

287. M. Kutschereff: Ueber eine neue Methode direkter Addition von Wasser (Hydratation) an die Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe.

Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 30. Juni.)

In der vorigen Mittheilung „Beobachtungen über Bromvinyl“ erwähnte ich eines Versuches, nach welchem Aldehyd bei der Einwirkung von Wasser und Bromquecksilber auf Acetylen erhalten wird, mit der Bemerkung, dass diese Reaktion eine für die Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe allgemeingültige sei. Nachdem zwar vorläufig die Versuche sich bloss auf die drei Kohlenwasserstoffe: das Acetylen, Allylen und Valerylen erstreckt hatten, so lässt sich in der That dennoch nicht mehr zweifeln, dass auch alle übrigen Kohlenwasserstoffe, wenigstens solche derselben Struktur, sich ähnlich verhalten werden. Die Reaktion geht nach dem allgemeinen Schema: $C_n H_{2n-2} + H_2O = C_n H_{2n}O$ vor sich; was die Natur der Produkte anbelangt, so entsteht nur aus dem Acetylen ein Körper von der Funktion des Aldehyds, in allen übrigen Fällen werden Ketone gebildet. Vorversuche hatten gezeigt, dass die Reaktion ausnahmslos unter dem Einfluss des Bromquecksilbers vor sich geht; bei Abwesenheit dieses Salzes ist selbst dann keine Einwirkung vorhanden, wenn das Wasser eine gewisse Menge Bromwasserstoff enthält. Das Bromquecksilber nimmt an der Reaktion Theil, ohne eine besondere Veränderung zu erfahren.

Vor der Beschreibung der einzelnen Versuche bemerke ich, dass das Acetylen und Allylen in vollkommener Reinheit angewandt wurden; die Reindarstellung geschah durch Ueberführung in die betreffenden Kupferverbindungen, Zersetzung derselben durch schwache Salzsäure und Waschen der frei gemachten Gase durch Aetzkalklösung und Wasser. Zum Versuch mit Valerylen diente mir das aus dem käuflichen Amylen erhaltene Produkt ohne vorherige Trennung von den es begleitenden Isomeren.

In einige ungefähr 1 L fassende mit Acetylen gefüllte Kolben mit ausgezogenem Halse wurde eine kleine Menge von Wasser eingegossen, in welche vorher durch Schütteln pulvrig krystallinisches Bromquecksilber vertheilt war. Nach dem Zuschmelzen wurde einer von den Kolben bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, alle anderen aber auf dem Wasserbade erwärmt und von Zeit zu Zeit sämmtlich umgeschüttelt. Nach einigen Tagen wurden alle Kolben geöffnet, wobei sich in jedem von ihnen eine bedeutende Druckverminderung und der Geruch nach Aldehyd merken liess. Flüssigkeit sammt den Krystallen von Bromquecksilber wurden im Wasserbade vorsichtig der Destillation am aufrecht stehenden Kühler unterworfen und das Destillat in einem trockenen Aether enthaltenden Kolben

gesammelt. Nach Sättigung der ätherischen Lösung mit trockenem gasförmigen Ammoniak schied sich aus derselben beim Stehen ein Niederschlag aus, dessen Analyse ich bei seinen wohl ausgesprochenen, charakteristischen Eigenschaften unterliess, da Krystallform, Geruch, sowie die Bildung eines schönen Silberspiegels in einer Lösung von salpetersaurem Silber die Substanz unzweifelhaft als Aldehydammoniak identificirte. Doch war in allen Kolben, namentlich aber in dem nicht erwärmt gewesen die Menge ausser Reaktion gebliebenen Acetylens eine beträchtliche.

Weit besser geht die Reaktion mit Allylen. Hier wird das Gas vollständig und viel schneller als im vorigen Falle absorbirt, wahrscheinlich in Folge der im Vergleich zum Acetylen grösseren Löslichkeit desselben in Wasser. Als das mit einem langen in Quecksilber tauchenden Rohre verbundene ausgezogene Ende des Kolbens abgebrochen wurde, erhob sich das Quecksilber fast momentan bis nahe zur barometrischen Höhe, und nach Abnahme des Rohres strömte die Luft mit Gewalt und Pfeifen in den Kolben. Die Probe mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung erwies vollständige Abwesenheit von Allylen. Die das Reaktionsprodukt, enthaltende, deutlich nach Aceton riechende Flüssigkeit wurde so lange destillirt, als der Rückstand noch nach Aceton roch. Nachdem ich mich überzeugt, dass das Destillat Silberlösung nicht reducirt, behandelte ich dasselbe mit einem geringen Ueberschuss von Potasche, wodurch eine Flüssigkeitsschicht abgeschieden wurde, welche nach Trocknen über geschmolzener Potasche annähernd bei 58° siedete. Mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsauren Natrium gestand sie unter grosser Wärmeentwicklung zu einem aus charakteristischen Schüppchen bestehenden, krystallinischen Magma.

0.4706 g zwischen Fliesspapier abgepresster und getrockneter Krystalle gaben 0.2053 g Na_2SO_4 , entsprechend 14.13 pCt. Natrium; die Formel $\text{C}_3\text{H}_6\text{O} + \text{NaHSO}_3$ verlangt 14.2 pCt. Natrium.

Die Ausbeute an Aceton ist beinahe die theoretische.

Das Valerylen war aus dem verkäuflichen Amylen dargestellt. Die aus letzterem ungefähr beim Siedepunkt von 30° abgeschiedene Fraktion wurde in das Bromür übergeführt und dieses zur Gewinnung von Bromamylen mit alkoholischer Kalilauge zersetzt. Das so entstandene Produkt gab beim Fraktioniren eine bei $100\text{--}120^{\circ}$ siedende Flüssigkeit, welche zur Darstellung von Valerylen diente. Das Bromamylen wurde im zugeschmolzenen Rohr mit Natriumalkoholat bei $130\text{--}140^{\circ}$ einige Stunden lang erwärmt, darauf der Röhreninhalt mit Wasser versetzt und die ausgeschiedene, leichte, flüssige Schicht nach deren Trennung fraktionirt; der bei circa 49° übergegangene Theil bildete das Valerylen. 5 g desselben wurden mit wenig Wasser und Bromquecksilber im zugeschmolzenen Rohr auf $50\text{--}60^{\circ}$ erwärmt;

einige Stunden nach Beginn der Erwärmung hatten die Krystalle des Bromquecksilbers eine bedeutend dunklere Färbung angenommen. Doch war dies nicht Folge einer Zersetzung des Salzes, sondern einfach eine oberflächliche Färbung durch die als Resultat einer secundären Reaktion aus dem Keton entstandenen Farbstoffe. Ausserdem zeigte sich anstatt der leichtflüssigen Schicht von Valerylen eine ölige Substanz, welche, alles Bromquecksilber mechanisch aufgesaugt enthaltend, am Boden der Röhre in Form einer halbflüssigen, scheinbar ziemlich homogenen, chocoladenfarbigen Masse lag. Beim Oeffnen der Röhre war ein acetonartiger Geruch deutlich wahrnehmbar. Das Produkt wurde wie im vorigen Versuch mit Wasserdämpfen abdestillirt, und bestand das Destillat aus einer wässrigen Flüssigkeit, auf deren Oberfläche einige Oeltropfen schwammen, deren Menge bedeutend zunahm, als mit Potasche gesättigt wurde. Von der wässrigen Lösung abgehoben, über geschmolzenen Potaschestücken getrocknet und fraktionirt, ging der grösste Antheil zwischen 100—102°, der kleinste bei viel höherer Temperatur über. Der erste Theil des Destillats giebt selbst bei öfterem starken Schütteln mit saurem schwefligsauren Natrium nicht gleich Krystalle, erst nach einigen Stunden geseht die Mischung zu einer krystallinischen, für das Aceton charakteristischen Masse. 0.3046 g Substanz gaben 0.1167 g Na_2SO_4 , entsprechend 12.4 pCt.; die Formel $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{ONaHSO}_3$ verlangt 12.11 pCt. Natrium. Die gefundene Differenz rührt wahrscheinlich von einem gewissen Rückhalt der Krystalle an Mutterlauge her. Der hochsiedende Antheil des Produkts giebt keine Verbindung mit saurem schwefligsauren Natrium und bildet wahrscheinlich Condensationsprodukte des Ketons, deren Entstehung offenbar in direkter Beziehung zu den Bedingungen der Reaktion, nämlich der Dauer und Temperatur der Erwärmung steht. Die Struktur des Ketons als auch die des Keton liefernden Valerylens habe ich nicht bestimmt. Vorliegender vorläufigen Mittheilung hoffe ich bald eine eingehendere Beschreibung der von mir gefundenen Reaktion folgen zu lassen. Gegenwärtig bin ich damit beschäftigt mit Krotonylen und einer Reihe anderer Kohlenwasserstoffe Versuche in dem Sinne anzustellen, um zu entscheiden:

1) welche Rolle in der beschriebenen allgemeinen Reaktion das Bromquecksilber spielt, und ob dieses Salz durch andere Haloïdsalze des Quecksilbers ersetzt werden kann;

2) welchen Einfluss die Struktur des Kohlenwasserstoffs auf die Reaktion ausübt, und

3) wie das Verhalten der ungesättigten Kohlenwasserstoffe der anderen Reihen zu Wasser und Bromquecksilber ist.

St. Petersburg, den 26. Mai 1881.. Laboratorium des forstwissenschaftlichen Instituts.