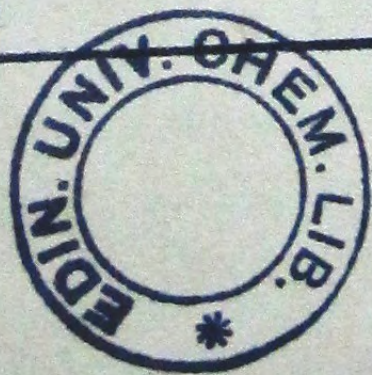
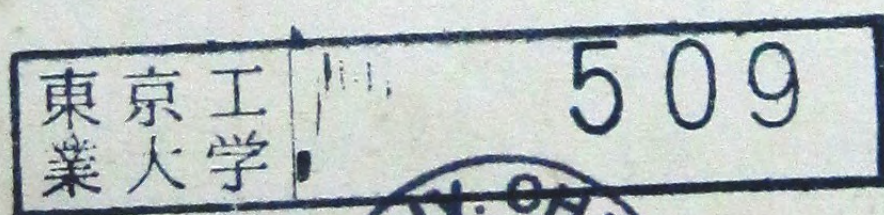


BERICHTE
DER
DEUTSCHEN
CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

(REDACTEUR: H. WICHELHAUS.)

VIERZEHNTER JAHRGANG.

大正拾四年貳月廿六日購入



BERLIN

EIGENTHUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

COMMISSIONSVERLAG VON R. FRIEDLÄNDER & SOHN

N.W. CARLSTRASSE 11

1881.

287. M. Kutscheroff: 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 gasförmigen Ammoniak-Niederschlag aus, charakteristischen sowie die Bildung salpetersaurem Silber identificirte. Doeb nicht erwärmt ge Acetylen eine bet

Weit besser g vollständig und vi scheinlich in Folge keit desselben in tauchenden Rohre brochen wurde, e zur barometrische die Luft mit Ge ammoniakalischer heit von Allylen nach Aceton riech Rückstand noch dass das Destilla mit einem gering keitsschicht abge schmolzener Potas trirten Lösung v grosser Wärmeen chen bestehender

0.4706 g z

Krystalle gaben die Formel C_3H_4

Die Ausbeu

Das Valery

Die aus letztere Fraktion wurde v von Bromamylen standene Produkt Flüssigkeit, welc amylen wurde i 130—140° einige Wasser versetzt deren Trennung bildete das Valer Bromquecksilber

Berichte d. D. chem

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 gewesenen 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 $100-120^{\circ}$ siedende Flüssigkeit, welche zur Darstellung von Valerylen diente. Das Bromamylen wurde im zugeschmolzenen Rohr mit Natriumalkoholat bei $130-140^{\circ}$ 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 $50-60^{\circ}$ erwärmt;

aus der Lösung in kleinen Nadeln abgeschieden wurde. Von einem geringen Ueberschuss an Kaliumcarbonat liess es sich daher nicht mittelst Weingeist befreien und die zur Disposition stehende Menge des Salzes war zu gering, um andere Reinigungsversuche mit Aussicht auf Erfolg vornehmen zu können. Eine Bestimmung des Schwefels in diesem bei 150° getrockneten Salz lieferte statt der berechneten 19.5 pCt. nur 17.8 pCt. Schwefel, jedoch beweist diese Zahl zusammen mit den bei der Analyse des Baryumsalzes gefundenen, dass 4 Atome Schwefel im Molekül der Säure enthalten sind.

Es wurde noch das Natriumsalz dargestellt, welches vollkommen dem Kaliumsalz gleicht. — Ein saures Baryumsalz bildete sich nicht, als die zur Hälfte mit kohlen-saurem Baryum neutralisirte Lösung der freien Säure abgedampft wurde, es schieden sich nur Krystalle des neutralen Salzes ab. — In der neutralisirten Lösung der Säure bringt neutrales essigsaures Blei keinen, basisch-essigsaures Blei einen weissen, in Salpetersäure leicht löslichen Niederschlag hervor. — Silberlösung wird von der Lösung eines neutralen Salzes der Säure sogleich reducirt.

Die aus dem Baryumsalz mit Schwefelsäure oder aus dem Bleisalz mit Schwefelwasserstoff abgeschiedene Tetrasulfosäure blieb beim Verdunsten ihrer Lösung als brauner Syrup zurück, aus dem sich beim Stehen über Schwefelsäure zuweilen mikroskopische Krystalle abschieden.

Bei Einwirkung von Phosphorchlorid auf das trockne Kaliumsalz wurde eine braune, harzige, in Wasser, Weingeist, Aether, Benzol und Eisessig unlösliche Substanz erhalten. Sowohl Brom als auch salpetrige Säure reagiren auf die wässrige Lösung der Säure, ohne aber leicht zu reinigende, gut charakterisirte Verbindungen zu bilden.

Zwei Hydrazotetrasulfobenzolsäuren sind schon von v. Reiche¹⁾ aus zwei Nitrodisulfobenzolsäuren dargestellt und an ihnen wurde auch beobachtet, dass ihre Verbindungen meistens leicht löslich sind, nicht gut krystallisiren und sich schwer reinigen lassen. Dasselbe zeigte sich vielleicht noch in erhöhtem Grade an vorliegender Säure, und da ihre Darstellung ausserdem sehr zeitraubend und kostbar war, wurde die Untersuchung aufgegeben.

Greifswald, den 29. Juni 1881.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 203, 64.

Bei der Salpetersäure ein krystallini Wasser in ein Glieder der O Theil, der H stehend, zerle schwer löslich jetzt oxydirte der quantita stattfänden u zwischen den zum Beispiel dation relativ konnten, als sprechend di Fetten bei W Es war dahe das Verhältn misch der be lich war. W wenn wir d der beiden Wenn wir n tative Trenn ist es uns de nung der be und Material punkte zu se nisses der ge

Zur Rei sächlich zwe eingeführte, Säuregemisch angegebene, moniak gelö Methoden er zugweise zu Reingewinnu