

Halogenfettsäuren, nicht, oder weniger leicht die  $\alpha$ Säuren durch weingeistiges Kali in Säuren der Acrylsäurereihe verwandelt werden.

#### 4) Ueber die Oxydation der Fettsäuren.

Bei der Fortsetzung meiner Untersuchung über die Wirkung verschiedener Oxydationsmittel auf organische Verbindungen hat sich ergeben, dass die Gährungscapronsäure ähnlich wie durch Salpetersäure auch durch Chromsäuregemisch in Bernsteinsäure und Essigsäure, die Normalheptylsäure in Bernsteinsäure und Propionsäure, (von welcher sich ein Theil in Essigsäure, Ameisensäure und Kohlensäure zersetzt) gespalten wird.

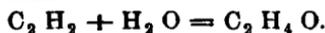
Ich bin mit der Oxydation der Caprylsäure, (durch Jodwasserstoff aus Hydroxycaprylsäure erhalten) und höherer Fettsäuren beschäftigt, um zu sehen, ob dieselben ebenfalls Bernsteinsäure und neben dieser die entsprechenden Fettsäuren liefern.

#### 162. H. Lagermarck und A. Eltekoff: Ueber die Einwirkung von Schwefelsäure auf Acetylen.

(Eingegangen am 30. März.)

Vor etwa 20 Jahren (1855) wurde von Berthelot <sup>1)</sup> durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Aethylen eine Sulfosäure erzielt, die beim Kochen mit Wasser Aethylalkohol gab. Diese Reaction wurde später mit den anderen Gliedern der Kohlenwasserstoffreihe  $C_n H_{2n}$  mehrmals vorgenommen und dabei Alkohole erhalten, deren chemische Natur von der Constitution des angewandten Kohlenwasserstoffs abhängig ist.

Diese Reaction hat Berthelot <sup>2)</sup> auch mit Acetylen versucht. Bei dieser seiner Untersuchung fand er, dass bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Acetylen und Zersetzung des dabei gebildeten Produkts durch Kochen mit Wasser, ein Körper, der bei 100° kocht und einen besonderen, scharfen Geruch besitzt, gebildet wird. Diesen Körper nahm Berthelot, ohne ihn zu analysiren oder näher zu untersuchen, für einen ungesättigten Alkohol an, den er Vinylalkohol nannte und dessen Bildung durch folgendes Reactionsschema ausgedrückt werden kann:



Diese Reaction ist, soviel uns bekannt ist, seit der Untersuchung Berthelot's nicht wieder geprüft und die chemische Natur des dabei sich bildenden Produktes bis jetzt nicht bestimmt worden.

<sup>1)</sup> Annales de Chimie et de Phys. [3], XLIII, 385.

<sup>2)</sup> Compt. rend. L, 805. (1862).

Die Existenz eines ungesättigten Alkohols  $C_2H_4O$  und die Bildung eines solchen bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Acetylen wurde mehrmals in Zweifel gezogen, ohne dass factische Beweise dafür gegeben wurden. Da uns die Frage von der Existenz oder Nichtexistenz dieses Alkohols nicht ohne Interesse schien, haben wir die Untersuchung aufgenommen und sind zu positiven Resultaten gelangt. Das Acetylen haben wir für unsere Versuche aus Aethylenbromür (Siedepunkt  $126-129^\circ$ ) bereitet. Das Aethylenbromür wurde mit einem grossen Ueberschuss von alkoholischer Kalilösung zersetzt, das sich dabei entwickelnde Gas durch eine kochende alkoholische Kalilösung geleitet und in einem Gasometer gesammelt. Das Gas wurde nunmehr mittelst einer ammoniakalischen Lösung von Kupferchlorür in die Kupferverbindung übergeführt, diese möglichst ausgewaschen und mit Salzsäure zersetzt. Die Absorption des Gases geschah auch in derselben Weise, wie sie von Berthelot vorgenommen worden war. Das Acetylen wurde in Flaschen mit eingeschliffenen Glasstöpseln gesammelt, eine Portion Schwefelsäure von specifischem Gewicht 1.35 zugegeben und nunmehr die Stöpsel mit reinem Paraffin hermetisch geschlossen. Die Flaschen wurden, um eine leichtere Reaction hervorzurufen im Laufe von mehreren Tagen öfters umgeschüttelt. Die Absorption ging während dieser Zeit allmählig vor sich und die Säure nahm eine braune Farbe an. Beim Verdünnen der Säure mit Wasser zeigte sich ein deutlicher Aldehydgeruch. Die wässrige Lösung wurde durch ein feuchtes Filtrum gelassen und der Destillation unterworfen. Dabei ging mit den Wasserdämpfen eine Substanz über, die leichter als Wasser und in demselben ziemlich leicht löslich war und einen scharfen stechenden Geruch hatte. Dieses Produkt war ohne Zweifel die von Berthelot als Vinylalkohol angenommene Substanz, da die ganze Reaction genau so ausgeführt wurde, wie sie von Berthelot beschrieben ist. Es blieb also nur übrig die chemische Natur des Productes zu bestimmen.

Der beim Verdünnen mit Wasser auftretende Aldehydgeruch, der besonders beim Erwärmen stärker hervortrat, und die Abwesenheit irgend einer grösseren Menge einer unter  $100^\circ$  flüchtigen Verbindung veranlassten uns, eine vorsichgegangene Condensation des gebildeten Aldehyds voraussetzen. Der Geruch des Destillationsproductes, sowie auch die Fähigkeit desselben ammoniakalische Silberlösung zu reduciren, machten es wahrscheinlich, dass sich bei der Destillation durch Condensation des Aldehyds, Crotonaldehyd gebildet hatte. Um dieses festzustellen, wurde zu dem Destillate frisch gefälltes Silberoxyd binzugefügt und die Mischung eine Zeit lang bei öfterem Schwenken stehen gelassen. Nach drei Wochen war der scharfe Geruch der Flüssigkeit vollkommen verschwunden. Das Ganze wurde nun mit einer Portion Schwefelsäure versetzt und solange das Ueber-

gehende noch saure Reaction zeigte, destillirt, das Destillat mit kohlensaurem Baryt neutralisirt und die filtrirte Lösung zur Trockne abgedampft. Das Bariumsalz wurde in einer kleinen Menge Wasser gelöst, der Baryt mit Schwefelsäure vollkommen abgeschieden und die Flüssigkeit mit Aether versetzt und sodann geschüttelt. Der Aetherauszug gab beim Verdunsten im Exsiccator über Schwefelsäure eine feste, leicht flüchtige Säure, die sich in sehr hübschen, tafelförmigen Krystallen ausschied. Wegen der grossen Flüchtigkeit der Säure muss man, um das Produkt zu bekommen, bei der Verdunstung des Aethers einen kleinen Kunstgriff anwenden. Die ätherische Lösung muss nämlich in einem kleinen Glase, das durch einen nicht vollkommen schliessenden Propfen geschlossen ist, in den Exsiccator eingesetzt werden. Wird diese Vorsicht nicht angewandt, so verfliegt das Produkt, wie uns das besondere Versuche zeigten, und es bleibt kein Rückstand.

Die Form der Krystalle, sowie auch der Geruch der erhaltenen Säure sind vollkommen die der festen Crotonsäure, deren leichte Flüchtigkeit sie auch theilt. Eine Elementaranalyse ward nicht unternommen, da die Menge der erhaltenen Verbindung zu gering war. Eigenschaften, sowie der Schmelzpunkt beweisen aber die Identität der von uns erhaltenen Säure mit der festen Crotonsäure. Der Schmelzpunkt der von uns erlangten Säure wurde bei  $71^{\circ}$  gefunden; der von Kekulé<sup>1)</sup> gefundene Schmelzpunkt der festen Crotonsäure ist  $71-72^{\circ}$ . Diese Thatsachen stellen ausser Zweifel, dass die von uns bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Acetylen erhaltene Verbindung, die von Berthelot als Vinylalkohol betrachtet wurde, Crotonaldehyd, der bei der Oxydation in feste Crotonsäure übergeht, ist. Dass bei dieser Reaction, ausser Aethyl- und Crotonaldehyd, keine anderen flüchtigen Produkte gebildet werden, glauben wir festgestellt zu haben. Es verschwand nämlich in dem nach Einwirkung von Schwefelsäure auf Acetylen abdestillirten Produkte der Geruch vollständig, nachdem die Oxydation mit Silberoxyd beendet war, und es konnte bei der Destillation der Flüssigkeit in der zuerst übergegangenen Portion durch geschmolzene Pottasche keine alkoholartige Schicht abgeschieden werden. Das einzige Produkt der Einwirkung von Schwefelsäure auf Acetylen ist also Aldehyd, der bei der Destillation der sauren Flüssigkeit, wie Kekulé<sup>2)</sup> gefunden, unter Abgabe von Wasser in Crotonaldehyd übergeht.

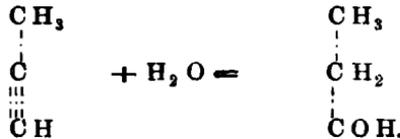
Die oben beschriebene Art eine merkbare Einwirkung von Schwefelsäure auf Acetylen hervorzurufen ist die einzige, die nach unsern Erfahrungen ein Resultat giebt. Sie leidet aber an mehreren Män-

<sup>1)</sup> Diese Berichte III, 604.

<sup>2)</sup> Diese Berichte II, 365.

geln und lässt deshalb viel zu wünschen übrig. So z. B. geht die Absorption des Gases äusserst langsam vor sich, so dass nach dreitägigem frequenten Schütteln der Säure mit dem Gase, der grösste Theil des Acetylens noch unabsorbirt ist. In anderer Art eine vollständigere und schnellere Absorption des Gases hervorzurufen, ist uns nicht gelungen, obgleich die Bedingungen mehrfach geändert wurden. So haben wir Acetylen in dem bekannten Absorptionsapparat von Butlerow <sup>1)</sup> unter Anwendung von Schwefelsäure verschiedener Concentration und bei einer Temperatur von  $-10^{\circ}$  bis  $+100^{\circ}$  nicht merklich schneller absorbiren können.

Das Allylen hat, wie bekannt, bei Einwirkung von Schwefelsäure und Destillation des Reactionsproductes mit Wasser, Berthelot <sup>2)</sup> einen Körper ergeben, den er für Allylenalkohol hielt. Die Untersuchung von Schrohe <sup>3)</sup> hat mittlererweise erwiesen, dass dieser Körper gewöhnliches Aceton ist. Wir haben dieselbe Reaction, in der Hoffnung Propylaldehyd dabei auffinden zu können, wiederholt. Dieser Körper, dessen Schrohe nicht erwähnt, hätte nämlich, wenn auch in geringerer Menge, nach folgender Gleichung sich bilden können.



Es zeigte sich aber bei der Untersuchung des Reactionsproductes, dass mit dem Aceton keine weder qualitativ noch quantitativ mit Sicherheit bestimmbare Menge von Propylaldehyd und zwar bei Anwendung von Schwefelsäure verschiedener Concentration gebildet wird.

Unter den Homologen des Acetylens, die Metallderivate nicht bilden können, ist die am meisten bekannte Verbindung das von Reboul <sup>4)</sup> entdeckte Valerylen (Siedepunkt  $42-45^{\circ}$ ). Die Unfähigkeit des von Reboul entdeckten Valerylens Metallderivate zu geben, hängt wahrscheinlich von dem Umstande ab, dass sich in dieser Verbindung eine Acetylengruppe  $-\text{C}\equiv\text{CH}$  nicht vorfindet. Die Einwirkung von Schwefelsäure auf Valerylen wurde schon von Reboul, der aber dabei nur Condensationsproducte des Valerylens erhalten konnte, versucht. Uns ist gelungen, ungeachtet mehreren Schwierigkeiten, die sich bei dieser Reaction darbieten, — das Valerylen wird nur

<sup>1)</sup> Journal der russisch-chemischen Gesellschaft V, 303, 1873.

<sup>2)</sup> Bulletin de la Societ. chimique [2], 14. 117.

<sup>3)</sup> Diese Berichte VIII, 867.

<sup>4)</sup> Jahresberichte über die Fortschritte der Chemie 1867. 585.

von starker Säure leicht absorbirt und condensirt sich dabei sehr leicht — bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Valerylen ein Produkt mit den Eigenschaften eines Alkohols zu erhalten. Da wir aber dasselbe in zu kleiner Menge erhielten, um eine nähere Bestimmung der Eigenschaften ausführen zu können, so müssen wir die Beschreibung der Reaction sowie des Produktes bis auf eine spätere Publication verschieben.

Charkow, 9./21. März 1877, Universitätslaboratorium.

**163. G. Goldschmiedt u. G. Ciamician: Ueber eine Modification der Dampfichte-Bestimmung.**

(Der K. K. Akademie der Wissenschaften überreicht am 8. März.)

Eingegangen am 31. März.

Vor Kurzem hat Victor Meyer<sup>1)</sup> eine Methode veröffentlicht, bei welcher unter Anwendung einer leichtflüssigen Legirung als Sperrflüssigkeit, die Dampfichtebestimmung hochsiedender Körper im Schwefeldampfe ausgeführt wird. Nach diesem Verfahren erhält man die Dichten, ohne dass es nöthig wäre, den Raum, welchen eine gewogene Menge Substanz in Dampfform einnimmt, direct zu messen, sondern durch Wägung des verdrängten Metalls.

Der eine von uns hatte Gelegenheit sich von der Vorzüglichkeit dieser Methode zu überzeugen, und diese veranlasste uns, das Princip derselben auch in Anwendung auf Körper zu prüfen, deren Siedepunkt unterhalb 300° liegt, wobei man also Quecksilber als Sperrflüssigkeit anwenden kann.

Zu diesem Behufe liessen wir uns Ballons, wie sie Fig. 1 zeigt, anfertigen, deren Rauminhalt ungefähr 150 CC. beträgt. Die Ausführung der Operation geschieht in folgender Art.

Eine gewogene Menge Substanz wird in Glasröhrchen eingeschlossen, deren Gestalt und Grösse es gestattet, sie durch die Glasröhre *a* in die Ballons zu bringen. Bei festen Körpern haben wir, wie

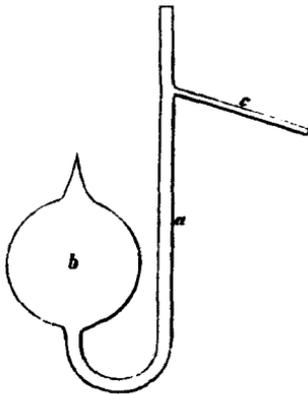


Fig. 1.

V. Meyer offene Glasröhrchen verwendet, während wir bei flüssigen Körpern ausser den Röhrchen mit eingeschliffenem Stöpsel, auch

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, S. 1216.