

## Correspondenzen.

477. G. Wagner, aus St. Petersburg, 16. 28. Oct. 1877.

Sitzung der russischen chemischen Gesellschaft am  
6./18. October 1877.

In der vorigen Correspondenz habe ich über einige interessante Resultate, zu denen Hr. Menschutkin beim Studium des Vorganges der Essigsäureresterbildung primärer Alkohole gelangt war, berichtet diesmal wird die Rede von nicht weniger Interesse bietenden Ergebnissen der mit secundären Alkoholen ausgeführten Versuche sein. Nebenstehende Tabelle repräsentirt einige Daten, welche die Aetherification secundärer Alkohole betreffen.

Ziehen wir diese Versuchsergebnisse in Betracht, so werden wir in dem Aetherificationsgange des Methylisopropylcarbinols und des Octylalkohols einige Abweichungen von demjenigen der übrigen in dieser Richtung untersuchten secundären Alkohole gewahr. Und wirklich geht aus den angeführten Daten, wenn wir die Ergebnisse des 48stündigen Versuches der 9. Reihe und des 72stündigen der 10. Reihe unbeachtet lassen, hervor, dass die Grenze des methylisopropylcarbinolessigsauren Systems, welche sich als zwischen 57.46 und 58.44 pCt. liegend erweist, schon in der 24. Stunde erreicht wird. Nun war aber zu erwarten, dass die Aetherification dieses Alkohols, wenn selbige analog derjenigen des anderen secundären Alkohols verlief, erst nach 72—76stündigem Erhitzen auf 154°, nachdem sich etwa 64 pCt. in Essigsäurerester umgesetzt haben würden, erschöpft wird. Dieser letzte Grenzwert wurde auch wirklich bei einem der Experimente in der 72. Stunde erreicht. Erwägt man nun das Gesagte und den Umstand, dass die Zahl 64.08 nicht vereinzelt dasteht, sondern dass ihr der Werth 62.04, welcher sich aus einem 48stündigen Versuche ergeben hat, vorangeht, und trägt der von den HH. Wischnegradsky und Winogradoff entdeckten Eigenschaft dieses Alkohols leicht in Derivate des Dimethyläthylcarbinols überzugehen, Rücksicht, so wird es klar, dass das besprochene abnorme Verhalten von einer theilweise stattfindenden Isomerisation des Methylisopropylcarbinols in den tertiären Amylalkohol, dessen Grenze = 3—4 pCt. ist, herrührt. Diese Interpretation findet auch dann eine Stütze, dass die Aetherification des Methylisopropylcarbinols in den ersten 24 Stunden ganz normal verläuft und die Isomerisation erst nach längerem Erhitzen, also bei verhältnissmässig hoher Temperatur, eintritt. Weshalb aber diese letztere nicht in allen untersuchten Fällen sich offenbart hat, findet zur Zeit noch keine Erklärung. Auf dieselbe Weise ist Hr. Menschutkin auch das abweichende Verhalten des secundären Octylalkohols zu erklären geneigt.

Reihe der Versuche	Factor	1 St.	2 St.	4 St.	7 St.	10 St.	12 St.	14 St.	24 St.	36 St.	48 St.	60 St.	72 St.	96 St.	120 St.	144 St.
<i>Isopropyllessigsäures System: theort. Factor = 0,5000; Anfangsgeschwindigkeit = 25,72; Grenze = 61,50.</i> (Dimethylcarbinol von Kahlbaum; Siedepunkt 80—81°.)																
1	0,4996	26,28	37,57	52,82	55,99	56,13	57,98	59,75	59,18	—	59,78	—	59,78	—	—	—
2	0,5000	25,60	36,29	52,82	55,99	—	57,40	58,95	60,09	—	60,23	—	60,23	60,99	—	—
3	0,5011	25,29	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	60,05	60,51	61,50	—
<i>Aethylmethylecarbinollessigsäures System: theort. Factor = 0,4477; Anfangsgeschwindigkeit = 22,62; Grenze 62,43.</i> (Secundärer Butylalkohol von Mme. O. Bukawitschnikoff, vermittelst Zinkäthyl und Acetaldehyd dargestellt; Siedepunkt 98—99°.)																
4	0,4476	22,64	32,32	—	53,30	54,46	57,81	59,25	—	—	—	—	—	—	—	—
5	0,4474	22,06	—	43,84	—	—	—	60,45	—	—	—	—	—	62,85	—	—
6	0,4476	23,09	32,80	44,71	51,93	—	58,90	60,03	60,85	—	—	—	—	62,06	—	—
7	0,4477	22,71	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	61,43	62,03	62,52	—
<i>Isopropylmethylecarbinollessigsäures System: theort. Factor = 0,4054; Anfangsgeschwindigkeit = 16,92; Grenze (?)</i> (Der Alkohol von Hrn. Kinogradoff aus Bromacetylchlorid und Zinkmethyl dargestellt; Siedepunkt 112—113,5°.)																
8	0,4069	19,39	28,85	40,97	49,48	—	56,00	57,46	58,77	—	57,91	58,39	—	—	—	—
9	0,4052	19,45	—	—	—	53,03	—	58,44	62,04	—	—	—	—	—	—	—
10	0,4059	20,02	—	—	—	—	—	57,53	57,83	—	—	—	64,08	57,93	58,19	58,25
<i>Butylmethylecarbinollessigsäures System: theort. Factor = 0,3703; Anfangsgeschwindigkeit = 19,13; Grenze = 65,75 oder 65,14<sup>1)</sup>.</i> (Secundärer Hexylalkohol [nach Erlenmeyer] durch Behandlung des Hexylens aus Mannit mit Schwefelsäure dargestellt; Siedepunkt 137—138°.)																
11	0,3705	—	—	—	46,64	—	52,92	54,35	58,04	—	60,11	—	63,70	66,55	66,19	—
12	0,3709	19,13	—	38,95	—	—	—	—	59,92	—	—	63,05	—	—	64,98	65,30
<i>Methylhexylecarbinollessigsäures System: theort. Factor = 0,3157; Anfangsgeschwindigkeit = 19,41; Grenze = 66,65 (?)</i> (Secundärer Octylalkohol aus Caprylacetat bezogen von Trommsdorff) dargestellt; Siedepunkt 177,5° [uncorr.]																
13	0,3092	19,01	—	—	45,56	—	—	51,80	55,95	59,52	—	—	—	64,67	65,04	—
14	0,3039	19,82	—	—	—	—	—	56,34	—	60,67	—	—	62,80	64,59	65,94	66,65
15	0,3151	19,32	—	—	45,77	—	—	50,42	53,34	53,61	54,01	—	53,43	54,15	54,34	—
<i>Aethylbutylecarbinollessigsäures System: theort. Factor = 0,4109; Anfangsgeschwindigkeit = 15,32; Grenze = 55,66.</i> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> HO von G. Wagner aus Acrolein und Zinkäthyl dargestellt; Siedepunkt circa 114°.)																
16	0,4115	15,32	23,48	—	—	—	—	52,64	—	53,18	—	—	54,34	54,80	55,66	—
<i>Diallyllessigsäures System: theort. Factor = 0,3488; Anfangsgeschwindigkeit = 11,03; Grenze 53,64.</i> (Diallylcarbinol von M. Saytzeff aus Jodallyl, Zink und Acetylformiat dargestellt; Siedepunkt 149—151°.)																
17	0,3488	11,03	25,53	—	—	—	—	—	—	50,36	—	—	—	53,14	53,97	53,89
18	0,3507	—	—	—	36,35	39,54	—	43,94	48,00	—	50,17	—	52,31	—	—	—

<sup>1)</sup> Als Mittel aus den 4 letzten Bestimmungen ergibt sich die Grenze 65,75; da aber die Versuche der 12. Reihe mit reinerem Alkohol ausgeführt worden sind, so ist der aus den Ergebnissen nur dieser letzteren Experimente berechnete Grenzwerth 65,14 als der richtigere anzusehen.

Gehen wir jetzt zu der Besprechung der Geschwindigkeit und Aetherificationsgrenze secundärer Alkohole über. Die absoluten Anfangsgeschwindigkeiten der gesättigten secundären Alkohole sind durchschnittlich um circa 30 kleiner, als diejenigen der entsprechenden primären und verschieden untereinander. Am meisten wird in der ersten Stunde vom Dimethylcarbinol ätherificirt, um 3 kleiner ist die Anfangsgeschwindigkeit des secundären Butylalkohols und wieder um 3 die der folgenden Alkohole:

Dimethylcarbinol . . . . .	25.72
Aethylmethycarbinol . . . . .	22.62
Isopropylmethylcarbinol . . . . .	19.62
Butylmethylcarbinol . . . . .	19.13
Hexylmethylcarbinol . . . . .	19.38.

Während also bei primären Alkoholen nur  $\text{CH}_3 \cdot \text{OH}$  eine grössere Anfangsgeschwindigkeit, als alle übrigen hat, sind hier zwei erste Glieder der Reihe mit grösserer Anfangsgeschwindigkeit ausgestattet und erst vom Alkohol mit mehr als 4 Kohlenatomen an, wird in der ersten Stunde gleich viel, nämlich 19—20 pCt. ätherificirt. Was die absolute Geschwindigkeit des ganzen Reactionsanges überhaupt betrifft, so verhalten sich die secundären Alkohole in dieser Beziehung ganz anders, als die primären. Während die absoluten Geschwindigkeiten der letzteren in den ersten Stunden einander beinahe gleich sind und erst später mit dem Molekulargewichte zunehmen, zeigen die secundären, welche die gleiche Anfangsgeschwindigkeit haben, schon in den ersten Stunden verschiedene Geschwindigkeiten. Ueberhaupt aber sind die Geschwindigkeiten der zweiten und späteren Stunden bei secundären Alkoholen absolut grösser, als diejenigen der entsprechenden primären. So z. B. werden

in den beiden ersten Stunden 56.62 pCt. Propylalkohol und	36.90 pCt. Isopropylalkohol ätherificirt,
in der ersten Stunde 46.39 pCt. Propylalkohol und	25.72 pCt. Isopropylalkohol ätherificirt,
in der zweiten Stunde 10.23 pCt. Propylalkohol und	11.18 pCt. Isopropylalkohol ätherificirt,
in den vier ersten Stunden 62.83 pCt. Propylalkohol und	52.82 pCt. Isopropylalkohol ätherificirt,
in den beiden ersten Stunden 56.62 pCt. Propylalkohol und	36.90 pCt. Isopropylalkohol ätherificirt,
in der dritten und vierten Stunde insgesamt 6.21 pCt.	Propylalkohol und 15.92 pCt. Isopropylalkohol ätherificirt.

Bemerkenswerth ist auch der Umstand, dass die Geschwindigkeiten der ersten Stunden bei Alkoholen von kleinerem Molekulargewicht grösser sind, als bei kohlenstoffreicheren. Mit dem Näherrücken des Aetherificationsanges an die 36. Stunde werden aber die Geschwin-

digkeiten der an Kohlenstoff ärmeren Alkohole immer kleiner, diejenigen der reicheren hingegen grösser, so dass im Laufe der ersten 36 Stunden von allen untersuchten secundären Alkoholen gleichviel ätherificirt wird und erst von der 36 Stunde an folgen die secundären Alkohole der bei den primären beobachteten Regelmässigkeit, d. h. die Geschwindigkeit beginnt mit dem Molekulargewicht zu wachsen<sup>1)</sup>. Das Ausgesprochene wird aus folgender Zusammenstellung der 48stündigen Versuche (36stündige sind nicht mit allen Alkoholen ausgeführt worden) ersichtlich:

Isopropylalkohol . . . . .	60.09
Secund. Butylalkohol . . .	60.85
- Hexylalkohol . . .	60.11
- Octylalkohol . . .	60.67.

Die relativen Anfangsgeschwindigkeiten der secundären gesättigten Alkohole nehmen ebenso, wie diejenigen der primären, mit dem Grösserwerden des Molekulargewichts ab; da jedoch in den Aetherificationsgrenzen dieser Alkohole eine geringere Verschiedenheit Platz hat, als bei den primären, so fallen die Differenzen in den relativen Anfangsgeschwindigkeiten kleiner als bei letzteren aus:

Isopropylalkohol . . . . .	41.40
Secund. Butylalkohol . . .	36.23
- Hexylalkohol . . .	29.13
- Octylalkohol . . .	29.12.

Ueberhaupt aber sind diese Geschwindigkeiten weit kleiner, als die der primären, z. B. relative Anfangsgeschwindigkeit des Propylalkohols 65.28 und des Isopropylalkohols 41.49.

Wie es bei den primären der Fall war, so sind auch die absoluten und relativen Anfangsgeschwindigkeiten der secundären ungesättigten Alkohole kleiner, als diejenigen der gesättigten:

Aethylvinylcarbinol hat zur absoluten Anfangsgeschwindigkeit	15.32	und zur relativen	27.52
Diallylcarbinol hat zur absoluten Anfangsgeschwindigkeit	11.03	und zur relativen	20.49.

Der Unterschied ist übrigens kleiner, als dort; während nämlich die absolute Anfangsgeschwindigkeit des Propylalkohols um 9.59 grösser, als die des Allylalkohols ist, wird vom secundären Amylalkohol in der ersten Stunde nur um 4.3 mehr ätherificirt, als  $C_5H_9HO$ .

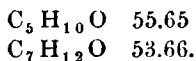
Die Grenzen der gesättigten secundären Alkohole werden mit dem Molekulargewicht grösser und zwar mit dem Eintreten in das Molekül eines jeden Kohlenatoms um 1.1 pCt.

<sup>1)</sup> Den Umstand, dass alle secundären Alkohole die gleiche 36stündige Geschwindigkeit haben, geht besonders scharf aus der graphischen Darstellung der Versuchsergebnisse hervor.

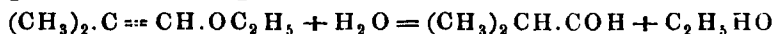
	Gefunden.	Berechnet.
Isopropylalkohol . . . . .	61.50	61.5
Secund. Butylalkohol . . .	62.43	62.6
- Amylalkohohl . . .	64.00 (?)	63.7
- Hexylalkohol . . .	65.75, oder richtiger 65.14	64.8
- Octylalkohol . . .	66.65	67.0.

Die Differenz in den Grenzen je zweier Homologen ist also hier beinahe um die Hälfte kleiner, als bei den primären gesättigten Alkoholen.

Die Grenzen der ungesättigten secundären Alkohole verhalten sich zu denen der gesättigten, wie wir es bei den primären beobachtet haben, d. h. sie sind kleiner:



Hr. Eltekoff hat, wie bereits mitgetheilt war (d. Ber. X, 704), die Bildung von Isobutylaldehyd bei der Behandlung des Aethylisocrotyloxyds mit einprocentiger Schwefelsäure constatirt und auf die Wahrscheinlichkeit eines gleichzeitigen Entstehens von Aethylalkohol gemäss der Gleichung:



hingewiesen. Jetzt hat er sich von der Richtigkeit dieser Voraussetzung überzeugt und auf diese Weise dargethan, dass die besprochene Reaction der Zersetzung einfacher oder gemischter Aether vollkommen analog verläuft; jedoch mit dem Unterschiede, dass hier nicht zwei Alkohole, wie dort, sondern nur einer und zwar deshalb, weil der andere — Isocrotylalkohol — nicht existiren kann, entsteht. Um die Analogie dieser Reactionen noch schärfer hervorrufen zu lassen, hat er das Verhalten des gewöhnlichen und des Aethylisamyläthers, wie auch des Isopropyläthoxyds, gegen schwache Schwefelsäure studirt. Dabei zeigte es sich, dass die beiden Verbindungen selbst nach längerem Erhitzen auf 150° mit einprocentiger und der Aethylisamyläther sogar mit zwei- oder dreiprocentiger Schwefelsäure kaum verändert werden, das Isopropyläthoxyd hingegen unter diesen Bedingungen vollständig in Aethyl- und Isopropylalkohol übergeführt wird. Die Ursache eines so verschiedenen Verhaltens gegen schwache Schwefelsäure schreibt Hr. Eltekoff der secundären Natur des letzteren Aethers zu und spricht zugleich die Vermuthung aus, dass eine so leichte Zersetzbarkeit wahrscheinlich allen Aethern secundärer und tertiärer Alkohole eigen ist. Es ist noch zu erwähnen, dass Hr. Eltekoff nicht bloss die Bildung des Aethylalkohols bei der erwähnten Zersetzung des Aethylisocrotyloxyds, sondern auch das Nichtauftreten von Aceton unter den Reductionsproducten constatirt hat.

Um endlich zu entscheiden, ob die von Hrn. Butlerow als möglich hingestellte Spaltung ungesättigter Verbindungen an der Stelle der sogenannten doppelten Bindung, unter dem Einflusse schwacher Schwefelsäurelösung, überhaupt vor sich gehen kann, hat Hr. Eltekoff auch ungesättigten Aether in den Kreis seiner Untersuchungen gezogen. Dies führte zu folgenden Ergebnissen. Nach 3 bis 4 stündigem Erhitzen des Allyläthyloxyds auf  $170^{\circ}$  mit 8 bis 10 Vol. schwacher Schwefelsäure ( $1\frac{1}{2}$  — 2 pCt.) wurde der grösste Theil des Aethers in Aethyl- und Allylalkohol umgewandelt. Eine gleichzeitige Bildung von Produkten, welche durch Spaltung an der Stelle der doppelten Bindung entstanden sein konnten, war aber nicht wahrzunehmen. Die Zersetzung geht hier schwerer vor, als beim Aethylisocrotyloxyd, oder beim Isopropyläthyläther, aber viel leichter als bei den Aethern der anderen primären Alkohole. Ein solches eigenthümliches Verhalten dieses Aethers rief in Hrn. Eltekoff die Vermuthung hervor, die relativ leichte Zersetzbarkeit werde durch die Ungesättigkeit desselben bedingt. Sollte diese Vermuthung richtig sein, so war zu erwarten, dass die Aether weniger gesättigter Alkohole sich noch leichter zersetzen lassen werden. Und diese Erwartung wurde auch wirklich mit Erfolg gekrönt. Zu einer Umwandlung des Aethylpropargyloxyds erwies sich blos ein nicht mehr als anderthalbstündiges Erhitzen auf  $140^{\circ}$  mit einprocentiger Schwefelsäure erforderlich. —

Hr. Erlenmeyer hat bekanntlich die Aethylenbildung bei der Einwirkung von Na auf  $\text{CH}_3\text{CHCl}_2$  durch die Annahme — das Chlor werde dem Chlorür durch Na entzogen und das in Freiheit gesetzte Aethylen erleide eine Umgruppierung zu Aethylen — zu erklären versucht. Hr. Eltekoff ist mit dieser Interpretation nicht einverstanden. Er hält für eine der Wahrheit näherstehende die Voraussetzung, dass unter den Bedingungen, unter welchen die Reaction vorsichgeht ( $180$  —  $200^{\circ}$ ) eine theilweise Dissociation nach der Gleichung  $\text{CH}_3\text{CHCl}_2 = \text{CH}_2\text{CHCl} + \text{HCl}$  stattfindet, die entbundene Salzsäure mit Na zu NaCl und H sich umsetzt und dass der Wasserstoff das Vinylchlorür zu Aethylen reducirt. Für die Plausibilität dieser Auffassung spricht der Umstand, dass unter den Reactionsprodukten, wie Tollens gezeigt hat, sich ausser Aethylen noch  $\text{H}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$  und  $\text{C}_2\text{H}_4$  vorfinden und dass Butlerow, bei der Zersetzung von Aethylenchlorür durch Zink, die Bildung nur eines einzigen von Brom absorbirbaren Gases, nämlich des Vinylchlorürs beobachtet hat. Während die von Erlenmeyer vorgeschlagene Auffassung der besprochenen Reaction der Bildung aller diese Verbindungen eine Erklärung schuldig bleibt, wird ihr gleichzeitiges Entstehen durch Dissociation und Reduction leicht begreiflich. Dasselbe kann auch hinsichtlich des Entstehens von Propylen aus Methylchloroacetal, welches sehr leicht unter Abgabe von HCl in

Monochlorpropylen übergeht, ausgesagt werden. Betrachten wir nun das von Tollens ausgeführte Experiment von dem Standpunkte der Eltekoff'schen Interpretation, so werden wir wohl schliessen können, dass  $\text{CH}_3\text{CHCl}_2$  mehr zur Abspaltung von  $\text{HCl}$ , als von  $\text{Cl}_2$  geneigt ist, aber es kann die Unfähigkeit des Aethylidens in freiem Zustande zu existiren nicht behauptet werden. Um diese letzte Frage zu entscheiden veranstaltete Eltekoff den folgenden Versuch. Er erhitzte Triäthylidentrisulfid mit molekularem Kupfer in zugeschmolzenen Röhren und erhielt dabei nur einen einzigen, von Brom absorbirbaren Kohlenwasserstoff  $\text{C}_4\text{H}_8$ . Wie der Siedepunkt des Chlorürs ( $157 - 158^\circ$ ), so auch die Umwandlung desselben, beim Behandeln mit Bleihydroxyd und Wasser, in Methyläthylketon weisen auf die Structur  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CH}_3$  hin. Es sind also je zwei Aethylenmoleküle im Moment ihrer Entstehung direct in Verbindung getreten. Ein solches Resultat berechtigt den Schluss von der wirklichen Unfähigkeit des Aethylidens in freiem Zustande zu existiren, während das Nichtauftreten von  $\text{CH}_2\text{CH}_2$  auf die unbegründete Meinung, das Aethyliden könne durch Atomumlagerung in Aethylen übergehen, hinweist. Als einzige Einwendung, welche gegen die Richtigkeit aller dieser Schlussfolgerungen erhoben werden könnte, wäre die, dass Hr. Eltekoff nicht mit  $\text{CH}_3\text{C}\cdot\text{H}\cdot\text{S}$ , sondern mit einer polymeren Verbindung, d. h. unter Bedinguegen, unter welchem das Freiwerden des Aethylidens vielleicht gar nicht Platz hatte, operirte. Das Entstehen des Butylens, anstatt eines Hexylens, weist aber darauf hin, dass die polymere Verbindung durch Schwefelabspaltung gesprengt wird. Versuche mit Thiacetone sind noch im Gange.

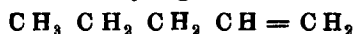
Weitere Untersuchungen desselben Chemikers geben mir wieder Anlass auf den so oft in meinen Correspondenzen berührten Gegenstand — auf die Besprechung der Constitution des Amylens aus dem Gährungsamylalkohol — zurückzukommen. Die Experimente der HH. Flawitzky, Wischnegradsky und Eltekoff haben Beweise für das Vorhandensein des Kohlenwasserstoffs

$(\text{CH}_3)_2=\text{CCH}\cdot\text{CH}_3, \left. \begin{matrix} \text{C} \text{H}_3 \\ \text{C}_2 \text{H}_5 \end{matrix} \right\} \text{C}::\text{CH}_2 \text{ und } \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}::\text{CH}\cdot\text{CH}_3,$   
 oder  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}::\text{CH}_2$  käuflichen Amylen geliefert. Nun glaubt Hr. Eltekoff jetzt dargethan zu haben, dass auch das Isopropyläthylen  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}::\text{CH}_2$  unter den Produkten der Einwirkung von  $\text{ZnCl}_2$  auf den Gährungsamylalkohol zugegen ist. Er hat den mit Schwefelsäurelösung (2 Vol. Säure auf je 1 Vol.  $\text{H}_2\text{O}$ ) bei  $0^\circ$  sich nicht verbindenden Theil des käuflichen Amylens mit Brom behandelt und die dargestellten Bromüre in einem Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe umgewandelt. Dabei stellte es sich heraus, dass der erhaltene Kohlenwasserstoff kein einheitliches Produkt, sondern ein Gemenge zweier Valerylene repräsentirte. Ein geringer Theil des

Kohlenwasserstoffes wirkte auf ammoniakalische Silberlösung ein und lieferte eine Silberverbindung, welche derjenigen des Isopropylacetylens gleich und, mit HCl behandelt, eine gegen 35° siedendes Valerylen entband. Hierdurch argumentirt sich dieser Theil des Kohlenwasserstoffgemenges, nach der Ansicht des Hrn. Eltekoff, als



und die Anwesenheit des Isopropyläthylens in dem käuflichen Amylen. Der weit grössere Theil des aus dem Bromür, vermittelst weingeistiger Kalilauge, erhaltenen Kohlenwasserstoffes siedete bei 51 — 52°, war unfähig Metallverbindungen zu liefern und zeichnete sich von allen bekannten Valerylenen aus. Dieses Valerylen ist jedenfalls aus dem Pentylen, aus welchem Hr. Wischnegradsky Methylpropylcarbinol erhalten hat und dessen Structur entweder  $CH_3 CH_2 CH \equiv CH . CH_3$  oder  $CH_3 CH_2 CH_2 \equiv CH CH_2$  ist, entstanden. Da aber Isopropyläthylen ausschliesslich  $(CH_3)_2 CH . C \equiv CH$  giebt, so hält sich Hr. Eltekoff zu der Behauptung — der Kohlenwasserstoff



müsse gleichfalls ein auf Metalllösungen einwirkendes Valerylen liefern — berechtigt. Weil nun aber das in Rede stehende Valerylen die entgegengesetzten Eigenschaften hat, so könne es nur aus dem Pentylen  $CH_3 CH_2 CH \equiv CH CH_3$  entstanden sein. Deshalb legt der Autor dem Kohlenwasserstoff, welcher Hr. Wischnegradsky Methylpropylcarbinol geliefert hat, die letzte Formel bei. Was die Herkunft dieses Pentylens anbetrifft, so neigte sich Hr. Wischnegradsky zu der Annahme, dasselbe sei aus dem in dem Gährungsalkohol wahrscheinlich enthaltenen normalen Amylalkohol entstanden. Hr. Eltekoff hingegen hält es für wahrscheinlicher seine Bildung vermittelst einer stattfindenden Atomumlagerung aus dem optisch activen

Gährungsalkohol  $\left. \begin{array}{l} CH_3 \\ C_2H_5 \end{array} \right\} CH . CH_2 OH$  analog wie Trimethyläthy-

len auf directem Wege aus dem optisch unwirksamen Amylalkohol entsteht. Diese wenig wahrscheinliche, den bekannten Analogien widersprechende Vermuthung stützt sich hauptsächlich auf die Angabe von Nevolé, welcher aus dem Isobutylalkohol, unter dem Einflusse von  $Zn Cl_2$ , zwei Butylene:  $(CH_3)_2 C \equiv CH_3$  und  $CH_3 CH \equiv C H_3$  (?) erhalten haben will.