

305. Ad. Lieben: Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium zu Wien.

(Eingegangen am 29. Juli.)

Die Einwirkung von Chlor auf tertiäre Alkohole ist, so viel ich weiss, bisher noch nicht untersucht worden. Da man nun als wahrscheinlich annehmen darf, dass bei den primären und wohl auch bei den secundären Alkoholen das Chlor zunächst eine substituierende Wirkung auf die Gruppen $\text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ und $\text{CH} \cdot \text{OH}$ äussert, und dass gerade in Folge dessen durch Abspaltung von HCl Aldehyd- und Ketonderivate erhalten werden, so schien mir die Einwirkung von Chlor auf tertiäre Alkohole ein besonderes Interesse zu beanspruchen. Es schien denkbar, dass in diesem Falle die Reaction ähnlich wie bei den Phenolen verlaufen könne, und dass also directe Substitutionsprodukte des Alkohols erhalten werden.

Ich habe deshalb Hrn. F. Loidl im Prager Universitätslaboratorium veranlasst die Einwirkung des Chlors auf Trimethylcarbinol zu untersuchen. Derselbe liess Chlor bei gewöhnlicher Temperatur zuletzt unter gelindem Erwärmen so lange durchstreichen bis keine Einwirkung mehr stattfand. Unter erheblicher Zunahme an Volum und namentlich an Gewicht bildeten sich zwei Schichten, deren eine aus wässriger Salzsäure bestand. Die andere Schicht war ein Gemenge von hochsiedenden Chlorverbindungen, die der fractionirten Destillation unter verringertem Druck unterworfen wurden. Die Analyse des Hauptproductes, das unter einem um 46 Ctm. (Quecksilber) verringerten Atmosphärendruck bei $185\text{--}188^\circ$ siedete, stimmte annähernd für Pentachlorbutylen $\text{C}_4\text{H}_3\text{Cl}_5$, eine Flüssigkeit von starkem, an Campher erinnernden Geruch, die durch Wasser nicht merklich angegriffen wird und schwerer ist als dieses. Statt des gechlorten Alkohols sind also dessen Spaltungsprodukte Wasser und Chlorderivate des Butylens $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)_2$ erhalten worden. Vielleicht liessen sich durch eine frühzeitigere Unterbrechung der Reaction doch noch Chlorsubstitutionsprodukte des Alkohols erhalten. In dieser Richtung wird die Arbeit fortgesetzt werden.

Hr. G. Roth hat die Einwirkung des Chlors auf Aethylidenoxychlorid untersucht. Auch diese Arbeit ebenso wie die vorhergehende musste durch meinen zu Ostern erfolgten Abgang von Prag vorläufig etwas lückenhaft bleiben. Mit Uebergehung der noch nicht ganz abgeschlossenen Versuche will ich hier nur anführen, dass Hr. Roth durch Einwirkung von Chlor bei directem Sonnenlicht in grossen Glasballons Krystallnadeln erhielt, die sehr leicht sublimiren, in Aether löslich sind und einen angenehmen, campherartigen Geruch besitzen. Sie entsprechen der Formel $\text{C}_4\text{H}_2\text{Cl}_8\text{O}$ und lassen sich

demnach als dem Perchloräther nahe stehender achtfach gechlorter Aether betrachten.

Hr. G. Janeczek (Prag) hat über Elektrolyse gearbeitet. Er fasst die Elektrolyse des reinen Wassers als einen Zerfall in H und OH auf, woraus sich die Bildung von Wasserstoffsperoxyd bei diesem Process von selbst ergibt. Nach ihm ist Wasserstoffsperoxyd der Elektrolyse das primäre, freier Sauerstoff (aus $2(\text{OH}) = \text{H}_2\text{O} + \text{O}$) das secundäre Produkt. Sehr leicht erklärt sich auf diese Weise die oft beobachtete Bildung von Metallhydroxyden am negativen Pol bei der Elektrolyse von verdünnten Metallsalzlösungen, wenn man eine gleichzeitige Zersetzung von Metallsalz einerseits und von Wasser anderseits annimmt.

Wenn nun Wasser durch den Strom in H und OH zerlegt wird, so muss geschmolzenes Aetzkali in K und OH zerfallen, während die gewöhnliche Vorstellung, dass Wasser in H_2 und O gespalten wird, zu der Consequenz führt, dass KOH in $\text{K} + \text{H}$ und anderseits O zerlegt wird.

Lässt man den Strom durch entwässertes, geschmolzenes KOH, das sich in einer offenen Schale befindet, hindurchgehen, so beobachtet man am positiven Pol eine lebhaftere Sauerstoffentwicklung, während am negativen Pol wohl das Auftreten glänzend metallischen Kaliums, doch keine Gasentwicklung (von H) wahrzunehmen ist. Führt man denselben Versuch in einem geschlossenen Apparat aus (einem Silbencylinder), der das Auffangen der Gase gestattet und setzt den Versuch einige Zeit fort, so treten allerdings Wasserstoff und Sauerstoffgas neben einander auf, während zugleich Wasserdampf entweicht, der sich in den Entwicklungsröhren verdichtet. Das Auftreten von Wasserdampf erklärt sich leicht nach der Gleichung $2\text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{O}$. Der Wasserstoff aber verdankt höchst wahrscheinlich einem secundären Process, der Einwirkung des Kaliums auf das geschmolzene Aetzkali, seine Entstehung. In der That dauert, auch wenn man den Strom unterbricht aber zu erwärmen fortfährt, die Wasserstoffentwicklung noch lang fort und wenn man, nachdem diese beendet ist, die geschmolzene Masse in Wasser wirft, so findet keine neue Wasserstoffentwicklung statt, ein Beweis, dass kein freies Kalium mehr zugegen ist. Lässt man dagegen die Schmelze gleich nach Unterbrechung des Stromes erkalten, so entwickelt sie mit Wasser noch reichliche Mengen von Wasserstoffgas.

Die hier gegebene und zum Theil experimentell begründete Interpretation der Elektrolyse des Wassers und Aetzkalis liefert ein Argument mehr für den Ausdruck, den man im Sinne unserer heutigen Anschauungen dem elektrolytischen Gesetz geben muss, nämlich dass der Strom bei seinem Durchgang durch verschiedene flüssige Verbindungen in gleichen Zeiten gleich viel Valenzen löst, also in allen

die gleiche Arbeit leistet. Es ist daher auch denkbar, dass in einzelnen Fällen uns die Elektrolyse Aufschlüsse über den Bau der Moleküle und die Valenz mancher Elemente liefern kann.

Hr. O. Völker (Prag) hat die Darstellung des bisher noch unbekanntes Aethylpropylcarbinols (eines der secundären Hexylalkohole) unternommen. Durch trockne Destillation eines Gemenges von buttersaurem und propionsaurem Kalk wurde Aethylpropylketon $C_3H_7 \cdot CO \cdot C_2H_5$ (sied. bei $122-124^0$) neben Aceton, Diäthylketon (sied. bei $101-102^0$) und Dipropylketon (sied. gegen 140^0) erhalten. Das Aethylpropylketon wurde durch wiederholte Behandlung mit Natriumamalgam und Wasser in den entsprechenden Alkohol $C_3H_7 - CH.OH - C_2H_5$ übergeführt. Völker fand für denselben den corr. Siedepunkt bei $134^{0.5} - 135^{0.5}$ und das spec. Gewicht 0.8335 bei 0^0 und $0,8188$ bei 20^0 . Bei der Oxydation mittelst Kaliumbichromat und Schwefelsäure lieferte dieser Alkohol wieder Aethylpropylketon und ferner Propionsäure, wodurch bestätigt wird, dass er wirklich Aethylpropylcarbinol ist, wie nach der Art der Darstellung zu erwarten war.

Ein Gegenstand, der trotz seiner nahen Beziehungen zur Technik und trotz der Leichtigkeit, mit der die Materialien zur Untersuchung zu beschaffen sind, noch immer nicht völlig aufgeklärt ist, ist die Zusammensetzung des löslichen Berliner Blaus und die Beziehungen, in denen dieser Körper einerseits zum gewöhnlichen Berliner Blau andererseits zum Turnbull Blau steht. Naturgemäss schliesst sich die weitere Frage an, ob das mittelst gelbem Blutlaugensalz bereitete Berliner Blau immer die Zusammensetzung $Fe_7 Cy_{18}$ besitzt, wie dies gewöhnlich angenommen wird, oder ob nicht vielmehr aus gelbem Blutlaugensalz gerade so wie aus rothem Turnbull's Blau $Fe_5 Cy_{12}$ entstehen kann. Bei Anwendung von gelbem Blutlaugensalz würde das erste Produkt lösliches Berliner Blau sein, aus dem dann durch Ferrosalz Turnbull's Blau hervorginge. Letztere Ansicht hat Schorlemmer in seinem bekannten Lehrbuch aufgestellt, ohne sie jedoch durch Experimente bewiesen zu haben. Ich habe daher Hr. Skraup (Wien) aufgefordert, diesen interessanten Gegenstand zu verfolgen und obgleich seine Untersuchungen noch nicht ganz abgeschlossen sind, so hat sich doch schon ergeben, dass man das lösliche Berliner Blau mit derselben Zusammensetzung $K_2 \overset{II}{Fe}_2 (\overset{VI}{Fe}_2) Cy_{12}$ und, so weit sich bisher urtheilen lässt, mit ganz denselben Eigenschaften einerseits aus dem gelben Blutlaugensalz durch Einwirkung von Ferridverbindungen und andererseits aus rothem Blutlaugensalz durch Einwirkung von Ferroverbindungen erhält. Das lösliche Berliner Blau giebt mit Ferrosalz einen Niederschlag von Turnbull's Blau.

Man hat bisher in dem Studium der Oxydation organischer Körper sich bei der Wahl des oxydirenden Agens häufig vom Zufall, oder von Nebenrücksichten verschiedener Art leiten lassen, so dass ein Chemiker dieses, ein anderer jenes Oxydationsmittel mit Vorliebe anwandte. Nun ergibt sich aber aus den schon heute vorliegenden Thatsachen, dass oft derselbe Körper sehr verschiedene Produkte liefern kann, je nachdem er in einer oder der anderen Weise oxydirt wird, und dieser Umstand macht besondere Vorsicht nöthig, wenn es sich um Rückschlüsse aus den Oxydationsprodukten auf die Constitution des untersuchten Körpers, oder um Ableitung von Gesetzen der Oxydation für gewisse Körperklassen handelt. Es schien mir daher sehr wünschenswerth in verschiedenen Klassen von Verbindungen die Wirkung verschiedener oxydirender Agentien auf denselben Körper kennen zu lernen. Die ersten Resultate, die in dieser Richtung erlangt wurden, sollen hier mitgetheilt werden.

Hr. Reichardt (Wien) hat die Wirkung verschiedener Oxydationsmittel auf die bisher noch wenig bekannte lösliche Stärke untersucht. Dieselbe wurde aus gewöhnlicher Stärke mittelst Salpetersäure dargestellt. Reichardt fand, dass 1 Theil lösliche Stärke circa 40 Theile Wasser von 20° zur Lösung bedarf.

Uebersäures Kali in neutraler, in alkalischer, in saurer Lösung, ferner Chromsäure wirken zwar energisch ein, geben jedoch nur unerquickliche, braune Produkte, deren Studium keine Aussicht auf Erfolg bot. Nicht besser ging es bei der Einwirkung von Chlor und Kupferoxydul. Dagegen konnte durch Erwärmen der Stärkelösung mit Brom und darauf folgende Behandlung mit Silberoxyd Dextronsäure erhalten werden. Verd. Salpetersäure, in der Wärme einwirkend, lieferte Kohlensäure und Oxalsäure. Rauchende Salpetersäure gab eine Mononitrostärke $C_6 H_9 (NO_2) O_5$, die sich von dem gleich zusammengesetzten Nitroprodukt aus gewöhnlicher Stärke durch Löslichkeit in kochendem Alkohol, sowie in Aether zu unterscheiden scheint.

Verschiedene Oxydationsmittel haben also in diesem Falle sehr verschieden eingewirkt; doch ist die Gleichartigkeit der Resultate mit der bei der gewöhnlichen Stärke beobachteten bemerkenswerth und lässt den Schluss ziehen, dass die lösliche Stärke der gewöhnlichen noch sehr nahe steht.

Hr. F. Zeidler (Wien) hat in ähnlicher Weise das Amylen zum Gegenstand seiner Untersuchungen gemacht und hat gefunden, dass je nach der Natur des angewandten oxydirenden Agens sehr verschiedene Produkte, wie Essigsäure, Aceton, Kohlensäure, Buttersäure, Bernsteinsäure, erhalten werden. Diese Resultate sollen später im Zusammenhang mitgetheilt werden, wenn die Untersuchung erst eine grössere Ausdehnung gewonnen hat.

Hr. M. Hercz (Wien) hat sich mit der Oxydation der Ketone und zwar zunächst des Dimethyl- und Methylpropylketons beschäftigt. Es handelte sich hier hauptsächlich darum, festzustellen, ob das schöne, von Popoff entdeckte Oxydationsgesetz auch dann noch zutrefte, wenn statt Kaliumbichromat und Schwefelsäure, die bisher fast ausschliesslich bei den einschlägigen Untersuchungen angewandt worden sind, andere oxydierende Körper in Anwendung kommen. Hercz hat nun gefunden, dass Dimethylketon bei Behandlung mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure, mit freier Chromsäure, mit Kaliumpermanganat in neutraler, in alkalischer oder in saurer Lösung, endlich mit Brom und Silberoxyd constant dieselben Produkte liefert, nämlich Essigsäure und Kohlensäure, wozu manchmal noch Ameisensäure (in kleiner Menge) hinzukommt.

Ebenso sind die Oxydationsprodukte des Methylpropylketons constant. Gleichviel welches der oben genannten oxydierenden Agentien angewandt wird, erhält man stets Essigsäure, Propionsäure und Kohlensäure. Letztere scheint auf Kosten der nascirenden Propionsäure zu entstehen.

Das Popoff'sche Gesetz erhält durch diese Versuche eine bedeutend breitere und festere Basis. Die Ursache aber, warum aus den Ketonen unter verschiedenen oxydierenden Einflüssen stets dieselben Produkte entstehen, während bei zahlreichen anderen Körpern je nach Art der Oxydation verschiedene Oxydationsprodukte erhalten werden, muss, wie mir scheint, darin gesucht werden, dass die Moleküle der Ketone an der Stelle, wo das Carbonyl liegt, mit besonderer Leichtigkeit zerfallen, dass sie gewissermassen schon eine Spaltungsrichtung besitzen, oder doch unter dem Einfluss des Sauerstoffs, gleichviel in welcher Form er geboten wird, alsbald erlangen. Der Sauerstoff tritt zunächst an das eine der mit CO verbundenen Kohlenstoffatome, indem er ein oder mehr H in OH verwandelt, und die Spaltung erfolgt dann zwischen dem ursprünglichen Carbonyl und dem neu entstandenen CO (aus $C(OH)_2$) oder C.OH.

Noch will ich erwähnen, dass Hercz entgegen den Angaben von Péan de St. Gilles gefunden hat, dass Aceton sowohl von gelöstem, als auch von festem Kaliumpermanganat angegriffen wird.

Die Versuche über Oxydation organischer Körper, namentlich auch der Reihe $C_n H_{2n}$, unter dem Einfluss verschiedener Agentien werden im hiesigen Laboratorium fortgesetzt.