

selbst beim Erwärmen nur sehr langsam unter Bromwasserstoffentwicklung ein. — Ueber einige Derivate der neuen Säure wird später berichtet werden.

Als ich an der Reinheit meiner Substanz und der sehr angenäherten Richtigkeit des obigen Schmelzpunktes von 28.5° , welcher unterhalb desjenigen der bei 30° schmelzenden Caprinsäure liegt, nicht mehr zweifeln konnte, war mein Erstes, mir in dem vortrefflichen Lehrbuche Fittig's einen nochmaligen Ueberblick über die Schmelzpunkte der Ameisensäurereihe zu verschaffen. Hier wurde ich nach der obigen Erfahrung sofort auf das zugleich mit der paaren und unpaaren Anzahl der Kohlenstoffatome abwechselnde Steigen und Fallen der Schmelzpunkte nicht nur in der Ameisensäurereihe aufmerksam, wie dies vor einiger Zeit ebenfalls Hrn. Baeyer zufolge einer mir dann nachher zu Gesicht gekommenen Notiz ¹⁾ ergangen ist. Für die angedeuteten Regelmässigkeiten ist der vorliegende Fall wohl eine willkommene Bestätigung, doch möchte auch ich für den Augenblick noch nicht versuchen, dieselben auf eine bestimmtere Gesetzmässigkeit zurückzuführen. Dagegen fordert der Umstand, dass nach meinen bisherigen Versuchen von den höheren Fettsäuren drei bisher schwer oder nicht zugängliche Glieder mit sehr geringer Mühe erhalten werden können — die Heptylsäure aus dem nach der früher angegebenen Methode ²⁾ in jeder Quantität zugänglichen Oenanthol, während die Undecylensäure beim Schmelzen mit Kalihydrat Nonylsäure und beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure Undecylsäure liefert — dazu auf, eine Untersuchung der Ameisensäurereihe unter mehrfachen, vorwiegend physikalischen Gesichtspunkten in Angriff zu nehmen.

Basel, Universitätslaboratorium, December 1878.

587. O. J. Kelly: Ueber die Einwirkung von Chlorkohlensäureäthyläther auf einige sauerstoffhaltige Haloidverbindungen der Fettreihe.

(Eingegangen am 9. December.)

Vor mehreren Jahren führte Wurtz ³⁾ die Synthese mehrerer aromatischer Monohaloidsäuren aus, indem er eine Mischung von einem Monochlor- oder Monobromkohlenwasserstoff und Chlorkohlensäureäthyläther der Einwirkung von Natriumamalgam unterwarf, wobei die Veränderung im Austausch des Restes COOC_2H_5 gegen das Haloid bestand. Es war nun wahrscheinlich, dass, wenn man statt des monosubstituirten einen di- oder trisubstituirten Kohlen-

¹⁾ Diese Berichte X, 1286.

²⁾ Ebendasselbst X, 2034.

³⁾ Compt. rend. LXVIII, 1298; LXX, 350.

wasserstoff anwendete, man zwei oder drei COOC_2H_5 -Reste in das Molekül einführen, und wenn der ursprüngliche Kohlenwasserstoff Sauerstoff in Form von Hydroxyl enthielt, man zu Säuren gelangen konnte, welche eine grössere Anzahl von Hydroxyl- als Carboxylgruppen enthielten. Diese Reaction ist in der That auch schon zum Theil in der aromatischen, meines Wissens aber bis jetzt noch nicht in der Fettreihe versucht worden. Ich habe nun derartige Versuche, mit denen ich noch beschäftigt bin, in der Absicht unternommen, Säuren der Reihen $\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{COOH})_2$, $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{OH}(\text{COOH})_2$ und $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}(\text{COOH})_3$ nach der oben erwähnten, synthetischen Methode zu gewinnen, und erlaube mir, die bisher erhaltenen Resultate im Nachfolgenden mitzutheilen.

I. Chlorkohlensäureäthyläther und Dibromallylalkohol.

55 g Chlorkohlensäureäther und 54 g Dibromallylalkohol wurden zu 2.4 kg einprocentigem Natriumamalgam hinzugefügt. Letzteres befand sich in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben, der im Salzbad erhitzt wurde. Alsbald begann eine regelmässige Gasentwicklung, und erwies sich das nach dem Durchleiten durch Brom und Auffangen über Wasser untersuchte Gas als ein Gemenge von Kohlenoxyd und Kohlensäure. Die Menge der Letzteren nahm fortwährend zu, bis gegen das Ende der Reaction nahezu nur Kohlensäure erhalten wurde. Nach etwa fünf Stunden hörte die Gasentwicklung auf, und die Reaction war beendet. Nun wurde der Kolbeninhalt abkühlen gelassen, und gerade so viel Wasser zugegeben, um das entstandene Chlor- und Bromnatrium zu lösen. Die sich abscheidende Flüssigkeit, welche in Form eines schweren, stechend riechenden Oeles auf der Salzlösung schwamm, wurde nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen über Chlorcalcium der Destillation unterworfen, wobei fast die ganze Menge bei $100-160^\circ$ überging. Nach mehrmaligem Fractioniren wurden nur $\text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, bei $125-130^\circ$ siedend, und etwas unzersetzter Chlorkohlensäureäthyläther isolirt. Zur vollständigen Bestätigung wurde noch eine Analyse ausgeführt.

	Berechnet für $\text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	Gefunden
C	50.84	51.51
H	8.47	8.82.

Eine geringe Menge bei 160° destillirender Flüssigkeit wurde als unangegriffener Dibromallylalkohol erkannt.

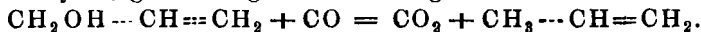
Die farblose Verbindung, welche sich beim Durchleiten der bei der Reaction entwickelten Gase durch Brom gebildet hatte, blieb nach dem Waschen mit Kalilauge und Wasser und Trocknen als ein schweres, farbloses Oel zurück, welches einen süsslich stechenden Geruch und Geschmack besass, ähnlich dem des Aethylendibromida. Nach zwei Destillationen ging es fast ganz zwischen 140 und 142°

über und schien nach Siedepunkt und anderen Eigenschaften mit gewöhnlichem Propylendibromid identisch zu sein. Bei der Analyse gab es mit der Formel $C_3H_6Br_2$ übereinstimmende Zahlen.

	Berechnet	Gefunden
C	17.82	18.12
H	2.97	2.83.

Beim Destilliren der wässerigen Lösung von Chlor- und Bromnatrium und Sättigen des Destillats mit Kaliumcarbonat wurde eine kleine Menge Allylkohol erhalten.

Aus dem Vorhergehenden ergibt sich, dass es wenigstens unter den mitgetheilten Bedingungen nicht möglich ist, den Austausch von Brom gegen $COOC_2H_5$ im Molekül des Dibromallylkohols zu bewirken oder mit anderen Worten, den entstehenden Allylkohol mit dem genannten Rest zu vereinigen. Die Bildung von $C_3H_6Br_2$ kann durch die Voraussetzung erklärt werden, dass das bei der Einwirkung von Natrium auf Chlorkohlensäureäthyläther auftretende Kohlenoxyd im Entstehungszustande auf den gleichzeitig gebildeten Allylkohol einwirkt, ihn in Propylengas verwandelt und sich selbst zu Kohlensäure oxydirt, gemäss folgender Gleichung:



II. Chlorkohlensäureäthyläther und Dichlorhydrin.

54 g Chlorkohlensäureäthyläther, 32 g reines, nach der Clausen'schen Methode bereitetes Dichlorhydrin vom Siedepunkt $172-175^\circ$ und 2.4 kg einprocentiges Natriumamalgam wurden zusammen, wie oben angegeben, im Salzbad erhitzt, das sich dabei entwickelnde Gas durch Wasser und Brom geleitet und endlich über Wasser aufgefangen. Es bestand aus Kohlenoxyd und Kohlensäure, und nahm während der Reaction die Menge der letzteren fortwährend ab. Auch Chlorwasserstoff und ein durch das Brom absorbirtes Gas entstanden bei dieser Reaction, letzteres in verhältnissmässig geringerer Menge. Nach etwa zwölf Stunden war die Reaction beendigt, und wurde alsdann nach dem Abkühlen Wasser zugefügt, und das hierdurch abgeschiedene Oel gewaschen, getrocknet und fractionirt destillirt. Etwa ein Drittel der Flüssigkeit ging bei $100-190^\circ$ über und bestand aus $COClOC_2H_5$, $CO(OC_2H_5)_2$ und $C_3H_5OHCl_2$; zwischen 190 und 240° destillirte ein schweres, stechend riechendes Oel, welches an der Luft schnell eine braune Farbe annahm. Ueber 240° findet Zersetzung unter Chlorwasserstoffentwicklung statt, und in dem Kolben bleibt eine kohlige Masse zurück. Nahezu zwei Drittel des ursprünglichen Körpers wurden zwischen 190 und 240° erhalten, welche nach mehrmaligem Fractioniren zwischen 225 und 230° siedeten. So gereinigt, stellte die Substanz ein unzersetzt destillirbares, farbloses Oel von neutraler Reaction dar, welches einen bitteren, stechenden Geschmack

besitzt, schwerer wie Wasser und in demselben unlöslich ist, sich hingegen in Alkohol und Aether löst. Es verbindet sich nicht mit Brom oder rauchender Bromwasserstoffsäure und giebt die Lieben'sche Reaction.

Bei der Analyse wurden folgende Resultate gewonnen:

- 1) 0.2676 g Subst. gaben 0.1292 g H₂O und 0.3518 g CO₂
- 2) 0.3628 - - 0.1609 - - 0.4616 -
- 3) 0.3778 - - 0.5396 g AgCl, entsprechend 35.38 pCt. Cl.

Die erhaltenen Zahlen stimmen mit den für die Formel C₆H₁₀Cl₂O₃ berechneten überein, wie folgende procentische Zusammenstellung ergibt:

	Berechnet		Gefunden	
C ₆	72	35.83	35.85	34.83
H ₁₀	10	4.97	5.36	4.92
Cl ₂	71	35.32	35.38	—
O ₃	48	23.88	—	—
	201		100.00.	

Es kommt also dem bei 225—230° siedenden Körper obige Formel zu.

Das farblose Oel, welches beim Durchleiten der Gase durch Brom erhalten worden war, wurde gewaschen, getrocknet und destillirt. Nach zwei Destillationen ging es vollständig zwischen 129 und 133° über (nahezu die ganze Menge von 131—133°), war also Aethylen-dibromid.

Die ganze mir zur Verfügung stehende Menge des Chlorkörpers, etwa 8g, wurde mit einem grossen Ueberschuss von starker Kalilauge im Salzbad digerirt. Die Substanz verseifte sich ziemlich schwierig, doch war nach Ablauf von zwei Tagen die ölige Schicht verschwunden, und Kaliumchlorid abgeschieden.

Nach dem Versetzen der Lösung mit Wasser und Hinzufügen verdünnter Schwefelsäure entstand starke Kohlensäureentwicklung, welche bis zum Eintritt der sauren Reaction der Flüssigkeit andauerte. Hierauf wurde zur Trockne verdampft und mit absolutem Alkohol ausgezogen. Das Alkoholextract lieferte beim Verdunsten einen süß schmeckenden, dicken Syrup, der sehr dem Glycerin ähnelte. Durch Erhitzen auf 190° wurde ein geringer Wassergehalt entfernt, dann abgekühlt und Jod und Phosphor zugesetzt. Beim gelinden Erwärmen fand eine heftige Reaction statt, es entwickelten sich braune Dämpfe, und eine dunkle, schwere Flüssigkeit destillirte über. Diese siedete nach dem Reinigen durch Waschen und Fractioniren zwischen 97 und 101°, besass den Geruch und Geschmack von C₃H₅J und gab mit metallischem Quecksilber die charakteristische Verbindung C₃H₅HgJ.

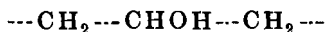
In einem anderen Versuch wurden 38g Dichlorhydrin, 65g Chlorkohlensäureäthyläther und 2.9kg Natriumamalgame in Wechselwirkung

gebracht, doch waren die Resultate die gleichen wie früher, und wurde in keinem Falle Allylalkohol gebildet.

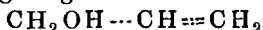
Nach Angaben von Hübner und Müller¹⁾ wird nach Vorschrift Berthelot's dargestelltes Dichlorhydrin, welches bei 174—184° siedet und aus einer Mischung der beiden isomeren Körper



besteht, durch metallisches Natrium in Allylalkohol verwandelt. Da hienach symmetrisches Dichlorhydrin durch Einwirkung von Natrium Allylalkohol liefern soll, so muss eine molekulare Umlagerung stattfinden, und unterwarf ich aus diesem Grunde reines Dichlorhydrin (Sdpkt. 174°) der Einwirkung einprocentigen Natriumamalgams bei 100°, und zwar fügte ich so viel desselben zu, dass sämtliches Dichlorhydrin zersetzt werden konnte. Das Hauptprodukt der Reaction bestand aus Allylalkohol, neben welchem sich zu gleicher Zeit eine geringe Menge einer unter geringer Zersetzung bei 320° siedenden, syrupförmigen Flüssigkeit bildete, welche wahrscheinlich mit Hübner's²⁾ Diisoallylalkohol identisch ist. Es ist nun klar, dass bei der Bildung von Allylalkohol aus Dichlorhydrin eine molekulare Umlagerung stattfindet, indem sich vielleicht zuerst



bildet, und dann Umlagerung zu

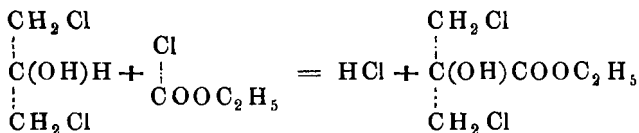


eintritt.

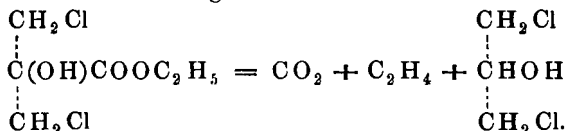
Wenn man bedenkt, dass Dichlorhydrin unter den eben angeführten Bedingungen in Allylalkohol, und dieser durch nascirendes Kohlenoxyd in Propylengas übergeführt wird, so ist es im ersten Augenblick schwer, sein Verhalten gegen Natriumamalgam unter denselben Versuchsbedingungen in Gegenwart von Chlorkohlensäureäthyläther zu verstehen, dass nämlich die Reactionsprodukte statt in Allylalkohol und Propylen in einem gechlorten Aether von der Formel $\text{C}_6\text{H}_1\text{Cl}_2\text{O}_3$, Salzsäure und Aethylen (die secundäre Bildung von $\text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ nicht gerechnet) bestehen. Da das eben erwähnte Chlorprodukt ebensoviel Chlor enthält wie Dichlorhydrin, und 2 oder 3 g mehr Natrium, als die Theorie fordert, um alles Chlor in beiden Verbindungen zu binden, angewandt wurden, müssen wir schliessen, dass das vorhandene Natrium nicht in Reaction tritt, ausser dass es den überschüssigen Chlorkohlensäureäthyläther und theilweise die gebildete Salzsäure zersetzt, und dass der Körper $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{O}_3$ durch Einwirkung eines Moleküls $\text{COClOC}_2\text{H}_5$ auf ein Molekül $\text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}$ gemäss folgender Gleichung entsteht:

1) Liebig's Annalen CLIX, 168.

2) Liebig's Annalen CLIX.

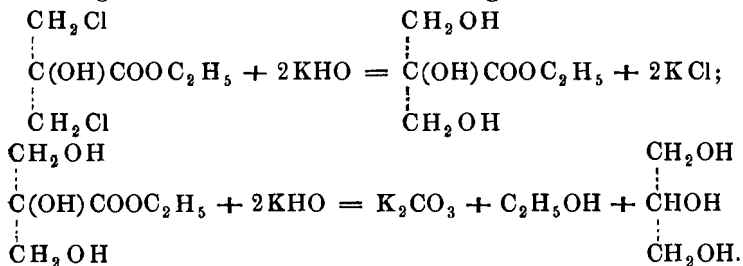


Um diese Anschauung der Reaction zu bestätigen, wurden gleiche Moleküle $\text{COClOC}_2\text{H}_5$ und $\text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}$, da bei 100° keine Reaction eintrat, wie beim vorhergehenden Versuch im Salzbad erhitzt. Salzsäure, Aethylen und Koblenensäure entwickelten sich in regelmässigem Strome, und als die Reaction beendigt war, wurde der Kolbeninhalt der Destillation unterworfen. Obgleich eine verhältnissmässig grosse Menge (etwa 44 g) in Angriff genommen wurde, blieben schliesslich nur 2—3 g unzersetzt, da die Temperatur rasch auf 172° stieg, hier fast das ganze Produkt, und bei weiterem Steigen des Quecksilberfadens bis 230° nur ein kleiner Rest des chlorirten Aethers übrigging. Hieraus geht hervor, dass der Aether im Augenblick des Entstehens auch wieder zersetzt wird, ich hoffe jedoch durch geringe Aenderungen in den Versuchsbedingungen diese Zersetzung zu verhindern, welche wohl in folgender Weise stattfindet:



Weitere Untersuchungen sind nöthig, um diese Gleichung vollkommen zu bestätigen.

Die Bildung von Glycerin aus dem Aether $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{O}_3$ durch Einwirkung von Kali kann man sich wie folgt erklären:



III. Chlorkohlensäureäthyläther und Epichlorhydrin.

46 g Epichlorhydrin, 54 g Chlorkohlensäureäthyläther und 2.6 kg einprocentiges Natriumamalgam wurden wie früher angegeben erhitzt, und bestand das entwickelte Gas hier nur aus Kohlenoxyd und Kohlensäure, deren Menge während der Reaction, die in sieben Stunden etwa beendet war, wuchs. Das Reactionsprodukt schied sich auf Wasserzusatz als stechend riechendes Oel ab, von dem nach dem

Waschen und Trocknen beim Destilliren drei Viertel zwischen 120 und 160° übergangen, der Rest bei 160—220° siedete, und über 220° eine kleine Menge einer schwarzen, nach Acrolein riechenden Flüssigkeit, wohl zersetztes Glycerin, zurückblieb. Die Fraction 120—160° wurde nach mehreren Destillationen in $\text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ (Sdpkt. 126°) und eine bei 140—155° siedende Flüssigkeit gespalten, die nach weiterer Reinigung bei 145—150° überging. Sie bildete so eine farblose, leicht bewegliche, bitter schmeckende und stechend riechende Flüssigkeit, welche ganz verschieden von $\text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ ist, sich in Wasser nicht löst, leichter als dieses ist, und das spec. Gew. 0.9931 bei 21.5° besitzt.

Bei der Analyse lieferte sie zur Formel $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$ stimmende Zahlen.

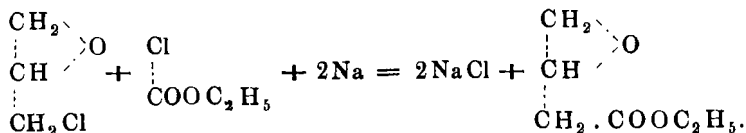
	Berechnet		Gefunden	
C_6	72	55.38	54.12	55.08
H_{10}	10	7.69	8.02	7.91
O_3	48	36.93	—	37.01.

Der bei 160—220° übergegangene Theil der Flüssigkeit war von dem eben beschriebenen Körper sehr verschieden; er war chlorhaltig und schien keinen constanten Siedepunkt zu besitzen. Ich stellte ihn daher bis zur Gewinnung grösserer Mengen bei Seite.

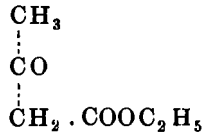
In einem zweiten Versuch wendete ich 60 g Epichlorhydrin, 70 g Chlorkohlensäureäthyläther und 3.3 kg Natriumamalgame an, erreichte jedoch dasselbe Resultat. In keinem Versuch war aus dem Epichlorhydrin Diisallylalkohol gebildet worden.

22 g des rohen Aethers vom Sdpkt. 140—160° wurden mit starker Kalilauge auf 100° erwärmt. Nach zwei Tagen war die obere Schicht dunkelbraun geworden und ging nach dem Abheben von der Kalilösung bei der Destillation vollständig zwischen 80 und 130° über. Bei darauffolgendem Absieden über Aetzbaryt zeigte die Flüssigkeit den Sdpkt. 85—100°, besass genau den Geruch und Geschmack des Allylalkohols, verband sich direct mit Brom und bestand wahrscheinlich aus einer Mischung von Aethyl- und Allylalkohol. Sie wurde mit Jod und Phosphor behandelt, und die entstandenen Jodide durch Fractioniren in Methyl- und Allyljodid geschieden, welches bei 97—101° siedete und mit metallischem Quecksilber behandelt die charakteristischen, silberweissen Krystalle von Quecksilberjodallyl gab.

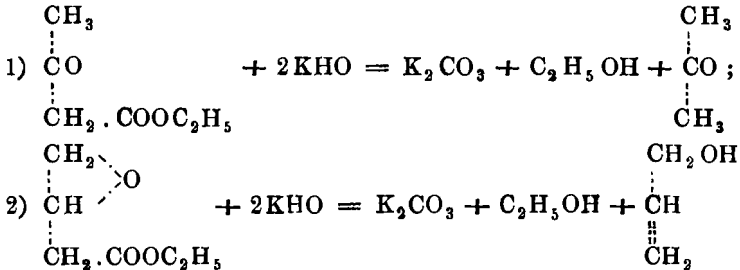
Die Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Epichlorhydrin in Gegenwart von Natriumamalgame ist viel weniger complicirt und leichter zu verstehen als die gleiche beim Dichlorhydrin. Sie besteht einfach im Austausch des Chlors durch die Gruppe COOC_2H_5 und kann so formulirt werden



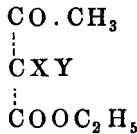
Der erhaltene Aether ist isomer mit dem von Frankland und Geuther erhaltenen Acetessigäther, der die Formel



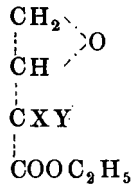
besitzt und beim Verseifen Aceton liefert, während der oben erwähnte Aether den isomeren Körper, Allylalkohol, liefert.



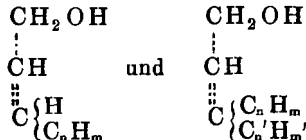
Wie bei der Einwirkung von Natrium und Alkoholradicalen auf Acetessigäther eine Reihe von substituirten Aethern der allgemeinen Formel



erhalten werden, welche beim Verseifen substituirte Ketone und Säuren verschiedener Reihen liefern, so hoffe ich in ähnlicher Weise eine Reihe von Aethern der allgemeinen Formel



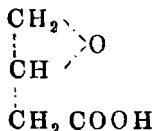
darstellen zu können, welche beim Verseifen eine Serie von Allylalkoholderivaten geben, in welchen Wasserstoff durch die Radicale (C_nH_m) und ($\text{C}'_n\text{H}'_m$) ersetzt ist:



Nach Pazschke¹⁾ wird eine Säure von der Formel $\text{C}_3\text{H}_5\text{OCOOH}$ durch Einwirkung von reinem Kaliumcyanid auf Epichlorhydrin und

¹⁾ Journ. pr. Chem. (2) 1, 82.

Zersetzen des erhaltenen Cyanids mit rauchender Salzsäure erhalten. Hartenstein ¹⁾ nennt sie Epiphydrincarbonsäure und giebt ihr die Structur



und soll sie sich nach diesem Forscher nicht wie Epichlorhydrin mit Salzsäure und Acetylchlorid verbinden. Wenn obige Formel richtig ist, sollte der von mir dargestellte Aether bei der Verseifung die freie Säure geben, anstatt Allylalkohol zu liefern. Er scheint sich auch direct mit rauchender Chlor- und Bromwasserstoffsäure zu verbinden, doch sind die entstandenen Verbindungen bisher noch nicht näher untersucht.

Ich bin gegenwärtig mit dem genaueren Studium der hier erwähnten Körper und ihres Verhaltens gegen verschiedene Reagentien beschäftigt und hoffe bald in der Lage zu sein, der Gesellschaft die gewonnenen Resultate mittheilen zu können.

Chem. Laborat. Queens College, Cork, Ireland.

588. J. M. v. Bemmelen: Das Absorptionsvermögen der Ackererde und der Kieselsäure.

(Eingegangen am 12. December.)

Inwiefern die Erscheinung der Absorption durch die Ackererde chemischen oder physikalischen Wirkungen zuzuschreiben ist, war bis dahin noch immer fraglich geblieben.

Schon früher beobachteten Way, Peters, Henneberg, Rautenberg, Stohmann, Knop, Mulder und Andere, dass Ackererde aus Lösungen von Alkali- und alkalischen Erdsalzen die Basis absorbirt, indem dafür äquivalente Mengen anderer Alkalien und Erdalkalien aus der Erde in Lösung gehen.

Wurden hierbei Lösungen von Chloriden und Sulfaten angewandt, so werden die Säuren unverringert darin zurückgefunden. Aehnliche Erscheinungen zeigen die zeolithischen (basischen) Silicate, ferner Basalt, Bolus, Natrolith und viele andere Mineralien, wenn sie in Pulverform mit Salzlösungen behandelt werden, in weit schwächerem Maasse jedoch Erden wie Kaolin, welche ärmer an in Salzsäure löslichen Alkali- und alkalischen Erdsilicaten sind.

Entzieht man der Ackererde durch Auskochen mit starker Salzsäure die löslichen Silicate, so verschwindet ihre absorbirende Wir-

¹⁾ Journ. pr. Chem. (2) VII, 295.