

Mittheilungen.

491. Hans Jahn: Studien über die Zersetzung einfacher organischer Verbindungen durch Zinkstaub.

II. Mittheilung.

Der k. k. Akademie d. Wissenschaften vorgelesen in der Sitzung v. 15. Juli 1880.]
(Eingegangen am 15. November.)

Ich habe am Schlusse meiner ersten Mittheilung¹⁾ der Anschauung Ausdruck gegeben, dass die Entstehung der Olefine aus den Alkoholen durch eine Wasserabspaltung zu erklären sei. Es erschien mir nun möglich, durch einen einfachen Versuch die Berechtigung dieser Anschauung zu prüfen. Der Aether nämlich musste eine wesentlich verschiedene Zersetzung erleiden, je nachdem der Zinkstaub wirklich reducirend oder einfach Wasser abspaltend wirkte, denn während im ersten Falle aller Wahrscheinlichkeit nach Butan, beziehlich Butylen entstehen würde, musste im zweiten Falle nur Aethylen und Wasserstoff entstehen.

Aeltere Versuche machten es mir von vornherein wahrscheinlich, dass die Zersetzung im letzteren Sinne verlaufen würde, insofern alle Beobachter übereinstimmend angeben, dass beim Durchleiten von Aetherdampf durch glühende Röhren sich Aethylen bilde. So fanden Reiset und Millen²⁾ Aethylen, Wasserstoff, Aldehyd und Wasser, Weimann³⁾ fand gleichfalls Aethylen und zwar bis zu 50 pCt. des entweichenden Gases und Liebig⁴⁾ endlich wies neben dem Aethylen in den gasförmigen Zersetzungsprodukten noch Grubengas nach. Von besonderem Interesse für mich war eine Angabe von Reiset und Millen, dass Aetherdampf nicht zersetzt werde, wenn man ihn durch ein leeres auf 300—350° C. erhitztes Rohr leitet; da nun die Temperatur bei meinen Versuchen diese Grenzen nie wesentlich überschritt, so musste also die Zersetzung, falls sie eintrat, durch die Gegenwart des Zinkstaubes bedingt sein.

Ich verwendete zu meinen Versuchen reinen, durch Schütteln mit Wasser von Alkohol befreien und durch Destillation über metallischem Natrium entwässerten Aether. Derselbe wurde über trocknen, auf 300—350° C. erhitzten Zinkstaub destillirt. Die entweichenden Gase leitete ich zunächst durch einen leeren Kolben, der mit einer Mischung von zerstoßenem Eis und Chlorcalcium gut gekühlt wurde, dann durch einen mit Wasser gefüllten Kolben in ein System Bunsen'scher

¹⁾ Diese Berichte XIII, 983.

²⁾ Gmelin, Handbuch IV, 531.

³⁾ l. c. S. 531.

⁴⁾ Ebendasselbst.

Röhren, aus denen das Gas durch eine weitere Waschflasche in einen kleinen Gasometer gelangte.

Der Versuch ergab ziemlich unzweideutig, dass die wesentlichen Zersetzungsprodukte Aethylen und Wasserstoff sind. So fand ich in einer Gasprobe:

	Wasserstoff	0.408	
	Aethylen	<u>0.634</u>	
		1.042.	
	Berechnet		Gefunden
Verbraucher Sauerstoff	2.106.		2.154.

Die Abweichungen finden ihre Erklärung in der unvermeidlichen Verunreinigung des Gases durch Aetherdampf, sowie in dem Umstande, dass neben der angedeuteten Zersetzung noch ein secundärer Process verläuft, dessen gasförmige Produkte sich mit Sicherheit in dem durch Brom vom Aethylen befreiten Gase nachweisen liessen.

Ich leitete das Gas durch Brom, das in einem Pettenkofer'schen Rohre unter Wasser geschichtet war, und fing das nicht absorbirbare Gas in Bunsen'schen Röhrchen auf. Ich erhielt so zunächst eine Flüssigkeit, die nach Entfernung des überschüssigen Broms durch Alkali und Entwässerung durch geschmolzenes Chlorcalcium den Siedepunkt 127° C. zeigte und durch zwei Brombestimmungen auf das Untrüglichsie als Aethylenbromür identificirt wurde. Ich fand nämlich:

		Gefunden		Berechnet
	I	II		
Br	84.34	85.11	pCt.	85.10 pC.

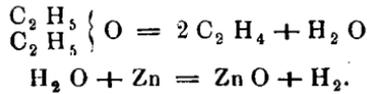
Die Untersuchung des mit Brom behandelten Gases endlich ergab, dass dasselbe seiner überwiegenden Menge nach aus Wasserstoff besteht, dem geringe Quantitäten von Grubengas und Kohlenoxyd beigemischt sind. Das Gas enthält in der Volumeinheit:

	Wasserstoff	0.849	
	Grubengas	0.103	
	Kohlenoxyd	<u>0.048</u>	
		1.000	
	Gefunden		Berechnet
Verbraucher Sauerstoff	0.654.		0.654.

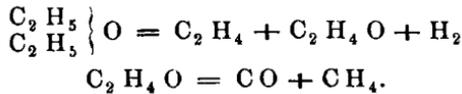
Den Schlüssel für die Erklärung der Entstehung von Grubengas dürfte die übereinstimmende Beobachtung von Reiset, Millen und Liebig liefern, dass überhitzter Aetherdampf Aldehyd liefert, der dann durch die Einwirkung des Zinkstaubes in Grubengas und Kohlenoxyd gespalten werden könnte¹⁾. Man würde demnach also zwei neben einander verlaufende Prozesse zu unterscheiden haben:

¹⁾ Ich hoffe diese Frage in Bälde einer experimentellen Prüfung unterziehen zu können.

I.



II.



Wie dem auch sei, so ist doch auf Grund meiner Versuche der Process I als der wesentliche anzusehen, so dass ich die Richtigkeit der von mir ausgesprochenen Anschauungsweise als erwiesen betrachten möchte.

Ich habe mich nunmehr dem Studium der Einwirkung des Zinkstaubes auf einbasische fette Säuren zugewendet.

Ameisensäure.

Das Arrangement des Apparates war genau so, wie es eben bei dem Versuche mit Aether beschrieben wurde. Destillirt man krystallisirbare Ameisensäure über gut getrockneten Zinkstaub, so tritt eine lebhaft Gasentwicklung ein, so wie der Dampf der Ameisensäure mit dem Zinkstaub in Berührung kommt, während in dem leeren gekühlten Kolben keine Flüssigkeit sich ansammelt. Die Ameisensäure liefert also nur gasförmige Zersetzungsprodukte, und zwar bestehen dieselben im Wesentlichen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff, denen je nach der Temperatur wechselnde geringe Mengen von Grubengas beigemischt sind. So erhielt ich bei einem Versuche ein Gas, das in der Volumeinheit enthielt:

Wasserstoff	0.469
Grubengas	0.019
Kohlenoxyd	0.512
	<hr/>
	1.000.

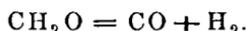
	Gefunden	Berechnet
Verbraucher Sauerstoff	0.529.	0.528.

Bei einem zweiten Versuche erhielt ich ein Gas, welches folgende Zusammensetzung hatte:

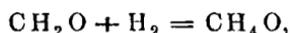
Wasserstoff	0.506
Grubengas	0.112
Kohlenoxyd	0.382
	<hr/>
	1.000.

	Gefunden	Berechnet
Verbraucher Sauerstoff	0.668.	0.668.

Die Entstehung des Wasserstoffes und des Kohlenoxyds war wohl a priori zu erwarten, während das Grubengas, dessen Vorhandensein beide Versuche übereinstimmend erweisen, vielleicht auf die Entstehung von Formaldehyd aus der Ameisensäure zurückzuführen wäre. Da nun das Grubengas auf Grund von mir mitgetheilten Versuche durch die Reduktion des Kohlenoxyds nicht entstanden sein kann, so bietet sich vielleicht für die drei beobachteten Zersetzungsprodukte folgende Erklärung als die natürlichste dar: Die Ameisensäure wird durch den Zinkstaub in Formaldehyd verwandelt, der sich zum überwiegenden Theile alsbald in Kohlenoxyd und Wasserstoff zerlegt:



Ein Theil des in der ersten Phase entstehenden Formaldehydes wird jedoch durch den reichlich vorhandenen nascirenden Wasserstoff zu Methylalkohol reducirt:



und dass dieser bei der Einwirkung von Zinkstaub neben Kohlenoxyd und Wasserstoff Grubengas liefert, haben meine früheren Versuche dargethan.

Diese Deutung liess nun eine zweifache Erwartung für die Zersetzung der höher zusammengesetzten Säuren zu; denn insofern der Formaldehyd das Prototyp sowohl der Aldehyde als der Ketone ist, konnte sich z. B. aus Essigsäure entweder Acetaldehyd bilden, oder Aceton. Im ersteren Falle mussten die gasförmigen Produkte Aethylen enthalten, im letzteren Propylen. Der Versuch entschied für das letztere.

Destillirt man starken Eisessig über getrockneten Zinkstaub, so beobachtet man eine ziemlich lebhaft Gasentwicklung, während sich in dem leeren, gekühlten Kolben eine nicht unbedeutende Menge einer frappant nach Aceton riechenden Flüssigkeit ansammelt. Die letztere wurde nach der Neutralisation durch einige Tropfen Natriumcarbonatlösung auf dem Wasserbade destillirt. Es ging eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit über, die nach dem Trocknen durch calcinirtes Kupfersulfat vollständig zwischen 56 und 58° C. überdestillirte und durch Elementaranalyse, sowie eine Dampfdichtebestimmung als Aceton identificirt wurde. Die erstere ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	61.89 pCt.	62.07 pCt.
H	10.59 -	10.34 - .

Die Dampfdichtebestimmung, nach Hofmann's Methode im Wasserdampf ausgeführt, ergab:

	Gefunden	Berechnet
D	1.948.	2.008.

Uebrigens ist die Entstehung des Acetons aus Essigsäure unter ähnlichen Umständen durchaus nichts Neues. Schon Liebig und Pelouze erhielten bei der Destillation der Essigsäure durch schwach glühende Eisenröhren fast reines Aceton, eine Beobachtung, die Berthelot ¹⁾ später bestätigte.

Ueber die gasförmigen Zersetzungsprodukte der Essigsäure liegen stark einander widersprechende Angaben vor. So erhielt Trommsdorf ein brennbares Gas, dass nach seinen Versuchen 1 Vol. Kohlensäure und 3 Volumina Grubengas enthielt, Cheneoix beobachtete Kohlensäure und nicht näher untersuchte Kohlenwasserstoffe, Liebig und Pelouze sprachen nur von einem brennbaren Gasgemenge und Berthelot berichtet über stark emyreumatisch riechende, stark kohlen säurehaltige Gase.

Ich habe mehrere bei verschiedenen Versuchen gewonnene Gasproben analysirt und stets gefunden, dass das Gas aus Kohlenoxyd, Wasserstoff und Propylen besteht, vorausgesetzt, dass genügende Mengen von Zinkstaub vorhanden sind.

So fand ich in einer Gasprobe:

Wasserstoff	0.614
Propylen	0.167
Kohlenoxyd	<u>0.219</u>
	1.000.

	Gefunden	Berechnet
Verbraucher Sauerstoff	1.169.	1.168.

und in einer zweiten:

Wasserstoff	0.612
Propylen	0.217
Kohlenoxyd	<u>0.171</u>
	1.000.

	Gefunden	Berechnet
Verbraucher Sauerstoff	1.187.	1.184.

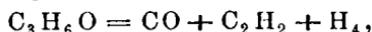
Um den Befund der Analysen des ursprünglichen Gases einer weiteren Prüfung zu unterziehen, wurde eine grössere Quantität desselben mit Brom behandelt. Es resultirte eine bei 142—143^o C. siedende Flüssigkeit — also Propylenbromür — und ein nicht absorbirbares Gas, das aus Kohlenoxyd und Wasserstoff bestand. Die Analyse ergab:

Wasserstoff	0.714
Kohlenoxyd	<u>0.298</u>
	1.012.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 81, 114.

	Gefunden	Berechnet ¹⁾
Verbrauchter Sauerstoff	0.518.	0.50.

Sonderbarer Weise ist die Entstehung des Propylens aus Essigsäure bisher, wie es scheint, ganz übersehen worden; ich habe wenigstens in der mir zugänglichen Litteratur ausser einer Bemerkung von Berthelot²⁾, der bei der Destillation von Acetaten mit überschüssigem Natronkalk viel Propylen beobachtet hat, nichts darüber finden können. Ueber den Ursprung des Propylens konnte man wohl nicht lange im Zweifel sein, die Frage war nur, ob das Aceton direkt zu Propylen reducirt werden könne — wobei dann eine Atomwanderung im Moleküle stattfinden müsste — oder ob der neben dem Aceton entstehende Wasserstoff dasselbe zu Isopropylalkohol reducirt, welcher letztere dann durch die Einwirkung des Zinkstaubes Propylen und Wasserstoff liefern würde. Beide Auffassungen haben etwas für sich, und ich nehme Anstand, mich ausdrücklich für die eine oder die andere zu erklären, da es mir nicht gelungen ist, zu vollkommen reinen Beobachtungen zu gelangen; weungleich ich nicht verhehlen möchte, dass mir die letzte Erklärung die natürlichere zu sein scheint. Destillirt man reines, trocknes Aceton über sorgfältig getrockneten Zinkstaub, so erhält man kein reines Propylen, sondern ein Gas, das neben Propylen noch Kohlenoxyd und Wasserstoff enthält. Es tritt nämlich eine Spaltung des Moleküls ein, nach der Gleichung:



und zwar wies ich das Acetylen nach, indem ich das Gas durch einen mit stark ammoniakalischer Silberlösung beschickten Peligot'schen Absorptionsapparat streichen liess. Es bildeten sich nicht unbedeutende Mengen des charakteristischen Acetylsilberniederschlags, der sich in verdünnter Salpetersäure fast vollständig unter Ausstossung eines intensiven Acetyleruches auflöste. Es konnte wegen dieser Spaltung der Wasserstoff nie vollständig ausgeschlossen werden, so dass eine eindeutige Beantwortung der obigen Frage nicht möglich war. Dass aber Propylen aus Aceton entsteht, habe ich erweisen können. So fand ich, um unter mehreren Analysen eine zu wählen:

¹⁾ Die Abweichungen der Analyse finden ihre vollständige Erklärung in geringen Mengen von Propylen, die sich der Absorption durch Brom entzogen hatten. Das Gas enthielt streng genommen:

Wasserstoff	0.7110
Propylen	0.0046
Kohlenoxyd	0.2844
	<u>1.0000.</u>

	Gefunden	Berechnet
Verbrauchter Sauerstoff	0.518.	0.5184.

²⁾ Jahresber. 1858, 220.

Wasserstoff	0.640
Propylen	0.146
Kohlenoxyd	0.214
	<u>1.000.</u>

	Gefunden	Berechnet
Verbraucher Sauerstoff	1.086.	1.084.

Behandelt man das Gas mit Brom, so erhält man ein bei 142° C. siedendes Bromür und ein nicht absorbirbares Gas, dessen Analyse ergab:

Wasserstoff	0.833
Kohlenoxyd	0.179
	<u>1.012.</u>

	Gefunden	Berechnet ¹⁾
Verbraucher Sauerstoff	0.518.	0.500.

Die Bestimmung des Broms in dem aus dem Gase erhaltenen Bromüre ergab eine etwas zu hohe Zahl — offenbar weil trotz der vorgelegten Silberlösung noch etwas Acetylen in dem Gas enthalten war; immerhin beweist aber die erhaltene Zahl, dass das erhaltene Bromür nahezu reines Propylenbromür war:

	Gefunden	Berechnet
Br	79.97 pCt.	79.20 pCt.

Gegen diese ganze Versuchsreihe liess sich aber nun ein gewichtiger Einwurf machen, dass nämlich die Bildung des Acetons keiner dem Zinkstaube eigenthümlichen Einwirkung auf die Acetylgruppe zugeschrieben zu werden braucht, sondern dass sich einfach zunächst Zinkacetat gebildet hat, das sich dann unter Einwirkung der Wärme nach der allbekannten Reaction in Aceton verwandelte. Es musste mir daran gelegen sein, diesem Einwurfe zu begegnen und durch Versuche mit Acetylderivaten, die die Bildung des Zinkacetates ausschlossen, den Nachweis zu führen, dass gleichfalls Aceton und seine gasförmigen Zersetzungsprodukte entstehen.

Ich studirte zu dem Ende zunächst die Einwirkung des trocknen Zinkstaubes auf Essigsäureanhydrid. Auch hier beobachtete ich eine ziemlich lebhaft Gasentwicklung und in dem leeren Kolben sammelte sich eine Flüssigkeit, die durch ihre Eigenschaft, mit Natriumbisulfid eine hübsch krystallisirende Verbindung einzugehen, sowie ihren Siede-

¹⁾ Für diese Analyse gilt dieselbe Bemerkung wie für die obige. Das Gas enthielt streng genommen:

	Wasserstoff	0.8300
	Propylen	0.0045
	Kohlenoxyd	0.1655
		<u>1.0000.</u>
	Gefunden	Berechnet
Verbraucher Sauerstoff	0.518.	0.518.

punkt, 56—57°, als Aceton erkannt wurde. Zum Ueberflusse wurde eine Elementaranalyse sowie eine Dampfdichtebestimmung ausgeführt: erstere ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	62.07 pCt.	62.07 pCt.
H	10.41 -	10.34 -

und die Dampfdichte wurde gefunden:

	Gefunden	Berechnet
D	1.9996.	2.008.

In den gasförmigen Zersetzungsprodukten ferner liessen sich mit vollkommener Sicherheit Propylen, Kohlenoxyd und Wasserstoff nachweisen. Ich fand:

Wasserstoff	0.524
Propylen	0.183
Kohlenoxyd	0.293
	1.000

	Gefunden	Berechnet
Verbrauchter Sauerstoff	1.232.	1.232.

Dieser Versuch schien mir zur Genüge zu beweisen, dass die Entstehung des Acetons nicht dem etwa entstandenen Zinkacetate zuzuschreiben sei, denn wenn auch Béchamp ¹⁾ nachgewiesen hat, dass das Essigsäureanhydrid mit Zinkoxyd Zinkacetat bilden kann, so sind doch die Mengen des Zinkoxydes im Zinkstaub zu geringe, um die nicht unbedeutenden Mengen reinen Acetones durch einfache trockne Destillation des etwa entstandenen Zinkacetates erklären zu können.

Zum Ueberflusse habe ich noch eine Versuchsreihe mit Aethylacetat durchgeführt, die mir all' und jedes Bedenken zu beseitigen scheint. Um bei diesen Versuchen die Analysen nicht übermässig zu compliciren, machte ich mir die Erfahrungen zu Gute, die ich bei meinen ersten Versuchen mit Eisessig gesammelt hatte; ich nahm nämlich möglichst enge Verbrennungsröhren, um den Ueberschuss von Zinkstaub auf ein Minimum herabzudrücken, denn so konnte ich hoffen, die weitere Zersetzung des Acetones hintanzuhalten und zu klaren Resultaten zu gelangen. Um die Gase frei von Kohlensäure zu erhalten, wurden statt einer mit Wasser gefüllten Waschflasche deren zwei mit Kalilauge beschickt eingeschaltet. Der Versuch verlief ganz so, wie ich es vermuthet hatte, es sammelte sich in dem gekühlten Kolben eine Flüssigkeit, die, nach ihrem Verhalten gegen gesättigte Natriumbisulfidlösung zu schliessen, ziemlich reich an Aceton sein musste und aus welcher sich auch durch Fraktionirung eine bei

¹⁾ Jahresberichte 1877, 664.

56 — 58° C. siedende Fraktion abscheiden liess, deren Elementaranalyse:

	Gefunden	Berechnet
C	61.77 pCt.	62.07 pCt.
H	10.49 -	10.34 -

und Dampfdichte:

	Gefunden	Berechnet
D	1.959.	2.008.

sie unzweideutig als Aceton erkennen liessen.

Die Analysen zweier bei verschiedenen Versuchen gewonnenen Gasproben ergaben, dass dieselben aus Kohlenoxyd, Wasserstoff und Aethylen bestanden. So fand ich in der einen:

Wasserstoff	0.534
Aethylen	0.280
Kohlenoxyd	0.186
	<u>1.000.</u>

	Gefunden	Berechnet
Verbraucher Sauerstoff	1.199	1.200.

Behandelt man das Gas mit Brom, so erhält man ein bei 127 bis 128° C. siedendes Bromür, dessen Bromgehalt gefunden wurde zu:

	Gefunden	Berechnet für $C_2H_4Br_2$
Br	84.64 pCt.	85.10 pCt.

und ein von Brom nicht absorbirbares Gas, dessen Analyse ergab:

Wasserstoff	0.829
Kohlenoxyd	0.169
	<u>0.998.</u>

	Gefunden	Berechnet
Verbraucher Sauerstoff	0.498	0.50.

Ich will schliesslich den Umstand nicht unerwähnt lassen, dass die Gegenwart des Zinkstaubes für die Entstehung der von mir beschriebenen Zersetzungsprodukte bei den von mir benutzten Temperaturen eine *conditio sine qua non* ist. Was den Eisessig anbelangt, so haben schon Liebig und Pelouze selbst bei stark glühenden, leeren Porcellanröhren nur negative Resultate erhalten. Für Essigsäureanhydrid habe ich selber einige Versuche angestellt mit Röhren, die statt mit Zinkstaub mit ausgeglühtem Bimstein gefüllt waren. Ich beobachtete keine Gasentwicklung und fand, dass die übergegangene Flüssigkeit im Wesentlichen aus unverändertem Essigsäureanhydrid bestand. Ich glaube daher die Zersetzung der Essigsäure und ihrer Derivate in dem oben erläuterten Sinne einer specifischen Wirkung des Zinkstaubes zuschreiben zu dürfen.

Von höher zusammengesetzten Säuren habe ich noch die Butter-säure untersucht und erhielt neben mehren Ketonen — darunter auch

das erwartete Butyron — ein Gas, das zu meiner Ueberraschung gleichfalls aus Propylen, Kohlenoxyd und Wasserstoff bestand. Die überdestillirte Flüssigkeit war nach geeignetem Reinigungsverfahren schwach gelb gefärbt, besass einen angenehmen, an Fruchttäher erinnernden Geruch und erwies sich bei der fraktionirten Destillation als rohes Butyron. Durch mehrmalige Destillation gelang es eine bei 144—145° C. siedende Fraktion abzuscheiden, die man also als reines Butyron ansprechen konnte. Es sei mir gestattet über eine hochsiedende Fraktion des Nachlaufes einige Worte anzuknüpfen, weil ihre Untersuchung ein Gegenstück lieferte zu den eigenthümlichen synthetischen Aktionen des Zinkstaubes, auf die auch Hugo Schrötter ¹⁾ hingewiesen hat. Ich erhielt nämlich bei der Analyse zweier bei verschiedenen Versuchen gewonnenen Proben Zahlen, die ganz leidlich auf ein Dimethylbutyron stimmten:

	Gefunden		Berechnet für C ₉ H ₁₈ O
	I.	II.	
C	76.22	75.85 pCt.	76.19 pCt.
H	12.44	12.32 -	12.67 - .

Der Siedepunkt dieser Flüssigkeit liegt bei 192—195° C.

Ich will ferner gleich an dieser Stelle erwähnen, dass meine Bemühungen, das Heptylen, das, nach Analogie des Propylens aus dem Aceton, aus dem Butyron entstehen muss, zu isoliren ohne Erfolg geblieben sind. Das Heptylen hat nahezu denselben Siedepunkt wie die Vorläufe des Butyrons — das Butyral von Chancel — und die letzteren constituirenden Ketone verbinden sich nur sehr schwierig mit Natriumbisulfit, wie namentlich Kurtz ²⁾ erwiesen hat.

Was nun die gasförmigen Produkte anbelangt, so bestehen dieselben, wie schon erwähnt wurde, aus Propylen, Kohlenoxyd und Wasserstoff. Das erstere hat schon Berthelot ³⁾ bei ähnlichen Versuchen nachgewiesen. Ich fand z. B. in einer Gasprobe:

Wasserstoff	0.640
Propylen	0.154
Kohlenoxyd	0.206
	<u>1.000.</u>

	Gefunden	Berechnet
Verbraucher Sauerstoff	1.118.	1.116.

Das aus dem Gas durch Behandlung mit Brom erhaltene Bromür wurde durch seinen Siedepunkt — 143° C. — sowie durch eine Brombestimmung als Propylenbromür erkannt. Ich fand:

	Gefunden	Berechnet
Br	78.87 pCt.	79.20 pCt.

¹⁾ Diese Berichte XIII, 1623.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 161, 205 folgende.

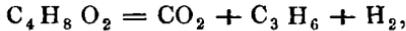
³⁾ Gmelin, Handbuch, Suppl., p. 787.

und die Analyse des von Brom nicht absorbirbaren Gases erwies, dass dasselbe im Wesentlichen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff besteht:

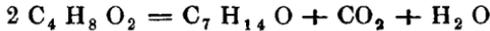
Wasserstoff	0.702
Propylen	0.028
Kohlenoxyd	0.270
	1.000.

	Gefunden	Berechnet
Verbraucher Sauerstoff	0.614.	0.612.

Fragen wir uns, wie das Propylen neben Kohlenoxyd und Wasserstoff aus der Buttersäure entstehen kann, so ergeben sich zwei Möglichkeiten. Entweder es wird direkt aus der Buttersäure Kohlensäure und Wasserstoff abgespalten:



oder aber das Propylen, sowie ein Theil des Kohlenoxyds und des Wasserstoffs sind Produkte einer sekundären Einwirkung des Zinkstaubes auf das Butyron, das zunächst entsteht:



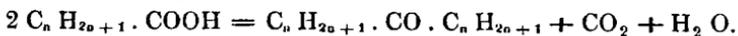
Die letztere Anschauung hat für mich dadurch an Wahrscheinlichkeit gewonnen, dass es mir gelungen ist, eine der soeben aufgestellten Gleichung entsprechende Spaltung des Butyrons thatsächlich nachzuweisen.

Ich stellte mir reines Butyron dar und destillirte dasselbe, da die mir zu Gebote stehende Menge keine allzubedeutende war, im Wasserstoffstrom über Zinkstaub. Ich griff zu diesem Hilfsmittel, um luftfreies Gas zu erhalten, indem ich hoffte, durch die Analyse neben dem nun allerdings vorherrschenden Wasserstoff das Propylen und das Kohlenoxyd doch noch mit vollkommener Sicherheit nachweisen zu können. Diese Hoffnung wurde auch durch die Analyse zweier bei diesem Versuch erhaltenen Gasproben bestätigt. Ich fand:

	I.	II.
Wasserstoff	0.902	0.903
Propylen	0.071	0.071
Kohlenoxyd	0.027	0.027
	1.000	1.000.

	Gefunden	Berechnet
	I.	II.
Verbraucher Sauerstoff	0.784	0.786
		0.784.

Es hat also die im Obigen mitgetheilte Untersuchung ergeben, dass die Einwirkung des Zinkstaubes, ebenso wie auf die Alkohole, so auch auf die Säuren im Wesentlichen eine Contactwirkung ist. Man kann das allgemeine Schema aufstellen:



Denn dass die beobachteten Ketone nicht allein durch die trockne Destillation der Zinksalze, sondern durch eine eigenthümliche Einwirkung des Zinkstaubes auf den Säurerest entstehen, haben, wie mir scheint, die Versuche mit Essigsäureanhydrid und Aethylacetat mit hinreichender Gewissheit erwiesen.

Durch Einwirkung des Zinkstaubes auf die Kohlensäure und den Wasserdampf entsteht das ausnahmslos beobachtete Kohlenoxyd sowie der Wasserstoff. Die in den Gasen enthaltenen Kohlenwasserstoffe — selbstverständlich mit Ausschluss derjenigen, die wie das Aethylen bei der Zersetzung des Aethylacetats ihre Entstehung dem in der ursprünglichen Verbindung enthaltenen Alkoholreste verdanken — fasse ich als Produkte der Einwirkung des Zinkstaubes auf die zunächst entstandenen Ketone auf. Dabei hat sich nun allerdings ein Resultat ergeben, das ich nach den bei den Alkoholen gemachten Erfahrungen nicht erwartet hätte. Die Kohlenstoffatome der Alkylreste haften so fest an einander, dass, wie ich es bei dem Aethylalkohol nachgewiesen habe, es einer bedeutenden Temperaturerhöhung bedarf, um ihre Bindungen zu lösen. Die Gruppe CO scheint dagegen, wie der Zerfall des Acetones sowie des Butyrones beweist, sehr lose gebunden zu sein.

Die Entscheidung der Frage, ob dem Zerfall des Säurerestes in obiger Weise eine allgemeine Bindungseigenthümlichkeit der Carboxylgruppe zu Grunde liegt oder nicht, muss weiteren Versuchen besonders mit zweibasischen Säuren, die ich alsbald in Angriff zu nehmen gedenke, vorbehalten bleiben.

Wien, November 1880, Laboratorium des Prof. E. Ludwig.

492. J. Plöchl: Ueber Phenylamidoessigsäure.

(Eingegangen am 16. November; vorgelegt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Beilstein und Reinecke ¹⁾ haben schon im Jahre 1865 versucht, durch Einwirkung von Blausäure und Salzsäure auf Hydramide zu den Analogon des Alanins, den aromatischen Amidosäuren zu gelangen, ohne dass ihr Bemühen mit Erfolg gekrönt wurde. Sie erhielten z. B. aus Hydrobenzamid statt der gesuchten Amidosäure einen Körper, der wohl identisch mit dem Benzoylazotid Laurents, $C_{15}H_{12}N_2$, sein dürfte, für den sie aber die Formel $C_{23}H_{17}N_3$ aufstellten.

Erlenmeyer ²⁾ hat nun im Jahre 1877 in Gemeinschaft mit Schüffelen gezeigt, dass das Anisbydramid sich mit zwei Molekülen

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 136, 169.

²⁾ Sitzungsberichte d. Acad. d. Wissenschaften zu München und diese Berichte XI, 149.