht zahlreiche Versuche, welche zur Gewinnung einer isomeren Modification angestellt worden sind, haben entweder das schon bekannte Dinitrobenzol gegeben oder zu gar keiner Dinitroverbindung geführt. Die aromatische Theorie deutet selbstverständlich eine Anzahl von Methoden an, um zu einem isomeren Dinitrobenzol zu gelangen. So lag es beispielsweise nahe, das Nitranilin aus gewöhnlichen Dinitrobenzol in ein Dinitranilin zu verwandeln und aus letzterem die Amidogruppe zu eliminiren. V. Meyer und Stüber<sup>1)</sup> haben diesen Weg versucht; es ist ihnen aber auf keine Weise gelungen, eine zweite Nitrogruppe in das erwähnte Nitranilin einzuführen. Ein weiterer nahe liegender

<sup>1)</sup> Annal. Chem. Pharm. 165, 182.