

131. F. Urech: Nähere Beobachtungen der Einwirkung von Kaliumcarbonat auf Isobutylaldehyd ¹⁾.

(Eingegangen am 8. März 1880; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die beträchtliche Differenz zwischen dem specif. Gewichte des hierbei entstehenden, zähflüssigen Polymerisationsproduktes des Isobutylaldehyds und dem des letzteren schien mir zu gestatten, schon mit geringer Menge eine Beobachtung über die zeitlichen Verhältnisse des Polymerisationsvorganges anzustellen, denn für 1 g beträgt die Volumdifferenz $\frac{1}{0.795} - \frac{1}{0.969} = 0.226$ ccm bei etwa 20°. Um eine eventuelle Polymerisationsgeschwindigkeit aus den Bestimmungen der Volumveränderung in aufeinander folgenden, gemessenen Zeitintervallen berechnen zu können, ist indessen auch die Volumveränderung in Folge der Lösung des entstehenden Polymerisationsproduktes in noch unverändertem Isobutylaldehyd zu bestimmen.

Etwa 3 g reinen Isobutylaldehyds wurden in ein enges Reagenzröhrchen gebracht, auf welchem eine halbe Millimeteereintheilung angebracht war; mit der Fädenloupe liess sich noch scharf $\frac{1}{4}$ Millimeter bestimmen. Nachdem etwa 3 dg fein gepulvertes, frisch geglühtes Kaliumcarbonat hinzugesetzt war, wurde gut verkorkt und das Röhrchen vertikal befestigt. Folgende Tabelle enthält die Niveaulesungen an dem Reagenzröhrchen für beigefügte Zeitintervalle von Beginn des Versuches an gerechnet:

Zeitdauer in Minuten	Flüssigkeits- höhe an der Eintheilung	Zeitdauer in Minuten	Flüssigkeits- höhe an der Eintheilung	Zeitdauer in Minuten	Flüssigkeits- höhe an der Eintheilung
0	21.50	135	20.75	—	—
5	21.50	155	20.75	375	20.00
10	21.50	175	20.50	395	19.75
25	21.50	195	19.75	415	19.75
35	21.00	215	19.50	435	19.25
45	20.75	235	19.25	455	15.00
55	20.05	255	18.75	465	14.50
65	20.75	275	19.50	475	14.50
75	20.50	295	19.00	495	14.50
85	20.50	315	19.00	525	14.50
95	20.50	335	19.75	585	14.50
115	20.75	335	20.00	—	—

Nach jeder Ablesung wurde das Röhrchen einmal um seine Horizontalaxe gedreht, um gleichmässige Suspension des Kaliumcarbonats

¹⁾ Fortsetzung aus diesen Berichten XII, 1744.

herzustellen. Während des Zeitintervalles zweier Niveauablesungen blieb immer viel Kaliumcarbonat suspendirt. Nur etwa der oberste, halbe Centimeter der Flüssigkeitssäule klärte sich.

Wie die Tabelle zeigt, beträgt innerhalb der 7 ersten Stunden das Sinken der Flüssigkeitsoberfläche nur 2 mm und diejenigen Zahlen, die einer stetigen Abnahme widersprechen, werden Versuchsfehler enthalten, wenn sie nicht mit der Lösung von Polymerisationsprodukt im Isobutylaldehyd in Zusammenhang stehen.

Eine mehr als doppelt so grosse Contraction (4.25 mm) trat nun aber nach der siebenten Stunde innerhalb 20 Minuten ein unter stark fühlbarer Erwärmung des Reagenzröhrchens (mindestens von 20° auf 40°), der obere Theil der Flüssigkeitssäule hatte sich nicht mehr, wie vorher, geklärt, der ganze Röhrcheninhalt war zähflüssig, während er unmittelbar vorher noch immer leicht beweglich war. Es war demnach wirklich die Polymerisation zur Verbindung $n(C_4H_8O)$ innerhalb dieser 20 Minuten der Hauptmenge nach vollzogen, ob unmessbar schnell oder mit einer messbaren Geschwindigkeit wurde übersehen, da leider innerhalb dieses Zeitintervalls das Röhrchen nicht fortwährend beobachtet worden war. Eine Bestimmung der Contractionsgeschwindigkeit innerhalb dieser kurzen Zeitdauer erfordert Anwendung grösserer Mengen Isobutylaldehyds oder verschärfte Bestimmungsmethoden, z. B. Projection mittelst des Scioptikons. Für die folgenden Zeitintervalle konnte bei den kleinen Dimensionen und der Ablesungsmethode meiner Versuchsanordnung keine Kontraktion mehr nachgewiesen werden, womit aber nicht entschieden ist, dass ein drittes Stadium der Volumabnahme nicht vorhanden sei, obschon kaum voraussetzen ist, dass letztere in Folge des Verschwindens der Lösung des zähflüssigen Polymerisationsproduktes in Isobutylaldehyd compensirt werde. Möglicherweise kommt die Volumabnahme in den 7 ersten Stunden nicht eigentlich dem Polymerisationsvorgange zu. Dass gleich nach der eingetretenen, starken Erwärmung die Hauptmenge Isobutylaldehyds polymerisirt war, ergibt sich auch aus dem Vergleich des Quotienten der Flüssigkeitshöhen am Beginn und nach 7 Stunden des Versuches mit dem Quotienten der Reciprok der specif. Gewichte von Isobutylaldehyd und Polymeren:

$$\frac{20 + 21.5}{20 + 14.5} = 1.20 \quad \text{und} \quad \frac{0.967}{0.795} = 1.21.$$

Es ist sehr wahrscheinlich, dass bei dieser starken Erwärmung, deren Temperaturgrad nur ein Mittelwerth ist, etwas Condensationsprodukt unter Austritt von Wasser entsteht. Durch Vornahme der Reaktion bei sehr niederen Temperaturen wird man dem vorbeugen können, wobei die Reaktionsgeschwindigkeit auch eine geringere und deshalb leichter messbare sein wird. (Während obiger Versuchsdauer war die

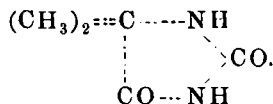
Zimmertemperatur zufällig von 13° auf 22° gestiegen.) In dieser Richtung variirende Versuchsreihen und begleitet von thermischen Messungen gedenke ich an diesen vorläufigen Versuch unter Anwendung verbesserter Versuchsanordnungen anzuschliessen.

Stuttgart, chem. Laborat. d. techn. Hochschule, März 1880.

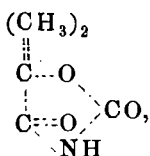
132. F. Urech: Weitere Notizen zu der Reaktion zwischen Kaliumcyanid, Rhodankalium, Aceton und wässriger Salzsäure.

(Eingegangen am 8. März 1880; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wie früher ¹⁾ mitgetheilt, erhält man bei dieser Reaktion eine leicht krystallisirende Verbindung von der Formel $C_6 H_7 N O_2 S$, die man vielleicht, vom 1 kohlenstoffatomhaltigen Radikal ausgehend, als der Urethangruppe nahestehend auffassen kann, in welcher der Sauerstoff der derselben zu Grunde liegenden (theoretischen) Amidoameisensäure (Carbaminsäure) durch Schwefel substituit ist. Ich nenne die Verbindung, die bezüglich Entstehungsweise einer derjenigen der Urethane nahe steht ²⁾, vorläufig Acetonylsulfocarbaminat. Unter Acetonyl ein Radikal der Acetonsäure verstehend, wie in dem sog. Acetonylharnstoff,



Wie l. c. beschrieben, lässt sich der Schwefel mittelst einiger Metalloxyde (auch Metallsalze) leicht durch Sauerstoff ersetzen, von diesem so entstehenden Acetonylcarbaminat (oder Acetonkohlenstoffdioxycyanwasserstoff),



ist der Schmelzpunkt, wie ich bei wiederholter Bestimmung fand, nicht 73°, sondern 75.5—76° corrigirt, hierbei erstarrte nach einmaligem Schmelzen die Substanz wieder bei 72°.

In zugeschmolzenem Röhrrchen Tage lang auf etwa 120° erhitzt, blieb die Substanz farblos, erstarrte beim Erkalten wieder, ausge-

¹⁾ Siehe diese Berichte XI, 467.

²⁾ Entstehung der Urethane durch directe Vereinigung von Alkoholen und Cyan säure und des Acetonylcarbaminats durch Vereinigung von Acetoncyanhydrin mit nascirendem Schwefelcyanwasserstoff unter Ammoniakausscheidung.