

es Trimethyläthylen ist. Um einen vollen Beweis der Constitution des erhaltenen Kohlenwasserstoffs zu liefern, haben wir mittels Amylnitrit und Salpetersäure das Nitrosat hergestellt, das einen Schmelzpunkt von $97-98^{\circ}$ besass. Die Analyse des Productes bestätigte, dass Trimethyläthylennitrosat entstanden war.

$C_5H_{10}N_2O_4$. Ber. N 17.28. Gef. N 17.33, 17.18.

Bei der Bestimmung des Molekulargewichts nach der Raoult'schen Gefriermethode im Beckmann'schen Apparat erhielten wir die Zahl 143 statt der theoretischen 162.

Es geht also unter dem Einfluss von Aluminiumoxyd schon bei verhältnissmässig niedriger Temperatur eine Contactisomerisation des *gem*-Dimethyltrimethylens zu Trimethyläthylen vor:



Die Umwandlung dieses Kohlenwasserstoffs allein unter Wärmewirkung konnte wegen Mangel an Material nicht vorgenommen werden.

7. Mai 1903.

355. W. Ipatiew und W. Leontowitsch: Pyrogenetische Contactreactionen organischer Verbindungen.

(Siebente Mittheilung.)

[Aus dem chem. Laboratorium der Michailow'schen Artillerie-Akademie.]

(Eingegangen am 27. Mai 1903.)

Contactmetamerisationen.

Contactumwandlungen die unter der Mitwirkung von verschiedenen Contactagentien stattfinden, möchte ich als Contactisomerisationen bezeichnen, wenn sich hierbei die chemische Function der vorhandenen Stoffe nicht verändert; dagegen möchte ich für die diejenigen Contactumwandlungen, bei denen sich die chemischen Functionen verändern, die Bezeichnung Contactmetamerisationen in Vorschlag bringen.

Eine derartige Contactmetamerisation ist der Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

Die Zersetzung der α -Oxyde beginnt beim Durchleiten durch ein Glasrohr erst bei 500° , wobei dieselben zum Theil in Aldehyde und Ketone umgewandelt werden. Wenn man aber organische Oxyde durch ein Rohr leitet, in welchem sich als Contactagens Aluminiumoxyd befindet, so erleiden sie schon bei $200-300^{\circ}$ eine Metamerisation in Aldehyde und Ketone.

Die α -Oxyde wurden aus Glykolchlorhydrinen hergestellt, welche Letztere man durch Chlorwasserstoffanlagerung an Aethylenkohlenwasserstoffe gewann, die ihrerseits durch Contactzersetzung der Alkohole in Gegenwart von Aluminiumoxyd erhalten wurden. Man erwärmte die α -Oxyde vorsichtig in einem Kolben, und ihre Dämpfe gingen durch ein kleines Glasrohr, das mit geglühtem Aluminiumoxyd gefüllt war und in einem gewöhnlichem Trockenkasten erwärmt wurde.

Aethylenoxyd wurde aus dem Chlorhydrin des Monoacetyl-glykols durch Erwärmen desselben mit Aetzkali hergestellt. 10 g dieses Aethylenoxyds wurde dann in 1 Stunde und 15 Minuten bei 200° durch ein Rohr mit Aluminiumoxyd geleitet. Die in der Vorlage angesammelte Flüssigkeit (6 g) hatte einen Siedepunkt von 20 — 30° und reducirte eine ammoniakalische Lösung von Silberoxyd augenblicklich. Nach der Verdünnung derselben mit dem gleichen Volumen Aether schied sich beim Durchleiten von Ammoniak eine grosse Menge von Aldehydammoniak krystallinisch mit dem Schmelzpunkt 76 — 78° aus. Das Aethylenoxyd erleidet demnach unter dem Einfluss von Aluminiumoxyd eine Contactmetamerisation in Acetaldehyd

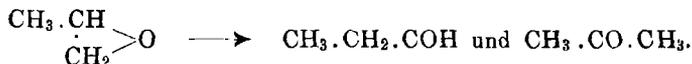


11 g Propylenoxyd (Sdp. 34 — 35°) wurden in 2 Stunden bei 250 — 260° über geglühtes Aluminiumoxyd geleitet.

In der Vorlage sammelten sich 9 g einer Flüssigkeit, die bei der Destillation grösstentheils bei 50 — 75° siedete, während bis 140° nur noch sehr wenig überging; gleichzeitig wurden noch sehr kleine Mengen von Condensationsproducten erhalten. Die Fraction 50 — 75° ergab mit dem Reagens von Tollens einen Spiegel; der Ausfall der Jodoformreaction wies auf eine unbedeutende Menge Aceton hin. Diese Fraction wurde mit Silberoxyd in einem Kolben mit Rückflusskühler bearbeitet. Nach mehrtägigem Stehen wurde der Inhalt mit Wasserdampf destillirt, wobei unbedeutende Mengen Aceton übergingen. Die von dem Silberoxyd abfiltrirte Lösung liess man auskrystallisiren. Das ausgefallene Silbersalz (ca. 4 g) erwies sich als ein Salz der Propionsäure.

$\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2\text{Ag}$. Ber. Ag 59.63. Gef. Ag 59.88.

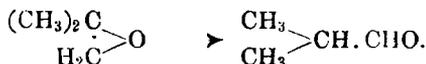
Folglich erleidet das Propylenoxyd in Gegenwart von Aluminiumoxyd eine Contactmetamerisation hauptsächlich zu Propionaldehyd und zum geringeren Theil zu Aceton.



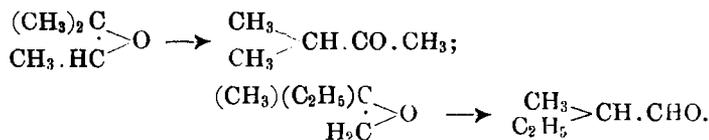
18 g Isobutylenoxyd (Sdp. 50—51.5°) wurden während eines Versuches bei 400° durch ein grosses Glasrohr, das mit Aluminiumoxyd gefüllt war und in dem Gasofen neuer Construction erhitzt wurde, durchgeleitet. Ein anderes Mal passirte das Isobutylenoxyd ein Röhrchen mit Aluminiumoxyd, das in einem kleinen Trockenkasten bis auf 210° erhitzt wurde. Das Resultat war in beiden Fällen das Gleiche. Die sich in der Vorlage ansammelnde Flüssigkeit siedete bei 60—70°. Beim Hinzufügen von Natriumbisulfit wurden Krystalle erhalten, welche, mittels Soda zerlegt, Isobutyraldehyd ergaben. Durch Oxydation des Letzteren mit Silberoxyd bildete sich das Silbersalz der Isobuttersäure.

$C_4H_7O_2Ag$. Ber. Ag 55.38. Gef. Ag 55.00, 55.35.

Folglich erleidet das Isobutylenoxyd unter dem Einfluss von Aluminiumoxyd eine Contactmetamerisation zu Isobuttersäurealdehyd:



Trimethyläthylenoxyd (10 g), das eine unbedeutende Beimengung von *gem*-Methyläthyläthylenoxyd enthielt und einen Siedepunkt von 73—76° besass, wurde bei 250—260° innerhalb 2 Stunden 30 Minuten durch ein Rohr mit Aluminiumoxyd geleitet. In der Vorlage sammelten sich 8.5 g einer Flüssigkeit an, die bei 73—90° überging. Davon wurde eine Fraction von 90—98° abgesondert; dieselbe ergab mit Natriumbisulfit nach einiger Zeit Krystalle und reducirte Silber aus der Ammoniaklösung von Silberoxyd. Das Trimethyläthylenoxyd erlitt also unter dem Einfluss von Aluminiumoxyd eine Contactmetamerisation zu Methylisopropylketon; während das *gem*-Methyläthyläthylenoxyd, welches in kleinen Mengen im ursprünglichen Oxyd vorhanden war, in *gem*-Methyläthylacetaldehyd überging.



Wenn man Oxyde durch ein Glasrohr ohne Aluminiumoxyd leitet, so wird bei 300° keine Umwandlung in Aldehyde oder Ketone bewirkt. Diese Umwandlung beginnt erst bei 500°; aber bei dieser Temperatur fängt die Zersetzung der Reactionsproducte noch nicht an, und darum ist keine Gasentwicklung zu bemerken. Bei 600° findet eine energische Umwandlung der Oxyde in Aldehyde und Ketone statt; bei dieser Temperatur jedoch erfolgt gleichzeitig eine

starke Zersetzung der sich bildenden Producte der Metamerisation, und als Folge davon ist eine starke Gasentwicklung bemerkbar.

Zersetzungsversuche in einer Glasröhre ohne Contactagentien wurden nur mit Amylenoxyd vorgenommen. 23 g Amylenoxyd leitete man bei 500° innerhalb 2 Stunden 15 Minuten durch ein Glasrohr. Es erfolgte eine unbedeutende Gasentwicklung. In der Vorlage befand sich eine Flüssigkeit mit dem Siedepunkt 86—98°. Ein Versuch mit dem Reagens von Tollens zeigte das Vorhandensein einer unbedeutenden Menge Aldehyd an. Eine Probe mit Natriumbisulfit ergab Krystalle nach Verlauf eines Tages. Folglich beginnt schon bei 500° die Umwandlung des Amylenoxyds in Aldehyd und Keton.

22 g Amylenoxyd wurden bei 600° in 50 Minuten durch ein Glasrohr geleitet. Es wurden 6 L Gas von folgender Zusammensetzung erhalten:

C_nH_{2n} 32.3, CO_2 0.6, CO 20.6, C_nH_{2n+2} und H_2 37.5 pCt.

In der Vorlage hatten sich 10 g einer Flüssigkeit angesammelt, welche bei 50—100° überging. Vorgenommene Proben wiesen auf das Vorhandensein von Methylisopropylketon und Methyläthylacetaldehyd hin. Ein Theil der Fraction, etwa 3 g, wurde mit feuchtem Silberoxyd bearbeitet und das erhaltene Silbersalz analysirt.

$C_5H_{11}O_2$ Ag. Ber. Ag 51.65. Gef. Ag 51.80.

In der Literatur war die Metamerisation der Oxyde zu Aldehyden und Ketonen bisher nur unter dem Einfluss von Zinkchlorid bekannt; diese wurde zum ersten Mal von Kaschirsky¹⁾ bemerkt und später von K. A. Krasussky²⁾ genau erforscht. Derselbe wies auf die Umwandlung der Oxyde in Aldehyd und Keton auch unter dem Einfluss von Bleichlorid hin. Zinkchlorid und Bleichlorid verhalten sich bei diesen Metamerisationen dem Aluminiumchlorid gleich und spielen ebenfalls die Rolle von Contactagentien.

8. Mai 1903.

¹⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 13, 76.

²⁾ *ibid.* 34, 543 [1902].