

## Mittheilungen.

### 288. Eduard Linnemann: Ueber das Unvermögen des Propylens, sich mit Wasser zu verbinden.

(Eingegangen am 6. Juni.)

Im Jahre 1867 untersuchte A. Siersch<sup>1)</sup> im Lemberger Universitäts-Laboratorium die Zersetzungsprodukte, welche beim Kochen einer wässerigen Lösung von salpetrigsaurem Normalpropylamin gebildet werden.

Siersch beobachtete das Auftreten von Stickgas, die Bildung einer stickstoffhaltigen Substanz (Nitrosodipropylamin) und die Entstehung eines alkoholischen Körpers. Aus der entwässerten alkoholischen Flüssigkeit konnte nach wiederholter Destillation etwa die Hälfte als bei 81—85° C. siedend erhalten werden, etwa ein Viertel ging bei 89—96° über.

Den bei 81—85° C. siedenden Alkohol erkannte Siersch als „Isopropylalkohol“.

Für die bei 89—96° C. destillirenden Antheile konnte Siersch nur feststellen, dass die Zusammensetzung der daraus erhaltenen Derivate, Jodür und Acetat, nicht viel von der Zusammensetzung der Propylverbindungen verschieden war und dass der aus dem Acetate regenerirte Alkohol bei der Oxydation noch Aceton lieferte.

Zwei Jahre später sprach Fittig<sup>2)</sup> die Vermuthung aus, der von Siersch beschriebene, bei 81—85° C. siedende Isopropylalkohol sei wohl nichts Anderes gewesen, als ein Gemenge von Aethylalkohol und normalem Propylalkohol.

Indem ich auf die Unvereinbarkeit der Vermuthung Fittig's mit den von Siersch beobachteten Thatsachen hinwies<sup>3)</sup>, hob ich in's Besondere hervor, dass, die Vermuthung Fittig's als richtig vorausgesetzt, das bei 81—85° C. siedende Reactionsprodukt bei Oxydation mit Chromsäure Aldehyde und dann Essigsäure und Propionsäure hätte liefern sollen, während Siersch als Oxydationsprodukt gerade dieses Theiles ausdrücklich das „Aceton“ namhaft macht, und ich war in der Lage, durch neuerliche Prüfung der noch vorhandenen Präparate die Angaben Siersch's zu bestätigen und nochmals hervorzuheben, dass bei Oxydation des von Siersch abgeschiedenen Isopropylalkohols kein Aldehydgeruch wahrnehmbar war.

So hatte sich bei der damaligen Sachlage das Interesse von allen Reactionsprodukten, welche bei der Zersetzung des salpetrigsauren

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm. CXLIV.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm. CXLIX, 818.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm. CXL, 370.

Normalpropylamins entstehen, ausschliesslich auf die niedriger siedenden Antheile des entstehenden Alkohols concentrirt, und als ich im Jahre 1870 in der Lage war, etwas grössere Mengen von Normalpropylamin dieser Zersetzung zu unterwerfen, konnte ich kein anderes Ziel vor Augen haben, als den hierbei sich bildenden Isopropylalkohol möglichst vollständig und rein abzuscheiden und von den höher siedenden Antheilen zu trennen.

Dass ich diese höher siedenden Antheile des alkoholischen Reactionsproductes für den mittlerweile besser bekannt gewordenen normalen Propylalkohol hielt, geht nicht nur aus einer hierauf bezüglichen Aeusserung, sondern auch daraus hervor, dass sich der von mir eingeschlagene Weg zur Reindarstellung des Isopropylalkohols auf das von mir aufgefundene verschiedene Verhalten des primären und secundären Propylchlorids gegen Wasser stützte <sup>1)</sup>.

Vor Kurzem nun haben V. Meyer und Fr. Forster <sup>2)</sup> die erwähnte Zersetzung des salpetrigsauren Normalpropylamins von Neuem untersucht. Sie fanden als Reactionsprodukte „Isopropylalkohol, normalen Propylalkohol, Nitrosodipropylamin, Stickgas und Propylen“.

Die Bildung von Isopropylalkohol ist also durch diese Versuche abermals bestätigt. Neu aufgefunden und weder von Siersch noch von mir beobachtet ist das bei dieser Reaction entstehende Propylen. Eine thatsächliche Differenz bei meinen Versuchen und den Versuchen von Meyer und Forster scheint nur in Bezug auf das relative Verhältniss der beiden Propylalkohole bestanden zu haben.

Während V. Meyer und Forster bei ihren Versuchen zu dem Schlusse kamen, dass auf drei Theile Isopropylalkohol zwei Theile normaler Propylalkohol vorhanden waren, erschienen in meinen Versuchen die Destillationsrückstände des Jodürs und des Chlorürs, so wie der in Wasser unlösliche Antheil des Chlorürs, kurz die vorhandenen normalen Propylverbindungen, nur als geringe Mengen secundärer Reactionsprodukte, die ohne Bedenken beseitigt werden konnten. Auch Siersch's Angaben werden ohne Schwierigkeit und ohne Widerspruch mit späteren Angaben verständlich, wenn die Annahme gemacht wird, er habe eine Mischung von viel Isopropylalkohol mit nur wenig normalem Propylalkohol unter Händen gehabt.

Ganz kürzlich haben V. Meyer, J. Barbieri und F. Forster <sup>3)</sup> auch die Zersetzung des salpetrigsauren Normalbutylamins, welche ich gemeinschaftlich mit V. v. Zotta im Jahre 1869 verfolgt habe, mit grösseren Mengen von Material wie wir in gleich eingehender und

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm. CLXI, 49.

<sup>2)</sup> Diese Berichte IX, 535.

<sup>3)</sup> Diese Berichte X, 180.

umsichtiger Weise studirt und gefunden, dass die Reaction genau wie beim Normalpropylamin verläuft, nämlich Butylen, Normalbutylalkohol, secundärer Butylalkohol, Stickstoff, Wasser und Nitrosodibutylamin entsteht.

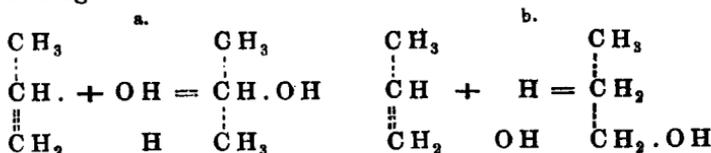
Meyer legt auf das Auftreten von Propylen und Butylen bei diesen Reactionen grosses Gewicht; denn der Bildung dieser Kohlenwasserstoffe können die secundären Alkohole ihre Bildung verdanken, falls nachträglich eine Vereinigung der Kohlenwasserstoffe mit Wasser stattfindet.

Diese Erklärung macht zwei seither durch Nichts bewiesene Voraussetzungen.

Erstens muss angenommen werden, dass sich das Wasser mit Propylen verbinden könne und zweitens, dass das Additionsprodukt Isopropylalkohol sei.

Dass sich das Propylen mit Molekülen von ausgesprochenem sauren Charakter, mit den Haloidwasserstoffsäuren auch mit Schwefelsäure vereinigt und dass hierbei Isopropylderivate entstehen, ist allerdings lange bekannt, dass es sich aber auch mit Wasser vereinigen könne, ist seither nicht festgestellt.

Ferner ist dann auch wohl zu bedenken, dass für diesen Fall zwei Möglichkeiten bestehen:



und dass es in Vorhinein durchaus fraglich erscheint, in welcher Weise das neutrale Molekül des Wassers sich anlagert, ob der eine oder der andere, ob nicht beide Fälle eintreten?

Es schien mir deshalb vor Allem wichtig, zur Beurtheilung dieser Fragen positive Anhaltspunkte über das Verhalten von Propylen gegen Wasser in höherer Temperatur zu gewinnen.

Ich versuchte zunächst, Propylen in Gegenwart von Wasser bei der Temperatur des kochenden Wasserbades nasciren zu lassen. In der That wird reines Propylenbromid durch gut angeätztes Zink bei Gegenwart von Wasser auch ohne vorherigen Zusatz von Säuren im kochenden Wasserbade rasch in Propylen umgewandelt. Hierbei bildet sich keine nachweisbare Menge von Propylwasserstoff, wohl aber gleichzeitig eine reichliche Menge Wasserstoff. Der Wasserstoff verdankt seine Entstehung einer Wechselwirkung zwischen Bromzink und Wasser. Es bildet sich ausscheidendes Zinkoxyd und Bromwasserstoffsäure, die ihrerseits in Berührung mit Zink unter Wasserstoffentwicklung von Neuem Bromzink entstehen lässt. Dieser Vorgang

wiederholt sich, so dass eine kleine Menge Bromzink eine beträchtliche Menge Wasserstoff zu entwickeln vermag.

Als ich beispielsweise 160 Gr. gewöhnliches, käufliches, granulirtes Zink, welches zuvor gut angeätzt, gewaschen und getrocknet worden, mit 100 Gr. Wasser und 1.5 Gr.  $ZnBr_2$  im Wasserbade erhitze, waren im Verlaufe von vier Stunden 729 Cc. Wasserstoffgas erhalten worden. Nun hatte die Gasentwicklung allerdings fast aufgehört, da die grosse Menge indessen gebildeten Zinkoxyds die Bromwasserstoffsäure offenbar dauernd zu binden vermochte.

Diese Versuche lehrten aber auch, dass, falls das so erzeugte Gas auf einen Gehalt an Propylen mittelst Brom geprüft werden soll, ein arsenfreies, reines Zink in Anwendung kommen muss, da das aus unreinem, arsenhaltigen Zink auf diese Weise bereitete Wasserstoffgas beträchtliche Mengen von durch Brom absorbirbaren Antheilen enthält. So wurden aus den oben erhaltenen 729 Cc. Wasserstoffgas durch Brom 33 Cc. verschluckt.

Um die aus einer gegebenen Menge Propylenbromid bei Gegenwart von Wasser und Zink frei werdende Menge Propylen kennen zu lernen, wurde der folgende kleine Apparat benutzt. Ein Glaskolben mit rundem Bauche und kurzem Halse, von etwa 180 Cc. Inhalt trag einen doppelt durchbohrten, gut schliessenden Kautschukstöpsel, durch dessen eine Bohrung eine mit Geissler'schem Glasbahn versehene Glasröhre einmündete. Diese Röhre diente dem Zwecke, nach Beendigung des Versuches, die im Apparate gebliebenen Gase mittelst Wasserdruck noch in die Messröhren zu treiben. Die andere Bohrung des Stöpsels nahm die Gasentbindungsröhre auf, welche zunächst auf eine Länge von ca. 20 Cm. mit einem senkrecht stehenden Kühler umgeben war, dann sich in eine kleine, mit etwas Wasser gefüllte Waschflasche verlor und von hier aus in die Quecksilberwanne mündete. Der Kolben wurde mit etwa 160 Gr. gut angeätztem, arsenfreiem, im Wasserbade getrockneten Zink gefüllt, hierauf in denselben die offene, kleine Eprouvette, welche die genau gewogene, etwa 1 Gr. betragende Menge reinen, bei 139—144° C. siedenden Propylenbromids enthielt, eingeführt, die Eprouvette so entleert, dass sich das Bromid auf einer möglichst grossen Fläche von Zink ausbreitete, sofort 100 Cc. Wasser hinzugefügt, der Apparat unverzüglich geschlossen und im kochenden Wasserbade erwärmt. Die anfangs im Apparate vorhandene Luft wirkt nicht störend, da sich zunächst Propylen bildet (die Hauptreaction wickelt sich in den ersten  $\frac{1}{2}$  Stunden ab) und erst später vorzugsweise Wasserstoff auftritt, der das im Apparate vorhandene Propylen ziemlich vollständig verdrängt, der Rest wurde, wie erwähnt, durch Wasser in die Messröhren getrieben. Nach sechsstündigem Erhitzen war die Zersetzung eine vollständige. Die Messröhren hatten etwa 4 Cm. in der Lichte und waren etwa 60 Cm. lang. Am un-

teren Ende wurden sie zur bequemeren Handhabung auf etwa 2 Cm. Lichte verengt, das obere Ende schloss mit einem angeschmolzenen Geissler'schen Glashahn, durch welchen das Brom zur Absorption des Propylens und dann Kalilauge zur Wegnahme der Bromdämpfe zugelassen wurde. Das Gesamtvolum des feuchten Gases wurde über Quecksilber gemessen, dieses durch Wasser ersetzt, das Propylen entfernt und das rückständige Wasserstoffgas über Wasser bestimmt.

Erster Versuch: 0.994 Gr.  $C_3H_6Br_2$  lieferten, bei  $+15^\circ C.$  und 735 Mm. Quecksilberdruck gemessen, 116 Cc. feuchtes  $C_3H_6$ . Das entspricht 104 Cc. trockenem  $C_3H_6$ , bei  $0^\circ C.$  und 760 Mm. Hg gemessen. Falls alles Propylen in Freiheit tritt, hätten 0.994 Gr.  $C_3H_6Br_2$  . 110 Cc.  $C_3H_6$  von  $0^\circ C.$  und bei 760 Mm. Quecksilberdruck liefern sollen; wenn das absolute Gewicht eines bei  $0^\circ C.$  und 760 Mm. Hg abgemessenen Liters  $C_3H_6$ , aus dem Molekulargewichte des  $C_3H_6$  berechnet, zu 1.8772 Gr. angenommen wird. Es fehlen somit gegen die theoretische Menge etwa 5 pCt. Propylen.

Zweiter Versuch: 1.016 Gr.  $C_3H_6Br_2$  gaben bei  $+14^\circ C.$  und 733 Mm. Quecksilberdruck 119 Cc. feuchtes  $C_3H_6$  oder 107 Cc. trockenes bei  $0^\circ C.$  und 760 Mm. Unter denselben Voraussetzungen berechnet, sollten 1.016 Gr.  $C_3H_6Br_2$  112 Cc. trockenes  $C_3H_6$  von  $0^\circ C.$  und bei 760 Mm. liefern.

Diese beiden Versuche stimmen somit gut überein. Auch im zweiten Falle wurden etwa 5 pCt. Propylen weniger gefunden, als eigentlich erhalten werden sollte.

Schon aus diesen Versuchen konnte gefolgert werden, dass sich das bei  $100^\circ C.$  in Gegenwart von Wasser nascirende Propylen höchstens nur in äusserst geringen Mengen mit Wasser zu vereinigen vermag.

Jedenfalls sollte aber entschieden werden, ob diese 5 pCt. fehlenden Propylens sich wirklich mit Wasser zu Propylalkohol vereinigt hatten.

Ich verwendete für diesen Versuch 430 Gr.  $C_3H_6Br_2$ , wovon nach den vorhergehenden Versuchen 5 pCt., d. i. 21.5 Gr., in Propylalkohol hätten umgewandelt werden können. Das hätte im Ganzen 6.3 Gr. Propylalkohol ergeben, eine Menge, welche wohl nicht leicht übersehen werden konnte. Um das Volum der Flüssigkeit, in welcher der Alkohol nach der Reaction vorhanden sein konnte, möglichst herabzumindern und so die Abscheidung des Alkohols zu erleichtern, wurden nur kleine Mengen von Zink und Wasser in Anwendung gebracht und das Propylenbromid nach und nach portionsweis zu dieser selben Menge Zink und Wasser zugiessen gelassen. Das entweichende Propylengas wurde sehr gut in vorgelegtem Wasser gewaschen und diese Waschwässer gleichfalls auf Alkohol untersucht.

Trotz aller Sorgfalt bei der Ausführung konnte auch nicht eine Spur einer alkoholischen Flüssigkeit aufgefunden werden und ich komme zu dem Schlusse:

„Das bei 100° C. in Gegenwart von Wasser nascirende Propylen vermag sich nicht mit dem Wasser zu Propylalkohol zu vereinigen.“

Obgleich dieses Ergebniss wenig zu Gunsten der von Meyer und Förster bevorzugten Interpretation der Bildung des Isopropylalkohols spricht, konnte jedoch so ohne Weiteres nicht übersehen werden, dass bei dem Zerfallen des salpétrigsauren Propylamins das Propylen nicht bloß mit fertig gebildetem Wasser, sondern auch mit nascirendem Wasser zusammentrifft.

Dieser Umstand konnte die Sachlage allerdings ändern und es war immerhin noch denkbar, dass sich nascirendes Propylen mit nascirendem Wasser bei 100° C. zu Propylalkohol vereinigen könne, wenn dies auch in Bezug auf fertig gebildetes Wasser nicht der Fall war.

Es sollte also der Versuch unter Umständen wiederholt werden, bei welchen in nächster Nähe des nascirenden Propylens gleichzeitig Wasser gebildet wird.

Ich glaube, dass mir die Erreichung dieser Umstände einfach dadurch gelungen ist, dass ich die Einwirkung des  $C_3H_6Br_2$  auf Zink und Wasser bei Gegenwart von wässerigem Kali vor sich gehen liess.

Das vorhandene Kalihydrat wirkt sofort auf das gebildete Bromzink ein, es entsteht Bromkalium und Zinkhydroxyl. Eine neue Menge Kalihydrat behält das Zinkoxydhydrat in Lösung, indem Zinkoxydkali und Wasser entsteht, und erst gegen Ende der Reaction, bei längerem Erhitzen, trübt sich die Flüssigkeit durch sich ausscheidendes Zinkoxydanhidrit. Dieser Vorgang wäre durch die nachfolgende Gleichung versinnlicht:



Es nasciren hier also auf 1 Molekül Propylen gleichzeitig in nächster Nähe 2 Moleküle Wasser.

Dieser Versuch bot nebstbei noch ein besonderes Interesse deshalb, weil es nicht unmöglich war, dass eine concentrirte Lösung von Kalihydrat in erhöhter Temperatur selbständig absorbirend auf nascirendes Propylen einwirken könne und so Ursache zur Bildung eines Kaliumpropylats gegeben war.

Zunächst wurde in dem zu den früheren Versuchen benutzten Apparate die Menge Propylen bestimmt, welche aus einer gegebenen Menge  $C_3H_6Br_2$  durch Zink bei Gegenwart von Wasser und Kalihydrat frei gemacht werden kann. Es wurde dabei genau so verfahren wie früher, nur an der Stelle von 100 Cc. Wasser ein gleich

grosses Volumen einer Kalilösung verwendet, welche in 100 Cc. 40 Gr. K (OH) enthielt. Die Gasentwicklung war zu Beginn des Erwärmens am lebhaftesten, später langsam. Das erhaltene Gas bestand auch hier aus einer Mischung von Propylen und Wasserstoffgas.

Bei einem ersten Versuche lieferten 1.001 Gr.  $C_3H_6Br_2$  bei  $+16^\circ C.$  und 736 Mm. 102 Cc. feuchtes Propylen oder 91 Cc. trockenes Propylen bei  $0^\circ C.$  und 760 Mm. Beim zweiten Versuche ergaben 1.01 Gr.  $C_3H_6Br_2$  bei  $+17^\circ C.$  und 736 Mm. 109 Cc. feuchtes  $C_3H_6$  oder 97 Cc. trockenes Propylen bei  $0^\circ$  und 760 Mm. Da in beiden Fällen 110 Cc. trockenes  $C_3H_6$  hätten erhalten werden sollen, so fehlen im ersten Versuche ca. 16 pCt., im zweiten Versuche ca. 12 pCt. Die Uebereinstimmung ist zwar keine sehr genaue und kann dies naturgemäss auch nicht sein, da, wie später ersichtlich wird, eine Nebenreaction stattfindet, die Versuche zeigen jedoch zur Genüge, dass auch unter diesen Bedingungen die Hauptmenge des Propylens erhalten wird und nur ein kleinerer Theil fehlt. Die fehlende Menge Propylen ist grösser, als wenn  $C_3H_6Br_2$  und Zink allein ohne die Gegenwart von Kalihydrat auf Wasser einwirken, ja nahezu dreimal grösser.

Auch hier wurde durch einen directen Versuch ermittelt, ob die fehlenden 12—16 pCt. Propylen in Propylalkohol übergegangen waren oder nicht. Dieser Versuch wurde mit 100 Gr. reinem  $C_3H_6Br_2$  angestellt. Wenn hiervon eventuell 15 pCt. zur Bildung von Propylalkohol verwendet werden sollten, so konnten bei diesem Versuche somit 4 Gr. dieses Alkohols erhalten werden; genug, um die Anwesenheit desselben zweifellos festzustellen.

Die 100 Gr.  $C_3H_6Br_2$  wurden auf zwei Kilo trockenes, angeätztes, käufliches, granulirtes Zink so ausgegossen, dass eine möglichst grosse Oberfläche des Zinkes davon benetzt werden musste, und hierauf eine Lösung von 400 Gr. K (OH) in 2 Liter Wasser zugefügt. Das entweichende Gas ging zunächst durch eine mit kaltem Wasser gefüllte Waechflasche, dann durch drei Mitscherlich'sche, mit Kalilauge gefüllte Kohlensäureapparate, welche sich in kochendem Wasser befanden, hierauf durch eine gekühlte Waschflasche mit Wasser und dann durch Brom. Durch die in kochendem Wasser befindlichen, eingeschalteten, mit Kalilauge gefüllten Kohlensäureapparate sollte die Frage beleuchtet werden, ob Propylen von Kalilauge verschluckt werde. Die Mischung von Propylenbromid, Kalilauge und Zink entwickelte sofort nach dem Erwärmen im Wasserbade eine reichliche Menge Gas und diese Entwicklung dauerte durch die ersten drei Stunden des Erhitzens ziemlich gleichmässig fort, hatte aber nach Ablauf von sieben Stunden so abgenommen, dass das Ende der Reaction vorausgesetzt werden konnte.

Das von dem vorgelegten Brom aufgenommene Propylen betrug, in Form von wiedergewonnenem  $C_3H_6Br_2$  gewogen, 83 Gr. Es waren also bei diesem Versuche im Grossen 17 pCt. Propylen verschwunden, was mit den beiden Vorversuchen ziemlich gut übereinstimmt.

Die Waschwässer wurden für sich durch Destillation mit Pottasche, der alkalische Inhalt der vorgelegten Kohlensäureapparate und des Reaktionskolbens, jedes für sich, mit Schwefelsäure übersättigt destillirt und die Destillate alsdann mit Pottasche sorgsam auf Alkohol verarbeitet. Nirgends wurde eine Spur von Alkohol gefunden. Es bleibt vor der Hand unentschieden, in welcher Weise das fehlende Propylen verwendet wird. Verläuft die Reaction allein zwischen Propylenbromid, Zink und Wasser, so mag wohl Monobrompropylen entstehen, darauf deutete der Geruch des vorgelegten Waschwassers, wirkt gleichzeitig Kalilauge mit, so mag wohl auch ein Theil des Propylenbromide in fixe, nicht flüchtige Derivate übergehen.

So viel ist aber jedenfalls durch diese Versuche festgestellt:

„Dass dem nascirenden Propylen bei  $100^{\circ} C.$  nicht nur die Fähigkeit abgeht, sich mit fertig gebildetem Wasser zu vereinigen, sondern, dass es sich auch nicht einmal mit nascirendem Wasser bei dieser Temperatur verbinden lässt.“

Die von Meyer und Forster bevorzugte Interpretation des Zerfallens von salpetrigsaurem Normalpropylamin, die von ihnen gemachte Annahme, die Hälfte des freiwerdenden Propylens verbinde sich mit Wasser zu Isopropylalkohol und die Bildung des secundären Alkohols finde dadurch ihre Erklärung, muss nach den Resultaten der vorstehenden Versuche als eine durchaus unzulässige bezeichnet werden

Wenn ich in meiner letzten, auf das Zerfallen des salpetrigsauren Normalpropylamins bezüglichen Mittheilung darauf hinwies, dass die Bildung des Isopropylalkohols auch ihre Erklärung in der vorläufigen Entstehung von Propylen und der nachherigen Addition desselben zu Wasser finden könne, leider aber zur Zeit noch ein derartiger Einblick in den Verlauf chemischer Reactionen fehle, so war es wohl weniger meine Unkenntnis von dem Auftreten freien Propylens bei dieser Reaction, als vielmehr die Unkenntnis darüber, ob sich das Propylen mit Wasser zu Isopropylalkohol vereinigen könne, welche mich veranlasste, diese Erklärung fallen zu lassen. Wäre damals diese Fähigkeit des Propylens bekannt gewesen, so hätte diese Erklärung für die Isopropylalkoholbildung sich überzeugend aufgedrängt, obgleich von dem Auftreten des freien Propylens damals nichts bekannt war.

Heute, wo durch die vorstehend mitgetheilten Versuche das Unvermögen des Propylens sich überhaupt mit Wasser zu verbinden festgestellt ist, gewährt das von Meyer und Forster ermittelte Auftreten von Propylen neben Isopropylalkohol und Normalpropylalkohol nicht den geringsten Anhaltspunkt, die Bildung des secundären Propylalkohols zu erklären, und ich glaube, dass wohl Meyer und Forster selbst heute den Schlusssatz ihrer Abhandlung: „das von uns nachgewiesene Auftreten erheblicher Mengen von Propylen zeigt, dass dieser Einblick, wenigstens im vorliegenden Falle, mit grosser Leichtigkeit auf experimentellem Wege gewonnen werden kann“. als unrichtig erkennen werden.

Sollte gegen meine Versuche hervorgehoben werden, dass der Fall bei der Zersetzung des salpetrigsauren Propylamins insofern ein anderer sei, als bei dieser Zersetzung Propylen und Wasser aus ein und demselben Moleküle nasciren, was bei meinen Versuchen nicht zutrifft, so muss ich gestehen, dass, wenn solchergestalt der Schauplatz der Isopropylalkoholbildung in das Molekül des zerfallenden Aminsalzes zurückverlegt wird, es correcter erscheint, eine Umlagerung anzunehmen, für welchen Vorgang viele unwiderlegliche Beispiele sprechen, als eine Additionsreaction vorauszusetzen, für deren Unmöglichkeit das Ergebniss des Experimentes spricht.

Wenn nun auch durch die vorstehenden Versuche gezeigt wurde, dass die Erklärung welche V. Meyer und Forster für die Entstehung der secundären Alkohole bei der Zersetzung der salpetrigsauren Normalbasen bevorzugen, sich experimentell nicht begründen lässt und weniger Berechtigung als die Annahme einer stattfindenden Umlagerung hat, so wird damit die Bedeutung der mit so viel Umsicht und Sachkenntniss durchgeführten Versuche Meyer's nicht abgeschwächt. Ich glaube, dass dies auch nicht der Fall sein wird durch die nachfolgenden Bemerkungen, welche ich in Bezug auf die stellenweise Form der Darlegung dieser Resultate zu machen nicht unterdrücken kann. In ihrer Abhandlung über das Zerfallen des salpetrigsauren Normalpropylamins (diese Berichte IX, 539) sagen Meyer und Forster: „Schwerlich wird Jemand aus diesen Angaben Linnemann's und Siersch's entnehmen können, dass, wie wir gefunden haben, der unter peinlicher Befolgung der Linnemann'schen Vorschrift bereitete Rohalkohol bei der Oxydation intensiven Aldehydgeruch entwickelt u. s. w.“ Dieser Satz ist dem meinigen: „Mit saurem chromsaurem Kali behandelt, lieferte dann dieser Alkohol, wie zu erwarten war, neben Essigsäure und Kohlensäure nur Aceton. Keine Spur von Aldehyd trat auf u. s. w.“ gegenüber gestellt.

Es ist zu bemerken, dass hier zwei Aussprüche verglichen werden, die sich auf das Verhalten zweier gar nicht vergleichbarer Dinge

beziehen und so der Schein entsteht, als müsse eine der beiden Beobachtungen falsch sein.

Meine Bemerkung bezieht sich auf den von Siersch abgeschiedenen, bei 81—85° C. siedenden Isopropylalkohol, welcher Antheil an Reactionsprodukt, nach der Vermuthung Fittig's, bei der Oxydation hätte Aldehydgeruch entwickeln müssen; und bleibt diese Bemerkung vor wie nach ein Beweis dafür, dass der von Siersch als Isopropylalkohol beschriebene Körper keine, bei Oxydation durch den Geruch nachweisbare Menge eines normalen Alkohols enthielt.

Die Bemerkung Meyer's und Forster's bezieht sich auf den „Rohalkohol“, und niemals haben weder Siersch noch ich den rohen Alkohol oxydirt und über das Verhalten desselben eine Angabe gemacht.

Im Schlussätze der von V. Meyer, J. Barbieri und Fr. Forster durchgeführten Untersuchung über das Zerfallen des salpetrigen Normalbutylamins (diese Berichte X, 137) heisst es: „Wie man sieht, besteht zwischen Linnemann's und unseren Beobachtungen keinerlei Uebereinstimmung.“

Nun, wenn zwischen den thatsächlichen Beobachtungen, welche ich und V. v. Zotta<sup>1)</sup> an dem alkoholischen Zersetzungsprodukte des salpetrigen Normalbutylamins gemacht haben, und diese Beobachtungen waren sehr bescheiden, wegen der geringen Menge des auf sehr langwierigem und schwierigen Wege bereiteten Normalbutylamins, und den vielseitigen Beobachtungen Meyer's, welchem reichliche Mengen Normalbutylalkohol und die von ihm entdeckten, empfindlichen Erkennungsreactionen für primäre und secundäre Alkohole zu Gebote standen, schon einmal ein Vergleich zugelassen wird, so muss constatirt werden, dass unsere Beobachtungen durch die Beobachtungen Meyer's nur bestätigt wurden.

Wir fanden, es entstehe ein zwischen 96—112° C. siedender Butylalkohol, der ein zwischen 119—124° C. siedendes Jodür und bei Oxydation eine Buttersäure liefere. Da hier nur die Wahl zwischen normalem Butylalkohol und Isobutylalkohol möglich war und die geringe Menge Substanz uns nicht gestattete, weitere Anhaltspunkte zu gewinnen, so bedienten wir uns der Siedetemperaturen und schlossen auf Isobutylalkohol.

Dass dieser „Schluss“ voreilig und irrig war, dass der von uns erhaltene, zwischen 96—112° C. siedende Alkohol eine Mischung von bei 96—98° C. siedendem secundären und bei 116° C. siedendem normalen Butylalkohol war, dass das von uns dargestellte, zwischen 119—124° C. siedende Jodbutyl eine Mischung von bei 118° C. siedendem secundären und bei 129° C. siedendem normalen Jodbutyl,

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm. CLXII, 3.

dass das von uns analysirte buttersaure Silber nicht, wie wir vermutheten, Isobuttersäure, sondern Normalbuttersäure enthielt, das sieht man allerdings aus den anderweitigen Beobachtungen von Meyer klar hervorgehen, — aber, einen Butylalkohol, der bei Oxydation Buttersäure lieferte, erhielt Meyer auch, und darin liegt eben eine Bestätigung unserer Beobachtungen, denn sie concentriren sich in diesen zwei Thatsachen.

Die Versuche von Meyer und Forster, so wie diejenigen von Meyer, Barbieri und Forster ergänzen meine früheren Versuche, aber sie berichtigen keine meiner thatsächlichen Angaben.

Dies schien mir der Fassung wegen, welche die Publicationen Meyer's stellenweise unter der Feder angenommen haben, wodurch die Resultate seiner Versuche den Anschein von Berichtigungen gewinnen, denn doch erforderlich, nachdrücklich hervorzuheben.

Frag, den 20. April 1877.

### 289. Ed. Linnemann: Verhalten des acrylsauren Natrons gegen schmelzende Alkalien.

(Eingegangen am 6. Juni.)

Im Jahre 1873 habe ich die Beobachtung gemacht<sup>1)</sup>, dass das acrylsaure Natron entgegen den Beobachtungen von Redtenbacher, weder beim Stehen, noch beim Einkochen mit wässerigen Lösungen von Aetzkali, noch beim Schmelzen mit Kalihydrat „Essigsäure und Ameisensäure“ liefert. Im letzteren Falle sah ich das acrylsaure Natron beim Eintragen in das geschmolzene Kalihydrat verkohlen.

Als ich später fand, dass das Reactionsprodukt des acrylsauren Natrons mit erwärmter Natronlauge „hydracrylsaures und äthylenmilchsaures Natron“ sei<sup>2)</sup>, musste ich mir gestehen, dass angesichts der Beobachtung von Wislicenus<sup>3)</sup>, nach welcher Hydracrylsäure beim Schmelzen mit Kali vorwiegend Essigsäure und Ameisensäure liefert, die Angabe Redtenbacher's ganz richtig sein konnte, insofern es nur von den näheren Umständen, unter welchen acrylsaures Natron und Natronhydrat geschmolzen werden, abhängen muss, einmal Essigsäure und Ameisensäure zu erhalten, das anderemal nicht.

Ist das Kalihydrat noch so wasserhaltig, dass dessen Schmelztemperatur unter der Zersetzungstemperatur des acrylsauren Natrons liegt, so kann sich das acrylsaure Natron unter diesen Umständen vielleicht rasch in hydracrylsaures Salz umwandeln, und dieses dann beim weiteren Einschmelzen Essigsäure und Ameisensäure liefern; ist

<sup>1)</sup> Diese Berichte VI, 1530.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VIII, 1096.

<sup>3)</sup> Annal. d. Ch. u. Ph. CLXVI. 1. S. 82.