

62,556.

Ueber die Constitution
der
OLENE
insbesondere des Diamylens.

—Dorpat, 1870—

Eine

der Hochverordneten physiko - mathematischen Facultät
der Kaiserlichen Universität Dorpat

behufs Erlangung

des Grades eines Doctors der Chemie

eingereichte Abhandlung

von

W. v. Schneider,

Mag. chem. u. Dr. phil.,

Mitglied der Kaiserl. mineralogischen Gesellschaft zu St. Petersburg.



DORPAT, 1870.

Druck von Heinrich Laakmann.

Seinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. E. Erlenmeyer

Der Druck dieser Abhandlung gestattet, auf Verfügung d. phys.-math. Facultät.

Dorpat, den 15. Septbr. 1870.

(Nr. 83.)

Dr. Helmling,
d. Z. Decan der phys.-math. Facultät.

widmet diese Schrift

im Gefühle tiefster Verehrung und Dankbarkeit

der Verfasser.

Hochverehrter Herr Professor!

Es hat sich an den Hochschulen die sehr schöne Sitte eingebürgert, den Namen des Lehrers, unter dessen Leitung wissenschaftliche Untersuchungen ausgeführt wurden, bei Veröffentlichung derselben, an die Spitze der Abhandlung zu stellen.

Wenn auch ich mir die Freiheit nehme, meine Arbeit mit Ihrem Namen zu zieren, so geschieht es nicht allein, um dieser Sitte mich anzuschliessen, sondern hauptsächlich, um durch diesen Schritt öffentlich auszusprechen, dass ich Ihrem unermüdlichen Beistande und Ihrer thätigen Hülfe vor Allem die gewonnenen Resultate verdanke.

Gestatten Sie mir zugleich, bei dieser Gelegenheit Ihnen meinen Dank auszudrücken für alle die Anregung, die sie mir, wie allen Ihren Schülern, durch vielfachen wissenschaftlichen und persönlichen Verkehr haben angedeihen lassen.

Es lag in meinem Interesse und entsprach meinen Verpflichtungen, mich nicht nur mit den modernen Lehren der organischen

Chemie während meines Aufenthaltes im Auslande bekannt zu machen, sondern ebenso sehr den pädagogischen Theil des chemischen Unterrichts kennen zu lernen. Das Erste ist mir bei Gelegenheit der unter Ihrer Leitung ausgeführten wissenschaftlichen Untersuchungen gelungen, den anderen Zweck habe ich durch genaue Bekanntschaft Ihrer ausgezeichneten Lehrthätigkeit und durch die von Ihnen veranstalteten Uebungen im chemischen Unterricht erreicht.

Mit dem lebhaften Wunsche, dass es Ihnen noch recht lange beschieden sein möge, Ihre segensreiche, wissenschaftliche und pädagogische Thätigkeit fortzusetzen, verbleibe ich

Ihr

dankbarer Schüler

W. v. Schneider.

St. Petersburg, den 15|27. August 1870.

Guthrie¹⁾ hat meines Wissens zuerst den Namen Olefine zur Bezeichnung der Kohlenwasserstoffe $C_n H_{2n}$ gebraucht. Ich nenne dieselben Olene. Die bis jetzt bekannten Olene lassen sich wesentlich in zwei Classen trennen. Die erste Classe umfasst alle diejenigen, welche aus Verbindungen von der Zusammensetzung $C_n H_{2n+1} R$ ²⁾ durch Ausscheidung von HR gebildet werden können. Ich nenne sie Monoolene. In die zweite Classe lassen sich diejenigen Kohlenwasserstoffe $C_n H_{2n}$ einreihen, welche durch Polymerisirung von Gliedern der ersten Classe entstanden sind. Ich nenne sie Polyolene.

Die gegenwärtige Abhandlung beschäftigt sich mit dem Studium der Constitution eines Polyolens, dessen Molecül durch Vereinigung von 2 Molecülen eines Monoolens entstanden ist. Es wird daher wohl als gerechtfertigt erscheinen, wenn ich mich zunächst mit der Frage beschäftige, wie das entsprechende Monoolen constituirt ist. Da die Ansichten der Chemiker über die Monoolene im Allgemeinen noch nicht in Uebereinstimmung gebracht sind, so

1) Chem. Soc. Qu. J. XIII, p. 129 (1861), und Annal. d. Chem. u. Ph. CXIX, p. 88 Anm. (1861).

2) Unter R verstehe ich ein einatomiges Radical.

möchte es sich empfehlen, die verschiedenen Ansichten nebeneinander zu stellen und die Thatsachen, welche zu deren Stütze dienen, bezüglich ihrer Beweiskraft mit einander zu vergleichen.

Von den bis jetzt bekannten ist das einfachst zusammengesetzte Monoolen, das Aethylen.

Wenn wir in der allgemeinen Formel $C_n H_{2n}$ zunächst $n = 1$ setzen, so resultirt freilich die Verbindung CH_2 , das Methylen, welche das erste Glied der Reihe der Monoolene bilden würde. Dieses konnte aber trotzdem, dass sich mehrere Chemiker auf verschiedenem Wege bemüht haben es darzustellen, bis jetzt nicht gewonnen werden.

Meines Wissens hat es zuerst Perrot ¹⁾ versucht das Methylen darzustellen, indem er voraussetzte, dass $CH_3 Cl$ in höherer Temperatur in CH_2 und HCl zerfalle. Er bekam neben Sumpfgas und Kohlenoxyd hauptsächlich Aethylen. Er spricht desshalb die Ansicht aus, dass das Methylen im freien Zustande nicht existiren könne, dass vielmehr im Entstehungsmomente 2 Molecüle desselben sich zu 1 Molecul Aethylen vereinigen ²⁾.

Zu ähnlichen Resultaten gelangte Butlerow ³⁾, als er es versuchte, dem von ihm entdeckten Methylenjodür ⁴⁾ die 2 Atome Jod durch Alkalimetalle zu entziehen. Später liess Butlerow ⁵⁾ auf Methylenjodür Quecksilber, Kupfer,

1) Perrot. Ann. ch. et phys. (3) XLIX, pag. 94. Ann. d. Ch. u. Ph. CI, pag. 375 (1857).

2) Genan genommen könnte man nach dieser Bildungsweise des Aethylen dieses selbst schon als ein Polyolen ansehen. Da aber dieses aus Verbindungen $C_2 H_5 R$ unter Abscheidung von HR gebildet werden kann, so rechnen wir es zu den Monoolenen.

3) Butlerow. Ann. d. Ch. u. Ph. CXI, pag. 242. 1859.

4) Ibid. CVII, pag. 110. 1858.

5) Butlerow. Zeitschrift f. Ch. IV, pag. 465. 1861.

Quecksilber und Chlorwasserstoffsäure, Kupfer und Wasser einwirken, allein auch diese Versuche ergaben höhere Producte der Reihe $C_n H_{2n}$.

Olewinsky ¹⁾ erhielt beim Behandeln von Methylalkohol mit Phosphorsäureanhydrid wesentlich Propylen.

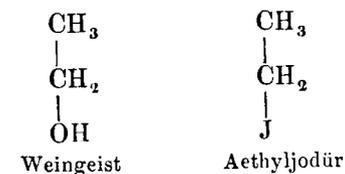
Wenn man sich von der Constitution des trotz dieser negativen Resultate möglicherweise existenzfähigen Methylen eine Vorstellung machen will, so kann dasselbe nur dem Kohlenoxyd entsprechend constituirt sein:



Nach den bisher gemachten Erfahrungen müssen wir sagen, dass sich zwei Kohlenstoffatome nicht mit einander vereinigen lassen, wenn je zwei ihrer Affinitäten durch ein Sauerstoffatom gesättigt sind, dass dagegen die Vereinigung derselben sehr leicht von Statten geht, wenn statt des Sauerstoffatoms etwa zwei Wasserstoffatome vorhanden sind.

Das Olen $C_2 H_4$, das Aethylen, tritt als Zersetzungsproduct sehr vieler kohlenstoffhaltigen Verbindungen, wenn dieselben hohen Temperaturen ausgesetzt werden, auf. Die einfachste Bildungsweise ist die aus Weingeist, wenn derselbe mit wasserentziehenden Substanzen behandelt wird, oder aus Aethyljodür, bei der Behandlung mit weingeistigem Kali.

Bei der Betrachtung der Constitution des Weingeistes und des Aethyljodürs



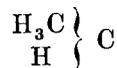
2) Mittheilung von Erlenmeyer. Zeitschrift f. Chem. 1862. p. 519.

könnte man sich denken, dass bei der Bildung des Aethylens im ersten Fall Hydroxyl, im zweiten Fall Jod mit einem Atom Wasserstoff von dem Kohlenstoffatom wegtreten, mit welchem die beiden genannten Radicale verbunden sind, demnach die Constitution des Aethylens durch die Formel

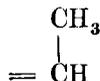


ausgedrückt wird.

Diese Ansicht hat Kolbe ¹⁾ zuerst ausgesprochen und er vertritt dieselbe noch heute, wie in seinem Vortrag über die chemische Constitution der Kohlenwasserstoffe S. 28 zu lesen ist. Er denkt sich in dem Aethylen zweiwerthigen Kohlenstoff als Grundradical und erklärt das Aethylen für Methylen, in welchem ein Atom Wasserstoff durch Methyl vertreten ist:



Lothar Meyer ²⁾ ist der Ansicht, dass das freie Aethylen die Constitution besitze, welche durch die Formel



ausgedrückt ist. Er spricht sich dahin aus, dass in Körpern, welche so leicht wie Aethylen und seine Homologen, Verbindungen eingehen, eine mehrfache Vereinigung der Kohlenstoffatome, welche sehr leicht durch die Verwandtschaft irgend eines anderen Elementes z. B. des Chlors,

gelöst werden könne, seine grossen Schwierigkeiten habe. Nach ihm scheint sich in diesen Fällen die Annahme ungesättigter Affinitäten dem Verhalten der Stoffe viel besser anzupassen. Sie hat wie Lothar Meyer meint in sich durchaus keine philosophische Schwierigkeit: „dass einmal unter besonderen Umständen eine oder mehrere Affinitäten ungesättigt bleiben, kann nicht auffallen; viel eher würde es wunderbar sein, wenn solche ungesättigte Affinitäten nicht vorkämen.“ Diese Annahme ist nach L. M. ausserdem nothwendig zur Erklärung der Isomerie der zwei verschiedenen Verbindungen $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$, von denen die eine Regnault ¹⁾ aus Elayl, die andere Harnitz-Harnitzky ²⁾ aus Phosgen und Aldehyd erhielt.

Wir wissen gegenwärtig nach Veröffentlichung der Versuche von Kekulé und Th. Zinke ³⁾, dass die von Harnitz-Harnitzky beschriebene Verbindung gar nicht existirt, dieser von L. M. angeführte Fall zwingt uns also nicht im Geringsten ungesättigte Affinitäten anzunehmen.

Erlenmeyer hat gestützt auf die oben angeführten Resultate, welche Perrot einerseits und Butlerow anderseits bei ihren Versuchen der Darstellung von Methylen gewonnen hatten, schon in der Zeitschrift für Chemie 1862 S. 28, das Aethylen für eine Verbindung von der Constitution



erklärt.

1) Kolbe, Vortrag über die Constitution der Kohlenwasserstoffe. Braunschweig 1869, pag. 28.

2) Lothar Meyer. Ann. d. Ch. u. Ph. CXXXIX, pag. 285. (1866).

1) Regnault. Ann. ch. et phys., LVIII, pag. 308, (1835).

2) Harnitz-Harnitzky. Comptes rendus 1859. XLVIII, pag. 649.

3) Kekulé und Th. Zinke. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin. Heft 3, pag. 129. 1870.

Dass diese Annahme nicht allgemein als richtig, ja nicht einmal als wahrscheinlich angenommen worden ist, geht aus verschiedenen Publicationen, die in den folgenden Jahren gemacht wurden, deutlich genug hervor. Erlenmeyer hat desshalb im Jahre 1866 in den Verhandlungen des naturhistorischen Vereins zu Heidelberg seine Ansichten durch Mittheilung von Versuchen, die in seinem Laboratorium von Dr. B. Tollens und von ihm selbst ausgeführt wurden, zu stützen gesucht.

Es ist eine unbestrittene Thatsache, dass von der Zusammensetzung $C_2H_4Cl_2$, $C_2H_4Br_2$, C_2H_4O je zwei Verbindungen existiren, die nicht identisch, sondern isomer sind. Als Ursache der Isomerie von Aethyliden und Aethylenchlorür einerseits und Aethylidenoxyd und Aethylenoxyd andererseits haben bisher die meisten Chemiker, wie schon die Namen der Verbindungen andeuten, das Vorhandensein von zwei isomeren Radicalen von der Zusammensetzung C_2H_4 angenommen. Wanklyn und Thann ¹⁾ gelang es aus der Verbindung des Aethylens mit Jod und der mit Chlor das erstere mit Hülfe von Natrium wieder abzuschneiden. Das so erhaltene Aethylen hatte alle Eigenschaften des schon sehr früh bekannten oelbildenden Gases. Von dem Aethylidenchlorür war durch Regnault ²⁾ bekannt, dass es über Kalium destillirt werden kann, ohne im Gerinngsten angegriffen zu werden. Tollens ³⁾ brachte unter

1) Wanklyn u. Thann. Ann. d. Ch. u. Ph. CXII, pag. 201 (1859).

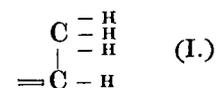
2) Regnault. Ann. d. Ch. u. Ph. XXXIII, pag. 316 (1840), („*éther hydrochlorique monochloruré*“ R.) aus Ann. ch. et phys. LXXI, pag. 360 (1839). „*La liqueur provenant de l'action du chlore sur l'éther hydrochlorique chauffée avec le potassium distille sans subir d'altération, et le potassium conserve son brillant métallique.*“

3) Tollens. Ann. d. Ch. u. Ph. CXXXVII, pag. 311 (1866).

günstigeren Bedingungen (Erhitzen auf 180° — 200° im zugeschmolzenen Glasrohr) Natrium mit Aethylidenchlorür zusammen. Er war der Ansicht mancher Chemiker, dass die Kohlenwasserstoffe C_2H_4 mit derselben Bindungsweise der freien Affinitätsäquivalente ihrer Bestandtheile austreten, wie sie in den Verbindungen vorhanden ist, d. h., dass die Kohlenwasserstoffe in freien Zustand an denselben Stellen, wo sie z. B. in den Chlorüren mit Chlor in Verbindung stehen, ungesättigte, freie Affinitätsäquivalente besitzen. Er erwartete desshalb aus dem Aethylidenchlorür einen von dem Aethylen verschiedenen Kohlenwasserstoff C_2H_4 zu erhalten.

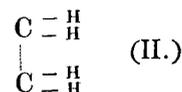
Erlenmeyer war der entgegengesetzten Meinung und erwartete als Tollens diese Versuche in seinem Laboratorium ausführte, aus dem Aethylidenchlorür denselben Kohlenwasserstoff wie aus dem Aethylenchlorür d. h. Aethylen. In der oben erwähnten Abhandlung entwickelt Erlenmeyer die Gesichtspunkte von denen er bei dieser Voraussetzung ausging. Dieselben sind auch noch gegenwärtig mit die Hauptstützpunkte für die Constitution und zwar für die doppelte Bindung der beiden Kohlenstoffatome im Aethylen.

Da Erlenmeyer es für unmöglich hält, dass in irgend welchen Kohlenstoffverbindungen Atome Kohlenstoff vorkommen, welche eine unpaare Anzahl freier Affinitätsäquivalente besitzen, so kann nach ihm, wenn in dem freien Kohlenwasserstoff C_2H_4 zwei freie Affinitätsäquivalente angenommen werden, derselbe nur durch die folgende Formel ausgedrückt werden:



denn die einzige Kohlenstoffverbindung, in welcher wir heute gezwungen sind, freie Affinitätsäquivalente anzunehmen, ist das Kohlenoxyd (nach Erlenmeyer) und dieses enthält deren zwei an einem Atom Kohlenstoff.

Ist dagegen das freie Aethylen ein gesättigter Kohlenwasserstoff, so ist nach Erlenmeyer für denselben nur die einzige relative Constitution möglich, welche durch folgende Formel ausgedrückt wird:



Das Experiment, welches von Tollens angestellt wurde, hat gelehrt, dass durch Natrium aus Aethylidenchlorür dasselbe C_2H_4 frei gemacht wird, wie aus Aethylenchlorür, d. h. aus beiden Chlorüren wird Aethylen ausgeschieden. Kommt nun diesem Aethylen die mit I. oder II. bezeichnete Constitution zu? Ist das im freien Zustande bestehende Aethylen eine vollständig oder partiell gesättigte Verbindung? Erlenmeyer entscheidet diese Frage durch nachfolgende Betrachtung:

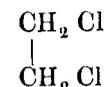
Aus den Versuchen von Regnault ¹⁾ und Tollens ist bekannt, dass vom Kalium und Natrium das Aethylidenchlorür weit schwieriger zersetzt wird als das Aethylenchlorür, während man bei der Annahme



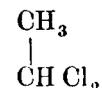
für die Zusammensetzung des Aethylens erwarten sollte,

1) Ann. ch. et phys. LXVI, pag. 360 (1839): „Quand on chauffe du potassium dans de la liqueur de Hollandais, il se dégage un mélange de gaz hydrogène et de gaz chlorure d'aldéhyde, et le potassium se change en chlorure.“

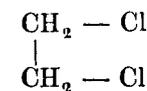
dass es umgekehrt sein müsste. Fragt man sich, wie es kommt, dass das Natrium schwerer auf Aethylidenchlorür wirkt, so könnte man sagen, weil in beiden Fällen eine gesättigte Verbindung gebildet werden muss und weil diese aus dem Aethylenchlorür auf eine einfachere Weise gebildet werden kann, wie aus dem Aethylidenchlorür. In dem Ersteren



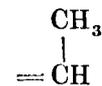
brauchen nur die beiden Chloratome weggenommen zu werden, um eine Verbindung der frei gewordenen Kohlenstoffaffinitäten zu ermöglichen. In dem zweiten Falle



müssen nicht nur die beiden Chloratome entfernt werden, sondern es muss auch noch ein Atom H von dem einen Kohlenstoff zu dem anderen übertreten, es muss also in dem letzteren Falle unstreitig mehr Arbeit geleistet werden, als in dem ersten. Es ist demnach sehr wahrscheinlich, dass das Aethylen eine gesättigte Verbindung ist, denn wollte man sagen, es könne umgekehrt aus dem



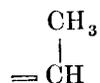
durch einen analogen Process



gebildet werden, so müsste beim Aethylenchlorür eine grössere Arbeit geleistet werden, dem das Experiment widerspricht.

Ferner hat Erlenmeyer Versuche angestellt, die dazu

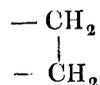
dienen sollten, zu ermitteln, ob das Aethylen nicht die Zusammensetzung



besitze.

Er dachte sich nämlich, dass, wenn das Aethylen nach der oben angegebenen Formel zusammengesetzt sei, es sich wie Ammoniak verhalten müsste. Es müsste, wie dieses, sich mit Methyl und Jod verbinden. Er hat Methyljodür unter allen nur denkbaren und herstellbaren Bedingungen mit Aethylen zusammengebracht, aber in keinem Falle eine derartige Verbindung bewirken können.

Aus allem Erwähnten schliesst Erlenmeyer, dass die Radicale Aethylen und Aethyliden in ihren Verbindungen verschieden sind, dass das Radical Aethylen in seinen Verbindungen die Constitution



besitzt, dagegen das Radical Aethyliden der Constitution



entspricht, dass ein Kohlenwasserstoff von der Constitution



nicht im freien Zustande existenzfähig sei und dass das freie Aethylen eine gesättigte Verbindung ist von der Constitution



Butlerow und Ossokin ¹⁾ kommen bei Gelegenheit ihrer Untersuchungen über die Constitution des Aethylens zum Schluss, dass dem Aethylen die Formel



zukomme, wengleich die von ihnen ausgeführten Versuche die Constitution



als möglich erscheinen lassen. Nach verschiedenen Erwägungen nehmen sie jedoch an, dass, während das



ursprünglich vorhanden sei, es während den von ihnen beschriebenen Verwandlungen in



übergehe.

Die Annahme, dass die Aethylengruppirung eine Umsetzung zu der Aethylidengruppirung erleide, erscheint ihnen um so wahrscheinlicher, als die Versuche von Carius die leichte Umwandlung dieser Gruppierungen in einander schon dargethan haben.

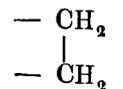
Aus dieser Arbeit ist jedoch noch nicht zu ersehen, ob Butlerow und Ossokin das Aethylen im freien Zustande als gesättigte, oder ungesättigte Verbindung betrachten, die von ihnen angegebene Formel



kann einmal als



oder auch als



betrachtet werden.

1) Butlerow u. Ossokin. Ann. Ch. u. Ph. CXLV, p. 267 (1868).

In neuester Zeit hat Butlerow ¹⁾, wie es in dem Berichte über die Sitzung der russischen chemischen Gesellschaft vom 7/19 Mai d. J. heisst, eine Abhandlung über die ungesättigten Kohlenwasserstoffe eingereicht. In diesem Berichte lesen wir: „Die Ansicht der meisten Chemiker theilend, dass eigentlich freie Affinitäten des Kohlenstoffs nicht existiren, sondern, dass in den ungesättigten Kohlenstoffverbindungen eine Bindung je zweier oder je dreier Affinitäten stattfindet, hat Butlerow unternommen diese Ansichten durch Facta zu begründen.“

Wir können demnach annehmen, dass auch Butlerow gegenwärtig das Aethylen als gesättigte Verbindung



betrachtet.

Was nun das Propylen anbetrifft, so hat Erlenmeyer²⁾ die einfachste Bildungsweise desselben bei Einwirkung von weingeistigem Kali auf Pseudopropyljodür aufgefunden. Sowohl diese Bildungsweise als auch die weiter von ihm beobachtete bei der Einwirkung von Jodwasserstoff auf Aethyljodür führten ihn zu der Annahme, dass das so gebildete Propylen nichts anderes sei als methylirtes Aethylen, er drückte dessen Constitution durch folgende Formel aus:



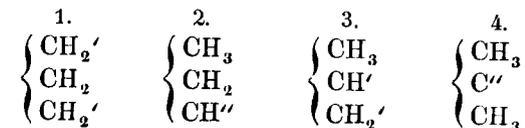
Dass auch diese Annahme sich nicht allgemeiner Zustim-

1) Butlerow. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin, 1870. Heft 11, pag. 622.

2) Erlenmeyer. Zeitschrift für Chemie. 1864, pag. 647. — Ann. d. Ch. und Ph. CXXXIX, pag. 226. (1866).

mung zu erfreuen hatte, beweist eine Abhandlung von Butlerow ¹⁾, welche zwei Jahre später erschien. Es heisst in derselben:

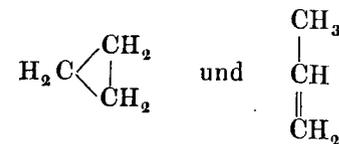
„Für die Formel von Propylen C₃H₆ sind vier Fälle chemischer Structur denkbar:



Das sind vier Formeln für Propylen, welche je zwei offene Affinitäten besitzen. Die erste und dritte Form muss von vorne herein als höchst unwahrscheinlich verworfen werden, da wir bis jetzt noch niemals eine Verbindung beobachtet haben in welcher Kohlenstoffatome mit einer unpaaren Anzahl offener Affinitäten vorkämen. Die zweite Formel ist nach Butlerow's eigener Ansicht zu verwerfen, weil sie voraussetzt, dass das Propylen bei Zufuhr der Wasserbestandtheile normalen Propylalkohol lieferte, was nicht der Fall ist.

Ebenso ist nach den von Butlerow angestellten Betrachtungen die Formel 4 für das Propylen nicht wahrscheinlich.

Aus der ersten und dritten Form lassen sich aber gesättigte Verbindungen construiren:

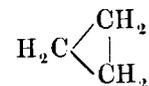


Die letzte Formel ist die, welche der Erlenmeyerschen Annahme entspricht. Wenn dieselbe richtig ist, was

1) Butlerow. Ann. d. Chem. u. Ph. CXLV. p. 271. (1868).

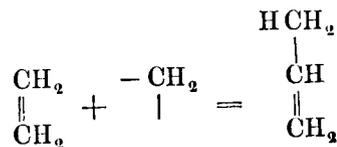
auch Butlerow in neuester Zeit anzunehmen scheint, so ist damit zugleich festgestellt, dass die Constitution des Propylens aus Amylalkohol durch dieselbe Formel ausgedrückt werden muss, da Butlerow ¹⁾ die Identität desselben mit dem Propylen aus Allyljodür nachgewiesen hat.

Wie es sich mit dem Propylen verhält, das Olewinsky aus Methylalkohol und vielleicht Butlerow aus dem Methylenjodür erhalten hat, ist heute noch nicht zu entscheiden möglich. Am nächsten liegend ist hier die Annahme, dass sich drei Methylenmoleculé zu der Verbindung:

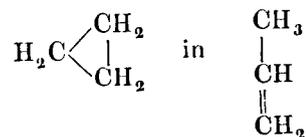


mit einander vereinigt haben.

Es ist übrigens auch möglich, dass sich zuerst Aethylen gebildet hat, und dass sich mit diesem ein Molecul Methylen in folgender Weise vereinigt



oder dass sich die anfangs gebildete Verbindung

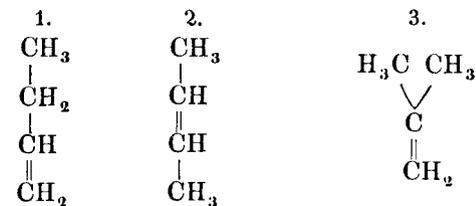


umsetzt.

Ergibt sich, dass das Propylen aus Methyl- oder Methylenverbindungen mit den oben erwähnten identisch ist, so hat man keinen Grund mehr die geschlossene Kette von 3 CH₂ festzuhalten, dann ist es wahrscheinlich, dass überhaupt nur eine einzige Form von Propylen existirt.

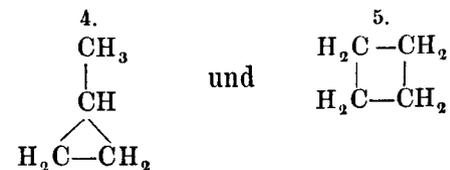
1) Butlerow. Ann. Ch. u. Ph. CXLV, p. 271. (1868).

Für das nächst höhere Olen C₄H₈, das Butylen, nahm Butlerow ¹⁾ früher 9 verschiedene mögliche Formen an, welche alle je zwei offene Affinitäten besitzen sollten. In neuester Zeit ²⁾ ist Butlerow zu der Ueberzeugung gekommen, dass nur drei Formen möglich sind. Er nennt sie zwar ungesättigte Kohlenwasserstoffe, aber den Formeln nach, die er dafür giebt, sind es gesättigte Verbindungen:



Die erste Form wäre aethylirtes Aethylen, die zweite methylyirtes Propylen oder Diaethyliden, die dritte dimethylyirtes Aethylen.

Wenn man es für möglich hält, dass auch eine geringere Anzahl als 6 Atome ³⁾ Kohlenstoff, geschlossene Ketten zu bilden im Stande sind, dann giebt es noch zwei gesättigte Formen für das Olen C₄H₈.



von denen die letztere Form als Diäthylen aufzufassen wäre.

Nach den Untersuchungen von Butlerow ⁴⁾ ist es unzweifelhaft, dass die Butylene aus Gährungsbutylalkokol,

1) Butlerow, Ann. d. Ch. u. Ph. CXLIV, pag. 19 (1867).

2) Butlerow, Bull. de l'acad. imp. des sciences de St. Pétersb. 1870.

3) Butlerow ist der Ansicht, dass geschlossene Ketten erst bei einer Anzahl von 6 Atomen Kohlenstoff vorkommen können.

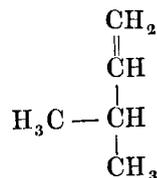
4) Butlerow, Ann. d. Ch. u. Ph. CXLIV, pag. 18 (1867). — Berichte der deutschen chem. Gesellsch. zu Berlin. 1870. Heft 2, pag. 95.

aus Trimethylcarbinol und aus valeriansauren Salzen (durch Electrolyse) unter einander identisch sind und der dritten Form entsprechen.

Das Butylen aus Erythrit von de Luynes ¹⁾ (Siedepunkt 13° C. des Bromürs 158° C.) und das von Lieben ²⁾ aus dem Butylalkohol aus Chloräther dargestellte, scheinen auch identisch zu sein und der Formel 2 zu entsprechen.

Zuletzt ist von Wurtz ³⁾ ein Butylen (Venyläthylbromür, Siedep. 166° C.) durch Vereinigung von Vinyl mit Aethyl dargestellt worden, welches wohl als das normale der Form 1 entspricht.

Was das Olen C₅H₁₀ (Amylen) anbetrifft, so muss man nach den Untersuchungen von Erlenmeyer ^{4 u. 5)} die Formel



als den Ausdruck der relativen Constitution des aus inactivem Gährungsamylalkohol gewonnenen Kohlenwasserstoffes annehmen, d. h. es ist Aethylen



in welchem ein Atom Wasserstoff durch Pseudopropyl ersetzt ist.

1) De Luynes, Ann. ch. et phys. (4.) II, pg. 385 (1864).

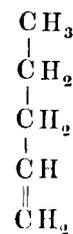
2) Lieben, Ann. Ch. u. Ph. CL, pg. 87, (1869). Zeitschrift für Chemie 1869, pg. 426.

3) Wurtz, Comptes rendus LXVIII, pg. 84.

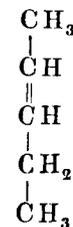
4) Erlenmeyer, Ann. Ch. u. Ph. V. Sp.-Bd. pg. 337 (1867).

5) Erlenmeyer, Verhandlungen des naturhistor.-medizinischen Vereins zu Heidelberg. Bd. III, pg. 197.

Wie es sich mit der Constitution der Kohlenwasserstoffe von der Zusammensetzung C₅H₁₀ verhält, die auf anderem Wege erhalten sind, ob sie mit dem Amylen aus dem Gährungsamylalkohol identisch sind und ihnen somit die von Erlenmeyer aufgestellte Constitutionsformel zukommt, oder ob sie von diesem Amylen verschieden sind, ist noch nicht nachgewiesen worden. Immerhin ist es wahrscheinlich, dass das von Wurtz ¹⁾ durch Vereinigung von Aethyl mit Allyl dargestellte Olen Normalamylen



ist, und dass das von Beilstein und Rieth ²⁾ durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Chloroform dargestellte Olen möglicherweise folgende relative Constitution besitzt:

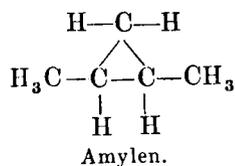


Es ist von Chapman und Thorpe ³⁾ aus den bei der Oxydation der Olene erhaltenen Resultaten für das Amylen folgende Constitutionsformel aufgestellt worden:

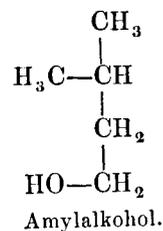
1) Wurtz, Zeitschr. f. Ch. 1862, pg. 164.

2) Beilstein und Rieth, Ann. Ch. u. Ph. CXXIV, pg. 282 (1862). Zeitschr. f. Ch. pg. 513 (1862).

3) Chapman und Thorpe, Ann. Ch. u. Ph. CXLII, pg. 184 (1867).

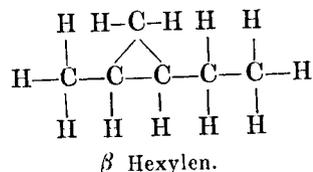


Die bei der Oxydation des Amylens gebildete Essigsäure und Kohlensäure lässt sich bei Annahme dieser Formel verstehen, es lässt sich aber nicht einsehen wie das Amylen aus Gährungsamylalkohol entsteht, wenn man für diesen die von Erlenmeyer ¹⁾ als Ausdruck seiner Constitution aufgestellte Formel



gelten lässt. Auch das Auftreten von Aceton bei der Oxydation möchte sich mit der Formel von Chapman und Thorpe schwer in Einklang bringen lassen.

Schliesslich ist noch für das β Hexylen eine Constitutionsformel (Chapman und Thorpe) ²⁾ angestellt worden:



Man muss es weiteren Untersuchungen überlassen, ob

diese Formel sich für das β Hexylen bestätigen wird. Man könnte schon gegenwärtig leicht manche Einwendungen gegen dieselbe machen. Die beiden Forscher geben selbst zu, dass für die Beantwortung der Frage, ob diese Formel die richtige ist oder nicht, noch genügende Data nicht vorliegen.

Nachdem wir gesehen haben, dass die bis jetzt bekannten Thatsachen uns bei den Monoolenen eine doppelte Bindung zweier Kohlenstoffatome anzunehmen berechtigen und sich diese Kohlenwasserstoffe als gesättigte Verbindungen betrachten lassen, wollen wir zu der Betrachtung der Constitution der Polyolene schreiten.

Es sind zwar Polymerisirungen von Aethylen, Propylen, Butylen beobachtet worden, aber die Producte sind bis jetzt nicht untersucht. Ich gehe daher gleich zur Betrachtung des Polyolens über, welches durch Vereinigung von zwei Molecülen Amylen entsteht und das ich einer näheren Untersuchung unterworfen habe.

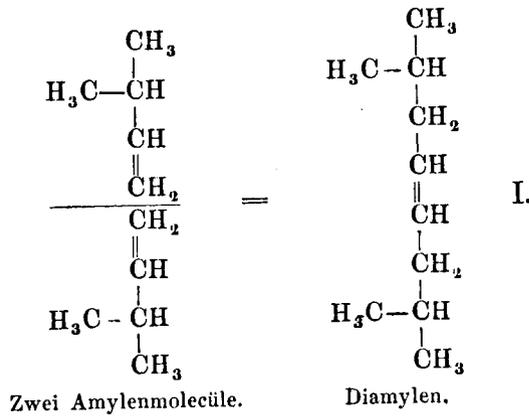
Die Leichtigkeit mit der das polymerisirte Amylen, das sogenannte Diamylen (Balard's Paramylen), nach Bauer ¹⁾, ebenso wie das Amylen nach Cahours ²⁾ und anderen zwei Atome Brom aufnimmt, würde dafür sprechen, dass das polymerisirte Amylen, wie das Amylen selbst zwei doppelt gebundene Kohlenstoffatome enthält, dass die Bildung des Diamylens in der Art vor sich geht, dass in jedem Amylenmolecül ein Wasserstoffatom seinen Platz ändert, wie es folgende Formeln deutlich machen:

1) Erlenmeyer. Zeitschrift für Chemie. 1867, pag. 117.

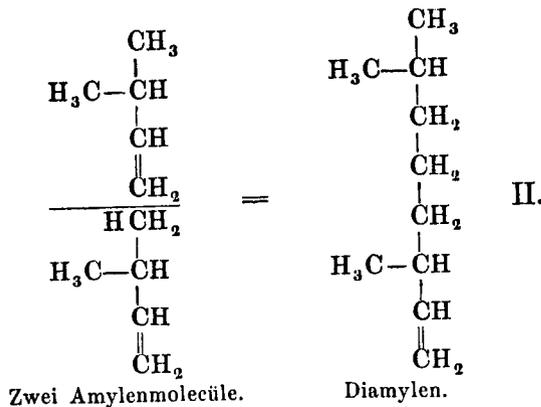
2) Chapman und Thorpe. Ann. d. Ch. u. Ph. CXLII, pag. 184. (1867).

1) Bauer. Sitzungsber. d. K. Acad. d. Wissenschaften zu Wien. XLIII, pag. 87. (1861).

2) Cahours. Comptes-rendus, XXXI, pag. 291. (1850).



Man könnte sich das Diamylen auch in der Art entstanden denken, dass sich ein Wasserstoffatom aus CH₃ des einen Amylenmolecöls mit CH des andern vereinigt, dadurch die doppelte Bindung aufgehoben wird und die beiden Amylenmolecüle auf diese Weise sich durch einfache Bindung aneinanderlagern, wie dieses die folgende Formel zeigt:

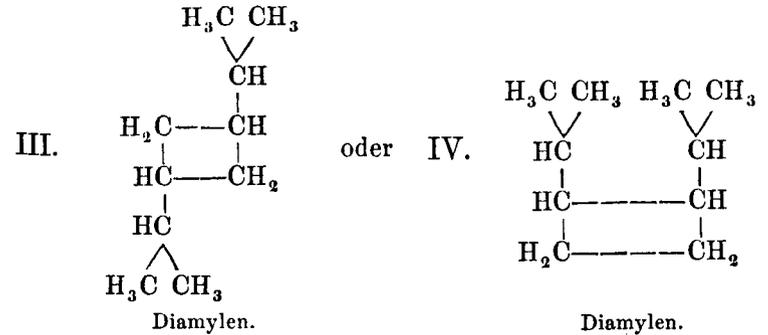


Betrachtet man aber die merkwürdig einfache und leichte Bildungsweise ¹⁾ des Diamylens bei Schütteln von Amylen mit Schwefelsäure unter starker Abkühlung, so

1) Erlenmeyer. Verhandlungen des naturh.-med. Vereins zu Heidelberg. Bd. III, pag. 197. 1865.

kann man nicht wohl annehmen, dass vor dem Eintreten der Verbindung in den beiden Amylenmolecülen noch Platzwechsel von Wasserstoffatomen stattfindet, sondern man muss es für wahrscheinlich halten, dass die Vorbereitungen nur in einem Oeffnen der doppelten Bindungsstellen bestehen und eine direkte Aneinanderlagerung zweier Amylenmolecüle stattfindet, indem vier Kohlenstoffatome eine geschlossene Kette mit einfacher Bindung bilden.

Bei dieser Annahme wären zwei Constitutionsformeln für das Diamylen denkbar:



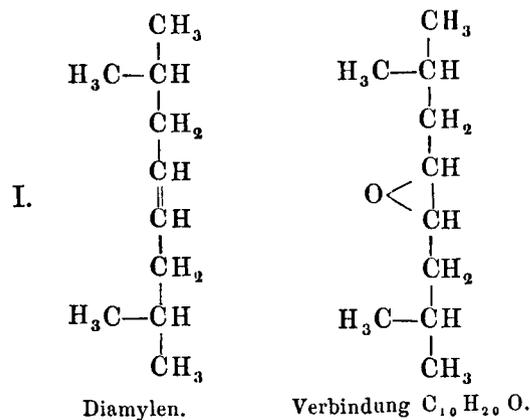
Für diese Vermuthung sprechen noch ganz besonders die Ergebnisse des von mir unternommenen Studiums der Oxydationsproducte des Diamylens.

Bei der Oxydation mit saurem chromsauren Kali und Schwefelsäure unter den weiter anzugebenden Vorsichtsmassregeln, erhielt man neben Kohlensäure und Essigsäure eine ziemlich beträchtliche Oelschicht.

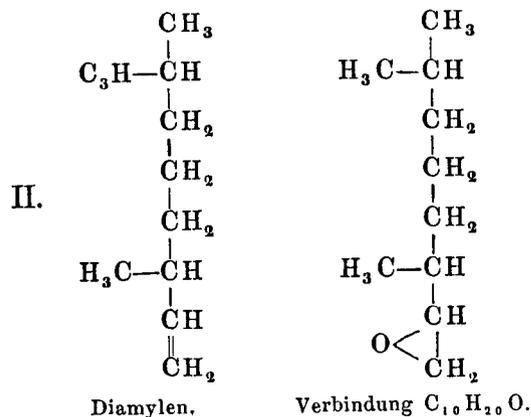
Diese Oelschicht ist, wie wir sehen werden, ein Gemenge von einem indifferenten und einem sauren Körper. Nach Bindung des letzteren durch Basen, bleibt ein indifferentes Oel, das die Zusammensetzung C₁₀H₂₀O hat.

Die ölige Säure, welche sehr schwach saure Eigenschaften zeigt, besitzt die Zusammensetzung C₇H₁₄O₂.

Die Bildungsweise des Körpers $C_{10}H_{20}O$ bei Zugrundelegung der Formel I für das Diamylen wäre die folgende:

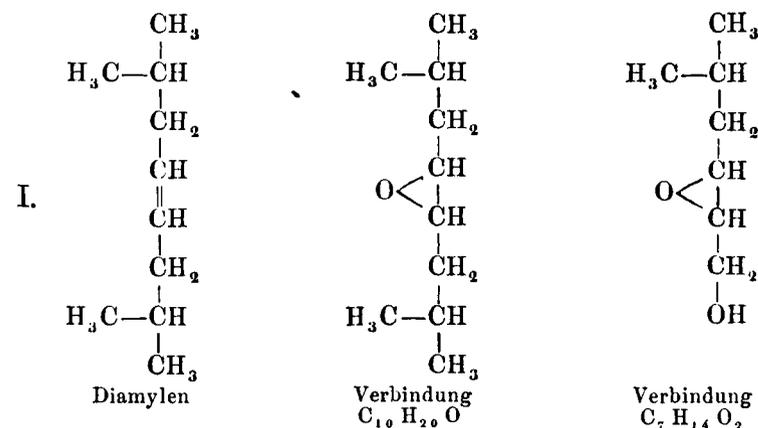


Bei Zugrundelegung der Formel II für das Diamylen hätten wir für die Verbindung $C_{10}H_{20}O$ folgende Formel:



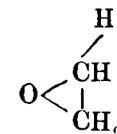
Die Bildungsweise einer Verbindung mit sauren Eigenschaften von der Zusammensetzung $C_7H_{14}O_2$ neben Kohlensäure und Essigsäure lässt sich weder mittelst der Formel I. noch II. für das Diamylen erklären.

Aus der Formel I. für das Diamylen würde sich die Verbindung $C_7H_{14}O_2$ in folgender Weise bilden müssen:



Dieses wäre aber keine Säure, sondern ein Alkohol, der keine sauren Eigenschaften zeigen kann, mithin ist die Formel I. für das Diamylen unmöglich.

Aus der Formel II. für das Diamylen müsste sich die Verbindung $C_7H_{14}O_2$ in der Weise bilden, dass einmal die Gruppe



und CH_3 wegoxydirt würde und an dem untersten C sich einerseits ein Sauerstoffatom anlagere, andererseits ein OH sich mit demselben C verbinden würde.

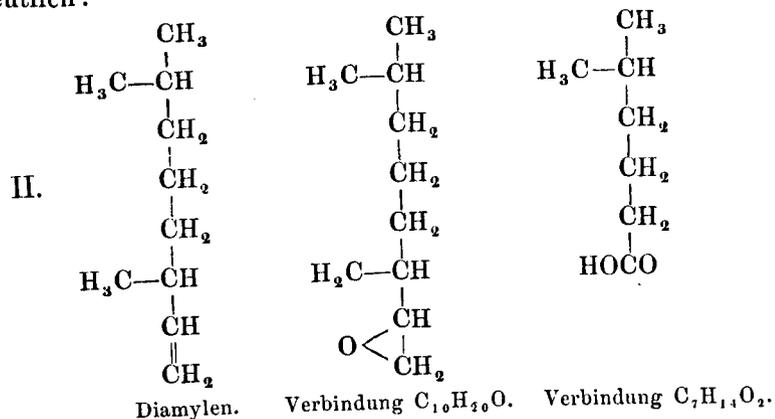
Auf diese Weise würde eine ganz ausgesprochene Säure sich bilden, was mit dem schwach sauren Charakter der Verbindung $C_7H_{14}O_2$ nicht übereinstimmt und dann kann bei Annahme der Formel II für das Diamylen gar keine Oxydation zu Kohlensäure und Essigsäure stattfinden.

Berthelot ¹⁾ hat zwar in neuester Zeit gezeigt, dass man Acetylen, auch Methylen und Propylen zu Essigsäure

¹⁾ Berthelot. Ann. d. Ch. u. Ph. Spl. Bd. VIII, pag. 44.

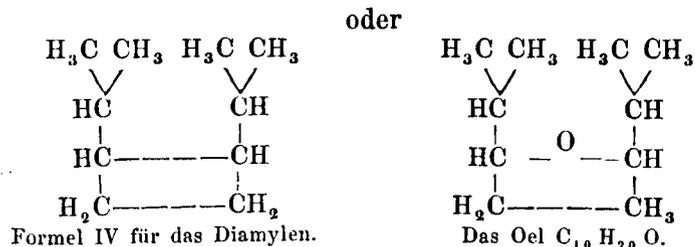
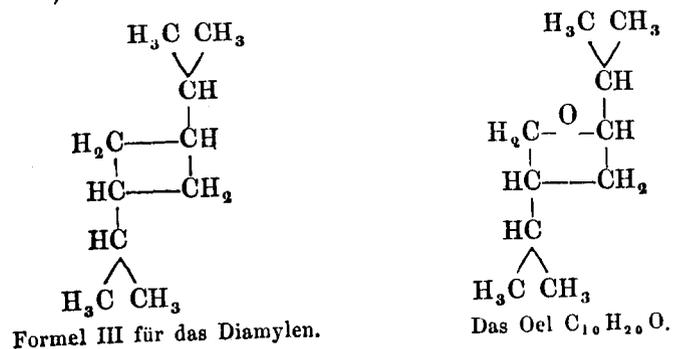
mit Chromsäure oxydiren kann, er zeigt aber zugleich, dass die Wirkung der Chromsäure eine ganz andere ist, als die von einem Gemisch von Schwefelsäure und zweifach chromsauren Kali.

Nachstehende Formeln machen das oben Erwähnte deutlich:

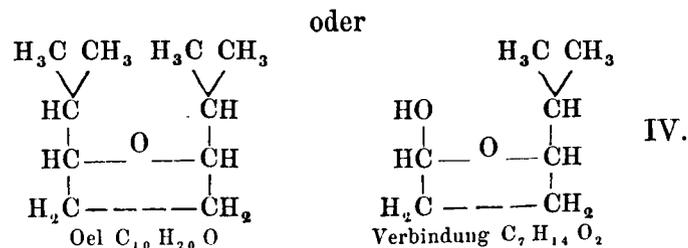
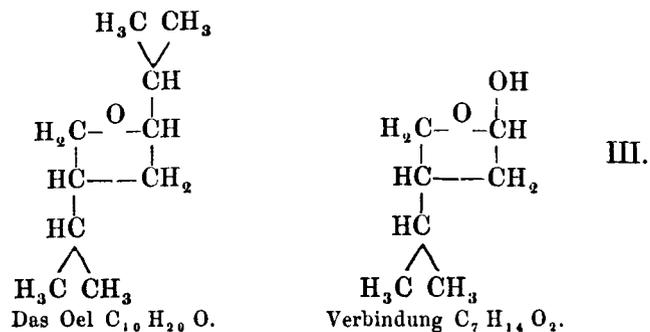


Es lassen sich die entstandenen Verbindungen $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$ und $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$ am besten und ungezwungensten durch die Formel III und IV für das Diamylen, die schon aus den oben angegebenen Gründen als die wahrscheinlichsten anzunehmen sind, erklären.

Wenn man sich denkt, dass das Oel $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$ entstanden ist, wie es folgende Formeln deutlich machen:

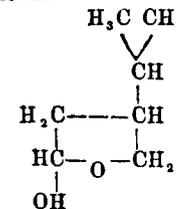


So steht die Säure $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$ zu dem Oel $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$ in folgender Beziehung:



Der schwach saure Charakter dieser eigenthümlichen, mit der Oenanthsäure isomeren Säure, für die wir den Namen Amethensäure ¹⁾ vorschlagen, lässt sich leicht ver-

1) Der Name Amethensäure ist wohl in sofern gerechtfertigt, als die Säure



auf der einen Seite das Radical Aethen, auf der andern Seite das Radical Amylen enthält.

stehen, wenn man sich vorstellt, dass sie ein Carboxyl enthält, in welchem eine Sauerstoffaffinität durch ein Atom Wasserstoff ersetzt ist.

Die weniger wesentliche Frage, ob das Diamylen der Formel III oder IV entspricht, liess sich im Augenblick nicht entscheiden.

Ueber die Darstellung des Diamylens.

Der Körper, den wir gegenwärtig mit dem Namen Diamylen bezeichnen, wurde zuerst von Balard¹⁾ entdeckt. Derselbe behandelte Amylalkohol mit Körpern, die eine grosse Neigung besitzen, sich mit Wasser zu vereinigen, wobei er das Chlorzink für diese Reaction als ganz besonders geeignet fand. Er erhielt neben dem von ihm gleichfalls bei dieser Gelegenheit entdeckten, mit dem Namen Amylen belegten, Körper, der nach seiner Angabe bei $+39^{\circ}$ C. siedet, noch polymere Verbindungen, von denen die eine bei 160° siedete und die andere bei einer über 160° liegenden Temperatur übergang. Das bei 160° siedende Product bezeichnete er mit dem Namen Paramylen, mit Metamylen das noch höher siedende.

Im Jahre 1861 nahm Bauer²⁾ gleichfalls Untersuchungen in dieser Richtung vor. Bei Darstellung des Amylens

1) Balard, Ann. ch. et phys. (3.) XII, pg. 320 (1844).

2) Bauer, Sitzungsber. d. Kais. Acad. d. Wissenschaften zu Wien. XLIII, pg. 87.

aus Amylalkohol und Chlorzink, welche Operation er in der angegebenen Arbeit genau beschreibt und zugleich zeigt, wie man am Zweckmässigsten verfährt, um das Amylen in grösserer Menge zu erhalten, gewann er, wie Balard, höher siedende Producte, von denen das eine $C_{10}H_{20}$ bei 160° C. übergang und das er als das Balard'sche Paramylen erkannte und mit dem Namen Diamylen bezeichnete, dann ein bei $240 - 250^{\circ}$ C. siedendes, welches nach ihm die Zusammensetzung $C_{15}H_{30}$ hat und als Triamylen bezeichnet wurde, und endlich ein bei $390 - 400^{\circ}$ übergangendes Product, das aber nicht ganz unzersetzt überdestillirt, wahrscheinlich die Formel $C_{20}H_{40}$ besitzt und den Namen Triamylen erhielt.

Erlenmeyer¹⁾ erhielt diese Polyamylene in grösserer Menge auf einem einfacheren Wege. Schüttelt man nach ihm Amylen mit Schwefelsäure unter steter Abkühlung, so polymerisirt sich das Amylen und man erhält hauptsächlich ein zwischen $150 - 160^{\circ}$ siedendes Product, welches Erlenmeyer als das Bauer'sche Diamylen erkannte.

Das Diamylen wurde im Wesentlichen nach Erlenmeyer's Verfahren dargestellt. Das hierzu angewandte Amylen siedete zwischen $35 - 37^{\circ}$ C. ($720,5^{\text{mm}}$ Barometerstand bei $16,8^{\circ}$ R.). Die Reinheit des Amylens wurde noch auf diese Weise constatirt, dass man dasselbe mit Brom verband. Es vereinigte sich mit demselben vollkommen, so dass beim Erwärmen der gebildeten Bromverbindung auf dem Wasserbade nichts überdestillirte. Das Amylen war somit ganz frei von Amylwasserstoff.

1) Erlenmeyer, Verhandlungen des naturh.-med. Vereins zu Heidelberg. Bd. III, pg. 197. 1865.

Zur Ueberführung des Amylens in Diamylen wendet man am Zweckmässigsten, wie Erlenmeyer gezeigt hat, ein Gemenge von 2 Vol. Schwefelsäure (sp. G. 1,84) und 1 Vol. Wasser an und zwar von dieser Mischung auf 1 Vol. Amylen 2 Vol. Man bringt je 50 Grm. Amylen (je kleinere Mengen man zur Operation anwendet, um so reichlicher ist die Ausbeute an Diamylen, um so weniger bleibt unverändertes Amylen nach) mit der erforderlichen Schwefelsäuremischung zusammen und schüttelt dieselbe in Glascylindern, die mit gut schliessenden Glasstöpseln versehen sein müssen, unter steter Abkühlung in Eiswasser, wobei man von Zeit zu Zeit die Glasstöpsel lüftet, um die bei der ersten heftigen Reaction sich bildenden Dämpfe des Amylens entweichen zu lassen. Sehr zweckmässig ist es, wenn man die Schwefelsäure sowohl, als auch das Amylen, bevor man sie zusammenbringt, gut abkühlt, die Reaction geht dann um so weniger heftig vor sich.

Die Operation erfordert 4—6 Stunden und muss als wenigstens zum Theil vollendet angesehen werden, wenn man den Geruch nach Amylen nicht mehr wahrnimmt.

Die über Schwefelsäure, welche beim Schütteln eine gelbe Färbung annimmt, befindliche Oelschicht wurde, nachdem sie mit Wasser gut ausgewaschen und über Chlorcalcium getrocknet war, der fractionirten Destillation unterworfen.

Das Product, welches zwischen 150—170° überging, wurde besonders aufgefangen und wiederum fractionirt destillirt. Die Hauptmenge ging hierbei zwischen 152—160° über, dann ein zwischen 160—165° siedendes Product, dann sehr wenig bei 165—170°, worauf noch in dem Fractionirkölbchen eine dunkelbraun gefärbte Flüssigkeit von stark stechendem Geruch zurückblieb.

Das zwischen 152—160° übergegangene Product wurde einer nochmaligen Fractionirung unterworfen, wobei das Meiste zwischen 150—155,5° überging, ziemlich viel bei 157—160° und dann von 157—160° und 160—165° sehr wenig, in dem Fractionirkölbchen blieb eine geringe Menge einer gelb gefärbten Flüssigkeit zurück.

Die zwischen 150—155,5° und 155,5—157° aufgefangenen Producte wurden mit allen Vorsichtsmassregeln einer dritten Fractionirung unterworfen, um zugleich den Siedepunkt des Diamylens bei dem Münchener Barometerstande (721^{mm}, 16,2° R.) zu bestimmen. Das Meiste ging hierbei zwischen 150—153° über, jedenfalls ganz reines Diamylen, das Uebrige destillirte zwischen 153—157° über, wohl auch reines Diamylen, nur müssen die Dämpfe überhitzt gewesen sein.

Das bei 150—153° aufgefangene Product wurde der Elementaranalyse unterworfen. Eine ganze Reihe von Elementaranalysen ergab nicht übereinstimmende Resultate, trotzdem, dass sie mit der grössten Vorsicht ausgeführt waren. Man erhielt immer zu wenig Kohlenstoff, zugleich war das Wasser im Chlorcalciumrohr stark sauer. Es muss sich wahrscheinlich bei Berührung des Diamylens mit glühendem Kupferoxyd eine schwer verbrennliche, sehr leicht flüchtige Säure bilden, die zum Theil unverbrannt durchgeht. Erst bei Anwendung einer Verbrennungsröhre, die die ganze Länge des Ofens einnahm, erhielt man günstige Resultate:

I. Analyse. Substanz angewandt 0,2569 Grm., diese ergaben 0,7777 Grm. CO₂ und 0,3247 Grm. H₂O, was 82,56% C und 14,04% H entspricht.

Theoretisch sind erforderlich für die Formel C₁₀H₂₀ 85,71% C und 14,28% H.

- II. Analyse. Substanz angewandt 0,3181 Grm., diese ergaben 0,9614 Grm. CO_2 und 0,3897 Grm. H_2O , was 82,42% C und 13,61% H entspricht.
- III. Analyse. Substanz angewandt 0,1528 Grm., diese ergaben 0,4701 Grm. CO_2 und 0,1973 Grm. H_2O , was 83,90% C und 14,34% H entspricht.
- IV. Analyse. Substanz angewandt 0,1405 Grm., diese ergaben 0,4272 Grm. CO_2 und 0,1809 Grm. H_2O , was 82,92% C und 14,30% H entspricht.
- V. Analyse. Substanz angewandt 0,1769 Grm., diese ergaben 0,5477 Grm. CO_2 und 0,2286 Grm. H_2O , was 84,43% C und 14,35% H entspricht.
- VI. Analyse. Substanz angewandt 0,2460 Grm., diese ergaben 0,7704 Grm. CO_2 und 0,3170 Grm. H_2O , was 85,41% C und 14,31% H entspricht. Zahlenwerthe, die mit den theoretischen nahezu übereinstimmen.

Das dargestellte Diamylen wirkte auf das polarisirte Licht nicht ein. Sein specifisches Gewicht war bei $0^\circ = 0,8416$, bei $20^\circ = 0,8248$.

Mit dem Diamylen wurden noch einige Versuche angestellt, um aus demselben Triamylen darzustellen.

Zu diesem Zwecke wurde ein Molecül Diamylen mit einem Molecül Amylen und 2 Vol. Schwefelsäure (2 Vol. Schwefelsäure und 1 Vol. Wasser) unter steter Abkühlung geschüttelt. Hierauf die Oelschicht von der Schwefelsäure getrennt, gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und fractionirt.

Es hatte sich hierbei hauptsächlich ein zwischen 150 bis 155° siedendes Product gebildet, also Diamylen. Das Amylen ging somit nicht mit dem Diamylen, wie man erwartet hatte, zu Triamylen zusammen, sondern polymerisirte sich zu Diamylen.

Dagegen fand ich bei der Untersuchung einer Oelschicht, die mehrere Wochen in Berührung mit Schwefel-

säure, welche zur Ueberführung des Amylens in Diamylen gedient hatte, sich befunden, eine ziemliche Menge von Triamylen. Diese Oelschicht war dickflüssiger, als das Diamylen. Sie wurde gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und der Fractionirung unterworfen. Sie fing bei 150° an zu siedern, eine geringe Menge ging zwischen $150 - 160^\circ$ über, ebenso nur wenig bei $160 - 170^\circ$, $170 - 180^\circ$, $180 - 195^\circ$, das Meiste ging zwischen $195 - 250^\circ$ über. Die Bildung des Triamylens in diesem Falle lässt sich vielleicht in der Art erklären, dass man annimmt, dass das vorhandene Amylen sich in Berührung mit Schwefelsäure bei mangelnder Abkühlung statt zu Diamylen, zu Triamylen direct polymerisirte.

Oxydation des Diamylens.

Bei den ersten Versuchen wurden 231 Grm. Diamylen in 4 Portionen oxydirt.

Auf 61 Grm. Diamylen wurden 850 Grm. Schwefelsäure (sp. G. 1,84), 438 Grm. saures chromsaures Kali und 654 Grm. Wasser angewandt.

Dies Gemisch (das saure chromsaure Kali war fein gepulvert) wurde in einen geräumigen Kolben gebracht, der mit einem recht langen Liebig'schen umgekehrten Kühler verbunden war.

Schüttelt man das Gemisch in dem Kolben, so tritt nach wenigen Minuten eine so heftige Reaction ein, dass

aus dem weiten Rohre des stark geneigten Kühlers ein gelblich grünes Oel ausgeschleudert wird. Zugleich entweicht eine bedeutende Menge Kohlensäure.

Das grünlich gelbe Oel scheint sich sogleich beim Eintreten der heftigen Reaction zu bilden. Nachdem die erste heftige Einwirkung beendigt war und die Flüssigkeit im Kolben bereits eine braun grüne Färbung angenommen hatte, wurde der Kolben über freiem Feuer 12 Stunden lang erhitzt, nach welcher Zeit die Flüssigkeit vollständig grün gefärbt war. Beim Erhitzen beobachtete man die Bildung einer harzigen Masse, die auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwamm. Je länger man das Kochen fortsetzte, desto mehr wurde von der harzigen Masse gebildet, auch beim Erkalten der Flüssigkeit vermehrte sie sich.

Nach beendigter Oxydation wurde der Kolben mit destillirtem Wasser angefüllt und eine mehrtägige Destillation (unter stetem Zusatz von Wasser) vorgenommen, bis das Destillat nur noch schwach sauer reagirte. Man erhielt im Destillat ein indifferentes gelblich grünes Oel, das auf der Oberfläche der wässrigen, sauer reagirenden Flüssigkeit schwamm. Die verschiedenen Portionen ergaben sehr verschiedene Mengen von diesem Oele, das einen ausgesprochenen Camphergeruch besitzt.

Die saure wässrige Flüssigkeit.

Das Oel wurde von der wässrigen Flüssigkeit getrennt und letztere mit kohlensaurem Natron bis zur alkalischen Reaction versetzt, hierauf zuerst über freiem Feuer und dann auf dem Wasserbade eingedampft. Nachdem die Flüssigkeit stark eingeengt war, liess man sie erkalten und goss

die Mutterlauge ab, dieselbe enthielt neben essigsaurem Natron, das Natronsalz einer oeligen Säure, in dem Rückstande befand sich das im Ueberschuss zugesetzte kohlensaure Natron. Die Mutterlauge wurde zur Trockne eingedampft, das hierbei erhaltene Salz fein zerrieben und mit Alkohol gekocht, um auf diese Weise alles kohlensaure Natron zu entfernen und hierauf von dem ungelösten Rückstande heiss abfiltrirt. Durch Destillation schaffte man den grössten Theil des Alkohols fort und dampfte dann den Rückstand vollständig ab. Das fein zerriebene Salz wurde in einer Retorte mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) zersetzt. Bei der Destillation erhielt man neben einer wässrigen die Essigsäure enthaltenden Flüssigkeit, ein auf Wasser schwimmendes farbloses Oel (A), das saure Eigenschaften zeigte. Das Oel wurde getrennt, gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet und hierauf zur Darstellung eines Ammoniaksalzes verwandt, das mit salpetersaurem Silber zersetzt wurde.

Eine Silberbestimmung des erhaltenen Salzes ergab folgendes Resultat:

$$\begin{aligned} 0,1627 \text{ Grm. Silbersalz gaben } 0,0719 \text{ Grm. Ag.} \\ = 44,19\% \text{ Ag.} \end{aligned}$$

Man hatte auf dem beschriebenen Wege sehr wenig von dieser oeligen Säure erhalten, so dass man nur schwer weitere Untersuchungen mit dem Producte vornehmen konnte.

Die harzige Masse.

Vor Allem handelte es sich zu sehen, was die grünlichweisse harzige Masse sei.

Dieselbe wurde scharf getrocknet, zerrieben und hier-

auf mit Alkohol und verdünnter Schwefelsäure gekocht, worin sich das Meiste löste. Hierauf abfiltrirt und der Rückstand nochmals mit heissem Alkohol behandelt, indem er sich schliesslich vollständig löste. Die beiden Lösungen wurden zusammengewaschen und mit kohlensaurem Natron versetzt, wodurch man einen Niederschlag erhielt. Man liess absetzen und goss dann die alkoholische, durch wenig gelöstes Chrom grün gefärbte, Flüssigkeitsschicht ab. Der Alkohol wurde zum grössten Theil abdestillirt, wobei sich etwas Chromoxyd abschied, filtrirt, das Filtrat zur Trockne eingedampft und das so erhaltene Salz fein zerrieben und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Man erhielt hierbei ein sauer reagirendes Oel (B).

Der nach dem Abgiessen der alkoholischen Flüssigkeitsschicht zurückgebliebene Rückstand, der Chromoxyd, überschüssiges kohlensaures Natron und schwefelsaures Natron enthielt, wurde scharf getrocknet und zweimal mit Alkohol ausgekocht. Die alkoholische Lösung ergab noch eine kleine Menge Natronsalz, welches, mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, wenig von dem sauer reagirenden Oel (B) lieferte.

Man stellte aus dem Oel (B) das Ammoniaksalz dar und zersetzte hierauf dasselbe mit salpetersaurem Silber.

Die Silberbestimmung des gewonnenen Silbersalzes lieferte folgende Resultate :

- 1) 0,2675 Grm. Silbersalz gaben 0,1070 Grm. Ag. = 40,00% Ag.
- 2) 0,1146 Grm. Silbersalz gaben 0,0462 Grm. Ag. = 40,31% Ag.

Diese vorläufig ausgeführten Oxydationsversuche hatten somit ergeben, dass man, neben Kohlensäure und Essigsäure, ein grünlich gelbes indifferentes Oel, dann eine ölige Säure

A, welche im Silbersalz gegen 44 % Ag. und eine zweite ölige Säure (B), aus der harzigen Masse gewonnen, welche im Silbersalz gegen 40 % Ag. lieferte, erhält. Es schien somit, dass man zwei verschiedene ölige Säuren bei der Oxydation gewinnt.

Diese Frage suchte man auf folgende Weise zu entscheiden :

Um jede Spur vom indifferenten Oele von den beiden öligen Säuren A und B zu trennen, wurden dieselben mit einer wässrigen Lösung von kohlensaurem Natron versetzt. Man beobachtete hierbei kein Aufbrausen, erst beim längeren Erwärmen auf dem Wasserbade schied sich Kohlensäure ab. Auf Zusatz von destillirtem Wasser zu den beiden Salzlösungen entstand eine Trübung, wahrscheinlich vom indifferenten Oel herrührend. Man filtrirte und erhielt klare Salzlösungen.

Es wurde hierauf versucht, die Aether der beiden Säuren darzustellen. Zu diesem Zwecke löste man die beiden Salze A und B in Alkohol und leitete hierauf trockene Salzsäure in die alkoholischen Lösungen. Nachdem sämmtlicher Alkohol in Aether übergeführt war, versetzte man beide Portionen mit Wasser, wobei sich Aether abschied. Die beiden Aether A und B wurden mit Kalkwasser behandelt, um sie von der Salzsäure zu befreien, über Chlorcalcium getrocknet und hierauf fractionirt. Man erhielt hierbei eine grosse Anzahl Fractionen und zwar jede Fraction in äusserst geringer Menge, so dass man viel zu wenig Material besass, um weitere Untersuchungen ausführen zu können. Es wurde daher dieser Weg, die Frage über die Verschiedenheit oder Identität der beiden öligen Säuren A und B zu entscheiden, aufgegeben.

Die weiteren Untersuchungen dieser beiden Säuren, sowie des indifferenten Oels waren um so schwieriger, als man, bei der beschriebenen Art die Oxydation auszuführen, nur sehr wenig von diesen Producten erhielt. Zugleich waren die einzelnen Operationen sehr zeitraubend und mit vielfachen Verlusten verknüpft. Nach vollendeter Oxydation wurde, wie oben beschrieben, die gebildete Essigsäure, das indifferente Oel und die eine mit Wasserdämpfen flüchtige Säure (A) in der Art gewonnen, dass man den Kolben oft bis zu zehnmal mit Wasser anfüllte und destillirte. Bei den grossen Dimensionen, welche die Kolben besaßen, war ein Platzen derselben oft nicht zu verhüten, dann erhielt man ganz enorme Flüssigkeitsmassen, die man wieder abdampfen musste. Um dieser Unbequemlichkeit zu entgehen, verband man den Kolben, der die Oxydationsproducte enthielt, mit einem Dampfapparat und suchte die flüchtigen Producte mit dem Dampfe überzudestilliren. Aber auch diese Operation war mit vielen Unbequemlichkeiten verbunden, namentlich erforderte sie viel Zeitaufwand.

Es wurde in Folge dessen ein anderes Verfahren eingeschlagen, welches mit viel weniger Zeitaufwand und Mühe verbunden war und vor Allem auch grössere Mengen von den Untersuchungsobjecten lieferte.

Um die Heftigkeit der bei der Oxydation im Anfange auftretenden Reaction und die mit derselben verbundenen Verluste zu verhindern, genügte es nicht den Oxydationskolben abzukühlen. Man suchte dieselbe dadurch zu vermindern, dass man auf dieselbe Menge der früher benutzten Oxydationsmittel grössere Mengen von Diamylen anwandte.

Bei den folgenden Versuchen wurden auf 390 Grm. saures chromsaures Kali, 352 Grm. Schwefelsäure (sp. G.

1,84) und 380 Grm. Wasser, nicht wie früher nur 55 Grm. Diamylen, sondern 70 Grm. dieses Productes angewandt.

Im Ganzen wurden 7 Portionen à 70 Grm. Diamylen der Oxydation unterworfen.

Man führte die Oxydation in folgender Weise aus. Die Schwefelsäure wurde mit dem erforderlichen Wasser gemischt, das Gemisch vollkommen abgekühlt und hierauf erst in den Oxydationskolben gebracht. Zugleich wandte man das saure chromsaure Kali nicht gepulvert an, wie bei den ersten Oxydationsversuchen, sondern in grösseren Krystallen, was natürlich auch zur Abschwächung der Reaction beitragen musste.

Der Oxydationskolben wurde mit einem umgekehrten Liebig'schen Kühler in der Art verbunden, dass zwischen dem letzteren und dem in den Kolben mündenden Vorstoss ein Stück Kautschuk sich befand, welche Verbindung das Bewegen des Oxydationskolbens ermöglichte. Den Kolben brachte man hierauf in ein Gefäss mit kaltem Wasser und schüttelte ihn von Zeit zu Zeit. Die Reaction ging sehr langsam vor sich. Drei bis vier Tage liess man den Kolben im kalten Wasser stehen bis sich die Flüssigkeit in demselben braun gefärbt hatte. Hierauf erhitzte man 3 — 4 Tage in einem Wasserbade bis die Chromsäurelösung ganz reducirt war.

Da man zwei Oxydationskolben immer zu gleicher Zeit im Gange hatte, so war es möglich, in einer Woche 140 Grm. Diamylen zu oxydiren.

Bei diesem Gange der Oxydation bildete sich eine ziemlich bedeutende dunkelbraun grün gefärbte Oelschicht, die auf der Oberfläche der grünen wässrigen Flüssigkeit schwamm. Von der Bildung einer harzigen, zu Klumpen

zusammengeballten Masse war, bei dieser Art die Oxydation auszuführen, nichts zu bemerken. Das ölige Oxydationsproduct wurde auf nachstehende Art von der wässrigen Flüssigkeit getrennt.

Man füllte den Oxydationskolben bis in den Hals hinein mit destillirtem Wasser, so dass die ölige Masse sich in dem Halse des Kolbens ansammelte. Um dieses vollständig zu bewerkstelligen, wurde der Kolbeninhalt stark geschüttelt, bis an den Wänden des Kolbens keine Oeltropfen mehr zu bemerken waren. Hierauf steckte man einen doppeltdurchbohrten Kautschukpfropf in den Hals des Kolbens. Durch das eine Loch des Pfropfes mündete eine gebogene Röhre, die bis zur oberen Fläche der Oelschicht reichte, die andere gebogene Röhre mündete bis unter das Niveau der Oelschicht in die grüne wässrige Flüssigkeit hinein. Mittelst dieser einfachen Vorrichtung, wie man sie bei Spritzflaschen anwendet, wurde das Oel aus dem Kolben herausgespritzt, natürlich auch etwas von der grünen Flüssigkeit.

Diese oelig-harzige Masse brachte man aus sämtlichen Kolben zusammen und trennte sie mittelst eines Scheidetrichters von der grünen wässrigen Flüssigkeit.

Die ganze Menge des so gewonnenen Oxydationsproductes, welches die verschiedenen bei der Oxydation entstehenden Körper, mit Ausnahme der Essigsäure, welche in der wässrigen Flüssigkeit zurückgeblieben war und der entwichenen Kohlensäure, enthielt, wurde in Alkohol (90^o/_o) gelöst. Man erhielt hierbei eine dunkel grün gefärbte durchsichtige Flüssigkeit.

Um die gebildeten Säuren von dem indifferenten Oele zu trennen, wurde Natronhydrat zugesetzt und zwar bis zur alkalischen Reaction, hierauf mit umgekehrtem Kühler 3

Tage lang gekocht, unter stets erneuertem Zusatz von Natronhydrat, bis die Reaction constant alkalisch blieb.

Die an Natron gebundenen in alkoholischer Lösung sich befindlichen Säuren wurden von dem entstandenen Niederschlag, welcher hauptsächlich aus Chromoxyd bestand, abfiltrirt. Durch Destillation entfernte man den grössten Theil des Alkohols. Mit dem Alkohol ging zu gleicher Zeit das in demselben aufgelöste grünlichgelbe indifferente Oel über, das sich neben den an Natron gebundenen Säuren in der Lösung befand. Es scheidet sich nämlich in dem alkoholischen Destillat, auf Zusatz von sehr viel Wasser, eine beträchtliche Menge dieses indifferenten Oels ab.

Wie bemerkt, hatte man den Alkohol nicht ganz abdestillirt, somit enthielt die in dem Kolben zurückgebliebene Flüssigkeit noch Alkohol. Man fügte viel Wasser hinzu, es schied sich hierbei eine ziemlich beträchtliche Menge eines violet gefärbten Oels ab. Diese violette Oelschicht (a) wurde mittelst eines Scheidetrichters von der unteren wässrigen Schicht (b) getrennt.

Die gelb gefärbte wässrige Schicht (b) wurde mit viel Wasser versetzt und der Destillation unterworfen. Man bezweckte auf diese Weise, das indifferente Oel vollständig wegzuschaffen. Man erhielt in dem wässrigen Destillat wirklich von diesem Oel eine nicht geringe Menge, die auf der Oberfläche des Wassers schwamm.

Die in der Retorte schliesslich zurückgebliebene Flüssigkeit, welche die Säuren an Natron gebunden enthielt, wurde auf dem Wasserbade zur völligen Trockne eingedampft, hierauf die trockne Masse fein zerrieben und mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) zersetzt. Man erhielt hierbei ein sauer reagirendes Oel (c).

Die violet gefärbte Oelschicht (a) destillirte man mit Wasserdämpfen, es ging dabei sehr langsam gelbes indifferentes Oel über. Man setzte diese Destillation mehrere Tage fort, dabei ballte sich in dem Destillationskolben die violette Oelschicht zu einem harzigen Klumpen zusammen, worauf die Wasserdämpfe auf diese Masse nicht mehr einwirken konnten.

Hierauf wurde der harzige Klumpen mit Alkohol längere Zeit über gekocht und als derselbe sich nicht löste, mit verdünnter Schwefelsäure und Alkohol behandelt, in welchem Gemisch er sich dann löste. In der Lösung fand man noch etwas vom indifferenten Oel, welches von der übrigen Flüssigkeit getrennt wurde. Letztere enthielt nur noch Chrom gelöst, welches durch wenig indifferentes Oel so zu sagen verharzt war.

Das saure Oel (e) musste aller Wahrscheinlichkeit nach die beiden oeligen Säuren, die oben bei den Vorversuchen besprochen waren und deren Silbersalze 40% und 44% Silber ergeben hatten, enthalten.

Das Oel war grünlich gefärbt (wahrscheinlich rührte die Farbe von gelöstem Chrom her).

Durch fractionirte Destillation hoffte man die beiden Säuren zu trennen. Zu diesem Zwecke wurde das Oel über scharf getrocknetem schwefelsaurem Natron getrocknet und hierauf der Fractionirung unterworfen.

Man erhielt hierbei folgende Fractionen, die sämmtlich gelb gefärbt waren:

- | | |
|-------------|---|
| 1) 196—205. | } beide Portionen dickflüssiger als die vorhergehenden. |
| 2) 205—215. | |
| 3) 215—225. | |
| 4) 225—240 | |
| 5) 240—250 | |

Ueber 250° blieb in dem Fractionirkölbchen eine schwarz gefärbte, harzige Masse zurück. Das Oel hatte sich somit bei dieser Temperatur zersetzt, aber auch schon bei niedrigeren Temperaturen ging es nicht ganz unzersetzt über.

Die Fractionen 1), 2) und 3) wurden wiederum der Fractionirung unterworfen, man erhielt hierbei folgende Producte:

- 1) 190—200
- 2) 200—205
- 3) 205—217
- 4) 217—230.

Die Fraction 1) 190—200 unterwarf man einer Analyse und erhielt hierbei folgende Zahlenwerthe:

0,1706 Grm. Substanz lieferten 0,3920 Grm. CO₂ und 0,1662 Grm. H₂O, was 62,66% C und 10,82% H entspricht.

Die Fraction 217—230 ergab bei der Analyse folgende Werthe:

0,1640 Grm. Substanz lieferten 0,3858 Grm. CO₂ und 0,1599 Grm. H₂O, was 64,15% C und 10,83% H entspricht.

C ₇ H ₁₄ O ₂ verlangt:	Fraction 217—230 ergab:
Kohlenstoff 64,6	— 64,15
Wasserstoff 10,8	— 10,83
Sauerstoff 24,6	— —
100,0.	—

Es kommt somit der Fraction 217—230 die Formel C₇H₁₄O₂ zu.

Die für die Fraction 190—200 erhaltenen Zahlenwerthe waren zwar nicht sehr verschieden von denen für die Fraction 217—230 erhaltenen, namentlich da das Oel

bei der Fractionirung nicht ganz unzersetzt übergeht, somit die Unterschiede in den Zahlen davon herrühren konnten, nichts desto weniger war es nicht möglich mit Sicherheit zu entscheiden, ob man nur eine oder mehrere Säuren unter den Händen habe.

Man hoffte für die Entscheidung dieser Frage auf die Weise einen Anhaltspunkt zu gewinnen, dass man das Ammoniaksalz des Oels (e) mit salpetersaurem Silber fractionirt fälle und in den erhaltenen Salzen den Silbergehalt bestimme. Man erhielt hierbei folgende Resultate:

I. Fraction:

0,2528 Grm. Silbersalz gaben 0,0983 Grm. Ag. = 38,88 % Ag.

II. Fraction:

0,3221 Grm. Silbersalz gaben 0,1220 Grm. Ag. = 37,87 % Ag.

Auch diese Zahlenwerthe, ganz besonders da der Silbergehalt¹⁾ so gering ausgefallen war, gaben keine sicheren Anhaltspunkte. Der geringe Silbergehalt erklärte sich später daraus, dass das Oel (e), wie schon bemerkt, unrein war, hauptsächlich Chrom gelöst enthielt.

Um das Oel (e) ganz rein zu erhalten, wurde dasselbe mit Wasserdämpfen überdestillirt. Hierbei fing man das ganz farblos übergehende Oel in zwei Fractionen auf. Nachdem diese beiden Fractionen über Chlorcalcium getrocknet waren, wurden die beiden Producte über freiem Feuer der Fractionirung unterworfen.

Fraction I ergab dabei folgende Producte:

- I. a) 180—200
- b) 200—220
- c) 220—230.

¹⁾ C, H_{1,3}, Ag O₂ fordert theoretisch 45,56 % Ag.

Fraction II ergab:

- II. a) 193 — 200°
- b) 200 — 220
- c) 220 — 230.

Beim Fractioniren gingen die einzelnen Producte nicht ganz unzersetzt über.

Es wurde von Fraction I das Product a einer Elementaranalyse unterworfen, die folgende Zahlenwerthe ergab:

0,3075 Grm. Substanz lieferten 0,7120 Grm. CO₂ und 0,2929 Grm. H₂O, was 63,14 % C und 10,58 % H entspricht.

Eine Analyse von der Fraction II b ergab folgende Werthe:

0,2732 Grm. Substanz gaben 0,6521 Grm. CO₂ und 0,2789 Grm. H₂O, was 65,09 % C und 11,34 % entspricht.

Dass die beiden Analysen nicht ganz übereinstimmende Resultate lieferten, rührte, wie es sich später zeigte, nur davon her, dass das Oel nicht ohne Zersetzung über freiem Feuer sich destilliren lässt. Da man aber noch immer nicht ganz sicher war, dass man es nur mit einer Säure zu thun habe, so wurde von den Fractionen I und II (die mit Wasserdämpfen destillirt waren, somit unzersetzt) Ammoniaksalze dargestellt und zwar in der Weise, dass man nach Darstellung des Ammoniaksalzes demselben eine Spur Salpetersäure zusetzte, wodurch etwas Oel ausgeschieden wurde und dann durch nasse Filter die Salzlösungen filtrirt, wobei sie ganz klar durchgingen. Man befürchtete nämlich, neben dem sauren Oel noch eine Beimischung von Spuren von indifferentem Oel, bei dieser Art das Ammoniaksalz darzustellen, konnte man sicher sein, dass das indifferente Oel ausgeschieden sei.

Die beiden Ammoniaksalze wurden mit salpetersaurem Silber zersetzt. Die erhaltenen Silbersalze lieferten folgende Zahlenwerthe :

Silbersalz der Fraction I :

0,3243 Grm. Silbersalz lieferten 0,1461 Grm. Ag. = 45,05 % Ag.

Silbersalz der Fraction II :

0,3480 Grm. Silbersalz lieferten 0,1572 Grm. Ag. = 45,17 % Ag.

Es ergab zudem eine Elementaranalyse eines Silbersalzes, das aus dem mit Wasserdämpfen überdestillirten, gereinigten Oel (e) dargetsellt war, folgende Werthe :

0,2137 Grm. Silbersalz lieferten 0,2759 Grm. CO₂ und 0,1103 Grm. H₂O, was 35,21 % C und 5,73 % H entspricht, die Formel C₇H₁₃ Ag O₂ fordert theoretisch :

Kohlenstoff	35,44 %
Wasserstoff	5,48 „
Silber	45,56 „
Sauerstoff	13,50 „

Diese Elementaranalyse des Gesamtproductes (destillirt mit Wasserdämpfen), sowie die Silberbestimmungen der aus beiden Fractionen gewonnenen Silbersalze zeigen uns deutlich, dass das Oel (e), nachdem es mit Wasserdämpfen destillirt und so vom Chrom und sonstigen Verunreinigungen befreit war, nur ein Product darstellt.

Die bei der Elementaranalyse des Silbersalzes erhaltenen Zahlen stimmen nahe zu mit denen überein, welche man bei der Analyse der Fraction 217 — 230 (Seite 47) erhalten hat. Es kommt somit der oeligen Säure die Formel C₇H₁₄O₂ zu.

Die auf Seite 40 beschriebene harzige Masse, die eine Säure geliefert hatte, deren Silbersalz 40,31% Ag. ergab, ist wohl wahrscheinlich nichts anderes als ein Gemenge von

Chromoxyd und dieser Amethensäure, die durch längeres Kochen über freiem Feuer sich zu einer harzigen Masse zusammenballt. Möglich ist es immer, dass beim ersteren Verfahren, wo man die Oxydation ungemein energisch vor sich gehen lässt und dieselbe über freiem Feuer ausführt, zwei Säuren gebildet werden, auf dem später eingehaltenen und beschriebenen Wege, wo die energische Reaction durch verschiedene Vorsichtsmaassregeln vermieden und die Oxydation im Wasserbade vollendet wird, bildet sich jedenfalls nur die Amethensäure. Gegen die Annahme, dass die harzige Masse eine andere Säure enthält, spricht noch ganz besonders der Umstand, dass man bei der Oxydation des indifferenten Oels, die, wie wir später sehen werden, über freiem Feuer ausgeführt wurde, gleichfalls eine ganz eben solche harzige Masse gebildet wird, die bei der Untersuchung nur eine Säure von der Zusammensetzung und den Eigenschaften der Amethensäure lieferte.

Diese Säure, für die wir den Namen Amethensäure vorgeschlagen haben, besitzt, wie dieses schon in der Einleitung bemerkt wurde, nur einen sehr schwach sauren Charakter. Ist diese Säure an eine Base gebunden, so wird sie durch CO₂ wieder, wenigstens zum Theil ausgeschieden. Leitet man sehr lange in eine solche Salzlösung CO₂ ein, so kann man die Säure schliesslich ganz frei machen.

Die Amethensäure ist leichter als Wasser. Bei — 20° wird sie dickflüssig, erstarrt aber nicht. Auf das polarisirte Licht wirkt sie nicht ein. In Alkohol und Aether ist sie leicht löslich. Was die einzelnen Salze dieser Säure anbelangt, so sind sie sämmtlich sehr wenig charakteristisch. Der Vollständigkeit halber gebe ich hier eine kurze Beschreibung der von mir dargestellten.

Sie haben hauptsächlich nur insofern Interesse, als sie sämmtlich in ihrem Verhalten den Beweis für den schwach sauren Charakter dieser Säure liefern.

Kali und Natronsalz.

Zur Darstellung dieser beiden Salze wurde die freie Säure mit Wasser versetzt und hierauf eine concentrirte Lösung von kohlenurem Kali und Natron zugesetzt. Es entstand bei diesem Zusatz kein Aufbrausen und erst beim längeren Erwärmen fing sich allmählich CO_2 an zu entwickeln, dabei färbten sich beim Kochen die beiden Salzlösungen gelblich. Sie wurden über Schwefelsäure abgedampft, da man dasselbe auch auf dem Wasserbade der Zersetzung wegen vermeiden wollte. Das Kalisalz bildet nach dem völligen Abdampfen eine recht schöne krystallinische Masse, das Natronsalz dagegen eine syrupförmige. Um das überschüssig angewandte kohlenure Natron und Kali zu entfernen, wurden beide Salze mit absolutem, heissem Alkohol behandelt und hierauf die alkoholische Lösung von dem umgelösten Theil abfiltrirt und über Schwefelsäure eingedampft. Aus Alkohol krystallisirt weder das Kali noch Natronsalz, wohl aber, wie angegeben, aus wässriger Lösung das Kalisalz.

Ammoniaksalz.

In reinem Zustande das Ammoniaksalz darzustellen ist sehr schwierig. Fügt man zur Säure Wasser hinzu und dann Ammoniak bis zur neutralen Reaction, so erhält man eine trübe Lösung, setzt man dagegen eine kleine Menge Ammoniak mehr als zur Neutralisation nothwendig ist hinzu, so erhält man eine klare Flüssigkeit. Setzt man nun

Salpetersäure hinzu und zwar so viel, dass die Flüssigkeit noch immer alkalisch bleibt, so wird trotzdem dieselbe sogleich trübe, auch auf Zusatz von Wasser trübt sich das Ammoniaksalz. Man verfährt zur Darstellung des Ammoniaksalzes noch am besten in der Weise, dass man nicht alle Säure mit Ammoniak neutralisirt und die Salzlösung von der oeligen Säure durch ein nasses Filter trennt. Im trocknen Zustande bildet das Ammoniaksalz eine krystallinische Masse.

Kalksalz.

Es wurde zur Darstellung des Kalksalzes das Ammoniaksalz angewandt. Man fügte zu letzterem Kalkmilch hinzu und kochte bis kein Ammoniak mehr entwich. Hierauf wurde filtrirt und CO_2 eingeleitet, um den in Lösung gegangenen Kalk zu entfernen, es schied sich dabei sogleich etwas von der Säure ab. Man filtrirte und dampfte das Filtrat zum Theil auf dem Wasserbade ein und liess den Rest der Flüssigkeit über Schwefelsäure abdampfen. Das Salz bildet eine weisse, undeutlich krystallinische Masse. In kaltem Wasser kaum löslich, in heissem Wasser löste sich der grösste Theil des Salzes auf.

Das Kalksalz wurde noch auf eine andere Weise dargestellt. Da nämlich das Ammoniaksalz durch Kalkmilch schwer zersetzt wurde, so behandelte man die freie Säure direct mit Kalkmilch. Die Säure bildet mit dem Kalk eine knollige Masse. Dieselbe wurde längere Zeit gekocht, wobei sich nur ein Theil der Säure mit dem Kalk verband. Man filtrirte vom überschüssigen Kalk ab, leitete etwas CO_2 in das Filtrat (es wurde hierbei wieder etwas von der Säure abgeschieden), man filtrirte zum zweiten Male und

liess dann das Filtrat über Schwefelsäure eindampfen. Man erhielt hierbei eine gummiartige Masse.

Barytsalz.

Das Barytsalz wurde ganz ebenso wie das Kalksalz dargestellt und zwar das eine Mal durch Zersetzen des Ammoniaksalzes mit Barytwasser und sodann durch Behandeln der freien Säure mit Barytwasser. Das Barytsalz bildete in beiden Fällen eine gummiartige Masse.

Magnesiumsalz.

Das Magnesiumsalz wurde durch Zersetzen vom Ammoniaksalz dargestellt. Es bildet eine blumenkohlartige krystallinische Masse. In viel kaltem Wasser löslich. In kaltem und heissem Alkohol unlöslich.

Strontiansalz.

Das Strontiansalz wurde durch Behandeln der freien Säure mit kohlen-saurem Strontian dargestellt. Es bildet, wie das Kalk- und Barytsalz, eine gummiartige Masse.

Kupfersalz.

Das Ammoniaksalz wurde mit salpetersaurem Kupfer zersetzt, es bildete sich hierbei ein voluminöser Niederschlag, in kaltem und heissem Wasser unlöslich. In Alkohol löslich. Die alkoholische Lösung liess man an der Luft verdunsten. Es krystallisirte ein sehr schönes nadelförmiges Salz aus. Man suchte hierauf eine grössere Menge dieses, allem Anscheine nach sehr charakteristischen, Salzes darzustellen, und zwar ganz in derselben Art, wie soeben beschrieben worden ist. Es gelang, merkwürdiger Weise,

unter keinen Bedingungen das Salz wieder krystallisirt zu erhalten. Man bekam wohl einen grünen Niederschlag, der sich schon beim Schütteln mit kaltem Alkohol löste, aber aus dieser alkoholischen Lösung krystallisirte das Salz nicht, sondern beim Verdunsten des Alkohols schieden sich grüne harzige Oeltropfen aus. Man setzte zu einer solchen alkoholischen Lösung des Salzes etwas salpetersaures Kupfer hinzu in der Voraussetzung, dass vielleicht das zuerst erhaltene krystallinische Salz ein Doppelsalz von amethensaurem Kupfer und salpetersaurem Kupfer sei. Aber auch unter diesen Bedingungen krystallisirte das Salz nicht. Man brachte in die alkoholische Lösung des Kupfersalzes einige Kryställchen von dem zuerst krystallisirten Salze hinzu, auch unter diesen Bedingungen trat keine Krystallisation ein, sondern wie bei den übrigen Versuchen schieden sich immer nur grüne Oeltropfen aus.

Die übrigen Salze der schweren Metalle wurden durch Wechselersetzung des amethensauren Natron's und Kali's mit salpetersaurem Quecksilberoxyd, Cadmiumoxyd, Bleioxyd, Zinkoxyd dargestellt.

Man erhielt weisse, voluminöse, in kaltem Wasser unlösliche Niederschläge.

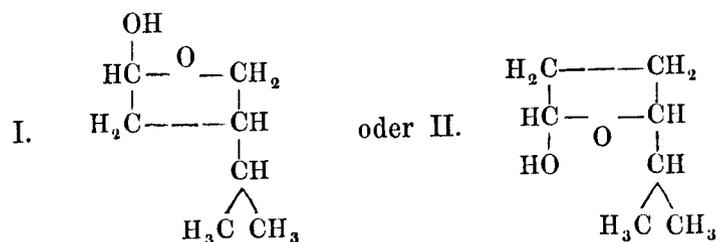
Bleisalz.

Das durch Wechselersetzung von amethensaurem Natron und salpetersaurem Bleioxyd dargestellte Salz bildet einen weissen voluminösen Niederschlag, der in kaltem und heissem Alkohol unlöslich ist. In heissem Wasser löst sich beim Kochen sehr wenig von dem Salz. Es scheidet sich beim Eindampfen dieser Lösung auf dem Wasserbade sowohl, als über Schwefelsäure amorphes Salz aus.

Silbersalz.

Das Silbersalz wurde, wie schon früher beschrieben, durch Zersetzung des Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silber dargestellt. In heissem Wasser nicht ganz unlöslich, krystallisirt aus heisser wässriger Lösung nicht.

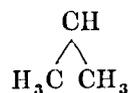
Es ist auf Seite 31 gezeigt worden, dass der Amethensäure eine der beiden Constitutionsformeln:



zukommen müsse.

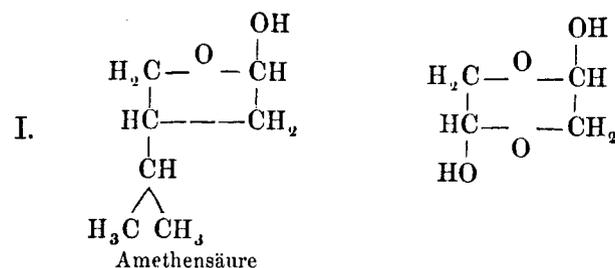
Um diese Frage zu entscheiden, wurde die Amethensäure mit saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure oxydirt.

Man ging von der Voraussetzung aus, dass entweder nach Wegoxydirung von



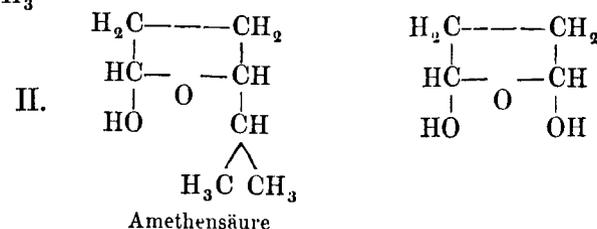
zu Kohlensäure und Essigsäure, ein Atom Sauerstoff und ein OH, oder nur ein OH in die Verbindung eintreten würde, wie folgende Formeln es verdeutlichen.

I. Es tritt ein O und ein OH nach Wegoxydirung von der Gruppe $\begin{array}{c} \text{CH} \\ \wedge \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array}$ in die Verbindung ein:



in diesem Falle müsste die Amethensäure der Formel I entsprechen.

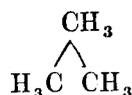
II. Es tritt nur ein OH nach Wegoxydirung von $\begin{array}{c} \text{CH} \\ \wedge \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array}$ in die Verbindung ein.



Zu diesem Zwecke wurde zuerst eine quantitative Bestimmung der bei der Oxydation auftretenden Kohlensäure ausgeführt und zwar in folgender Weise:

In einem Bechergläschen befand sich ein Gemisch von Schwefelsäure, saurem chromsaurem Kali (in grösseren Krystallen), Wasser und Amethensäure. Das Gläschen war mit einem umgekehrten Liebig'schen Kühler verbunden, an dessen aufsteigendem Ende eine Woulfe'sche Flasche angebracht war, die eine Mischung von Chlorbarium und Ammoniak (5 Theile Chlorbarium und 1 Theil Ammoniak) enthielt. Zwischen der Woulfe'schen Flasche und dem Kühler war noch ein Gläschen eingeschaltet, für den Fall, dass die Chlorbariummischung zurücksteigen würde.

Zur Oxydation wurden 1,2355 Grm. Amethensäure angewandt. Es erfordern dieselben, wenn die Gruppe



zu Kohlensäure und Essigsäure oxydirt werden und zugleich 1 O und 1 OH zum Rest hinzutreten soll, 1,14 Grm. Sauerstoff, mithin waren 7,07 Grm. saures chroms. Kali, 9,42 Grm. Schwefelsäure (sp. G. 1,84) und 7,5 Grm. H₂O erforderlich (149 Th. saures chromsaures Kali geben 24 Grm. Sauerstoff und 3 Grm. saures chromsaures Kali verlangen 4 Grm. oder 2,25 Cbc. Schwefelsäure zur vollständigen Zersetzung).

Die Oxydation war allem Anschein nach binnen vier Tagen beendet, es entwickelte sich wenigstens nach diesem Zeitraume keine Kohlensäure mehr. Man erhielt:

2,2120 Grm. BaCO₃, was 0,490 Grm. CO₂ entspricht
und 0,1312 Grm. BaSO₄, was 0,024 Grm. CO₂ entspricht,
mithin 0,514 Grm. CO₂,
theoretisch hätte man 0,41 Grm. CO₂ erhalten müssen.

Der Ueberschuss an CO₂, der bei dieser Oxydation erhalten wurde, stammt wahrscheinlich von einer weiteren Zersetzung der Amethensäure her.

Die im Kölbchen befindliche grüne, zum Theil harzige Masse wurde mit viel Wasser versetzt. Man erhielt eine grüne Lösung und eine geringe Menge einer in Wasser unlöslichen harzigen Masse.

Die grüne Lösung wurde so lange unter Zusatz von Wasser destillirt, bis das Destillat nicht mehr sauer reagirte. Hierauf neutralisirte man dasselbe mit kohlensaurem Natron und dampfte es bis zur Trockne ab. Das erhaltne Salz wurde in sehr wenig Wasser gelöst, mit einem Tropfen Salpetersäure angesäuert und mit salpetersaurem Silber versetzt. Der entstandene Niederschlag löste sich zum Theil in heissem Wasser, man filtrirte und liess ihn erkal-

ten, worauf das essigsäure Silber in schönen deutlichen Nadeln herauskrystallisirte. Man ersah also aus diesem Versuche, dass die Amethensäure zu Essigsäure, Kohlensäure und einer harzigen Masse oxydirt wird. Diese harzige Masse wurde mit Alkohol und Schwefelsäure gekocht, bis sie sich darin löste. Aus dieser Lösung gewann man eine kleine Menge einer krystallinischen Säure. Man prüfte dieselbe auf Bernsteinsäure, erhielt dabei jedoch nicht die für diese Säure charakteristische Eisenreaction.

Es konnte nämlich leicht bei der Oxydation der Amethensäure entweder eine der oben angegebenen Verbindungen entstehen, oder auch Bernsteinsäure in dem Fall, wenn die Amethensäure der Formel II entspricht, dagegen Malonsäure, falls ihr die Formel I zukommen würde.

Die Entscheidung der Frage, ob die Amethensäure der Formel I oder II entspreche, war jedoch auf dem Wege der Oxydation mittelst saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure nicht leicht mit Sicherheit zu bewerkstelligen, da die Verarbeitung der dabei entstandenen harzigen Masse sehr schwierig war und zugleich sehr wenig Untersuchungsmaterial lieferte.

In Folge dessen wurde ein anderer Weg eingeschlagen, um obige Frage zu lösen.

Bekanntlich hat Schlieper ¹⁾ auf Fettsäure Salpetersäure einwirken lassen, ebenso Carlet ²⁾, dann später Arppe ³⁾ diese Untersuchungen wieder aufgenommen, ebenso auch Wirz ⁴⁾.

1) Schlieper, Ann. d. Ch. u. Ph. LXX, pg. 121 (1849).

2) Carlet, Comptes rendus XXXVII, pg. 128 (1853).

3) Arppe, Ann. d. Ch. u. Ph. XCV, p. 242 (1855); CXV, p. 143 (1860); CXX, p. 288 (1861).

4) Wirz, Ann. d. Ch. u. Ph. CIV, p. 257 (1857).

Es wurde auch von mir dieses Verfahren eingeschlagen in der Voraussetzung, bei der Oxydation der Amethensäure mittelst Salpetersäure entweder Bernsteinsäure, oder Malonsäure zu erhalten, woraus dann, wie schon erwähnt worden, auf die Constitution der Amethensäure sichere Schlüsse hätten gezogen werden können.

Es wurden zu diesem Zwecke 9 Grm. Amethensäure mit der erforderlichen Menge concentrirter Salpetersäure ¹⁾ in eine wenig aufsteigende Retorte, die mit einem Liebig'schen Kühler verbunden war, gebracht und 8 Tage gekocht. Es entwickelten sich hierbei eine reichliche Menge von Zersetzungsproducten der Salpetersäure, somit wurde die Amethensäure von der Salpetersäure angegriffen. Das übergehende Destillat wurde von Zeit zu Zeit in die Retorte zurückgegossen. Da nach achttägigem Kochen noch immer unoxydirtes Oel mit den Dämpfen der Salpetersäure überging, so wurde noch eine kleine Menge Salpetersäure hinzugebracht und weitere zwei Tage gekocht, worauf alles Oel verschwunden war.

Der grösste Theil der Salpetersäure wurde hierauf abdestillirt, der Rest in eine Porcellanschale gebracht und mit viel Wasser abgedampft. Man erhielt als Rückstand eine krystallinische Masse und ein röthlich gelb gefärbtes Oel. Auf Zusatz von Wasser lösten sich die Krystalle und auch ein Theil des Oels. Nachdem die Salpetersäure mit den Wasserdämpfen vollkommen vertrieben war, dampfte man die Flüssigkeit in der, wie erwähnt, das röthlich gelb gefärbte Oel zum Theil gelöst, zum Theil ungelöst enthal-

1) 9 Grm. Amethensäure verlangen 12 Grm. Sauerstoff zur Oxydation und Ueberführung in Malonsäure, 12 Grm. Sauerstoff werden von 47 Grm. Salpetersäure geliefert.

ten war, ziemlich weit ein, filtrirte hierauf durch ein nasses Filter und trennte auf diese Weise die wässrige Flüssigkeit von einem Theil des röthlich gelb gefärbten Oels. Das wässrige Filtrat wurde weiter eingedampft. Beim Erkalten desselben schieden sich Krystalle aus, zugleich wurde die Mutterlauge durch sich ausscheidendes Oel getrübt. Man liess die Masse über Schwefelsäure stehen, bis alles Wasser verdunstet war und saugte dann mittelst des Bunsen'schen Waschapparats das Oel von den Krystallen vollkommen ab.

Das röthlich gelbe Oel ist in Alkohol und Aeter leicht löslich und scheint ein Nitroproduct der Amethensäure zu sein.

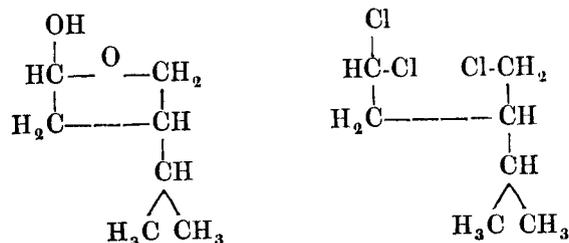
Nach einer Untersuchung erwiesen sich die Krystalle als oxalsaurer Kalk. Der Kalk stammte von dem Chlorcalcium, welches in geringer Quantität in der Amethensäure suspendirt war. Die Amethensäure war nämlich über Chlorcalcium mehrfach getrocknet worden.

Die Oxydation mittelst Salpetersäure war somit weiter gegangen, als man erwartet hatte, und somit lieferten auch diese Versuche keinen Aufschluss über die Frage, ob Formel I oder II der Amethensäure zukomme.

Einwirkung von fünffach Chlorphosphor auf Amethensäure.

Es wurden auf 5 Grm. Amethensäure 16 Grm. PCl_5 angewandt, in der Voraussetzung, dass das OH durch ein Cl und der Sauerstoff möglicherweise durch 2 Cl ersetzt würde. In diesem Falle müsste man ein Chlorür von nach-

stehender Formel erhalten (bei Annahme der Formel I für die Amethensäure):



Formel I. für die Amethensäure

PCl_5 wirkt in der Kälte nur sehr langsam auf die Amethensäure ein, erwärmt man auf dem Wasserbade, so geht die Reaction etwas rascher und lebhafter vor sich, dabei entwickeln sich Salzsäuredämpfe.

Nach längerer Behandlung der Säure mit PCl_5 löste sich von Letzterem ein Theil in der Säure, der grössere Theil des PCl_5 blieb unverändert. Schon aus diesem Umstande konnte man voraussehen, dass wahrscheinlich nur das OH durch Cl ersetzt wird.

Die Flüssigkeit wurde von dem unveränderten PCl_5 abgossen und zu derselben Wasser hinzugefügt, wobei sich ein farbloses Oel ausschied, dass nur um sehr wenig schwerer als Wasser ist. Da man daher dasselbe nicht gut mittelst einer Bürette von dem Wasser trennen konnte, so wurde es in Aether gelöst. Die aetherische Lösung liess man über Chlorcalcium trocknen, destillirte hierauf den Aether ab und leitete zuletzt noch durch das Oel trockene Luft, um die letzten Spuren vom Aether wegzuschaffen.

Das gebildete Chlorür ist farblos, sehr wenig beständig, es zersetzt sich sehr bald unter Entwicklung von Salzsäure und Bräunung. Mit Chlorcalcium in Berührung gebracht, geht die Zersetzung noch rascher vor sich.

Eine Chlorbestimmung des in beginnender Zersetzung sich befindlichen Productes lieferte folgende Werthe:

0,2194 Grm. Substanz ergaben 0,0287 Grm. Cl,
wogegen die Formel $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{ClO}$ — 0,0524
Grm. Cl verlangt.

Das gelblich grüne indifferente Oel.

Auf Seite 45 ist beschrieben worden, wie man eine grössere Quantität dieses indifferenten Oels erhalten hatte.

Nachdem man dasselbe von der wässrigen Flüssigkeit mittelst eines Scheidetrichters getrennt hatte, wurde es über Chlorcalcium getrocknet. Eine Portion des getrockneten Oels unterwarf man hierauf der fractionirten Destillation.

Die ersten Tropfen gingen bei 90° über, wahrscheinlich war das Oel noch nicht absolut trocken. Von $90-160^\circ$ stieg das Thermometer sehr rasch. Man erhielt folgende Fractionen:

- 1) $160-180^\circ$
- 2) $180-200$
- 3) $200-210$.

Ueber 210° fing sich das Oel an zu bräunen, somit trat Zersetzung ein. Nachdem die Fraction $160-180^\circ$ nochmals getrocknet war (über Chlorcalcium), wurde sie der Elementaranalyse unterworfen. Man erhielt hierbei folgende Werthe:

0,2995 Grm. Substanz gaben 0,7641 Grm. CO_2 und
0,3155 Grm. H_2O , was 69,54 % C und 11,70 %
H entspricht.

Die Fraction 180—200° ergab bei der Elementaranalyse folgende Zahlen:

0,2833 Grm. Substanz gaben 0,7819 Grm. CO₂ und 0,3225 Grm. H₂O, was 75,27 % C und 12,64 % H entspricht.

Die Fraction 200—210° ergab folgende Zahlen bei der Analyse:

0,2092 Grm. Substanz lieferten 0,5103 Grm. CO₂ und 0,2120 Grm. H₂O, was 66,52 % C und 11,25 % H entspricht.

Diese sehr weit von einander abstehenden Zahlenwerthe liessen vermuthen, dass man mit einem unreinen Product zu thun habe. Jedenfalls schien noch neben dem gelben Oel unverändertes Diamylen zugegen zu sein.

Es wurden desshalb die drei Fractionen 160—180°, 180—200° und 200—210° einer nochmaligen Fractionirung unterworfen, hierbei fing man folgende Producte auf:

- 1) 140—170°
- 2) 170—180
- 3) 180—190
- 4) 190—200
- 5) 200—210.

Die Fraction 170—180° ergab bei der Elementaranalyse folgende Werthe:

0,1726 Grm. Substanz lieferten 0,4758 Grm. CO₂ und 0,1975 Grm. H₂O, was 75,18 % C und 12,71 % H entspricht.

Die Fraction 180—190° ergab bei der Elementaranalyse folgende Werthe:

0,1186 Grm. Substanz gaben 0,3315 Grm. CO₂ und 0,1373 Grm. H₂O, was 76,23 % C und 12,86 % H entspricht.

Die Hauptmenge war bei 180—190°, etwas weniger bei 170—180° übergegangen.

Die für die Fraction 180—190° bei der Elementaranalyse erhaltenen Zahlen stimmen mit denen für die Formel C₁₀H₂₀O ganz gut überein:

	gefunden:	berechnet für C ₁₀ H ₂₀ O:
Kohlenstoff	76,23 %	76,92 %
Wasserstoff	12,86 „	12,82 „
Sauerstoff	— „	10,25 „

Es war somit zu vermuthen, dass dieser Körper mit dem Diamylenoxyd (C₁₀H₂₀O) von Bauer ¹⁾, welches derselbe durch Einwirkung von fein gepulvertem essigsäurem Silberoxyd auf C₁₀H₂₀Br₂ (Diamylenbromür) erhielt, identisch sei.

Bei der fractionirten Destillation begann Bauer's Product bei 165° zu sieden und der Siedepunkt stieg dann langsam zuletzt unter Bräunung des Rückstandes bis über 200°. Die Hauptmasse ging dabei von 170—180° über. Dieses Product ergab nach Bauer 76,7 % C und 13,5 % H.

Mein Product ging hauptsächlich bei 180—190° über und diese Fraction ergab bei der Analyse Resultate, die, wie wir gesehen haben, mit der Formel C₁₀H₂₀O sehr gut stimmen. Wahrscheinlich würde Bauer, wenn er das von 180—190° übergehende Product analysirt hätte, Zahlen bekommen haben, die gleichfalls mit der Formel C₁₀H₂₀O gestimmt hätten. Mein Product von 170—180° enthielt wahrscheinlich auch Diamylenoxyd, welches jedoch noch durch etwas Diamylen verunreinigt war.

1) Bauer, Sitzungsbericht d. K. Acad. d. Wissenschaften zu Wien. XLV, 2. pag. 276.

Man kann jedenfalls annehmen, dass das Diamylenoxyd zwischen 170—190° siedet.

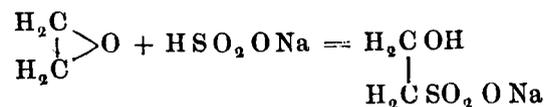
Das Oel hat im unreinen Zustande eine grünlich gelbe Farbe, wird es aber über Chlorcalcium vollständig getrocknet, oder lässt man es längere Zeit stehen, so bildet es eine vollkommen farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, die leichter als Wasser ist. Es hat einen penetranten, an Campher sehr stark erinnernden, Geruch.

Mit Wasser lässt es sich nicht mischen, es ist in Alkohol und Aether sehr leicht löslich. Auf das polarisirte Licht wirkt es nicht ein. Es hat bei 0° ein specifisches Gewicht 0,9402. Bei —17° wird das Oel nicht fest. Es brennt mit einer stark leuchtenden russenden Flamme.

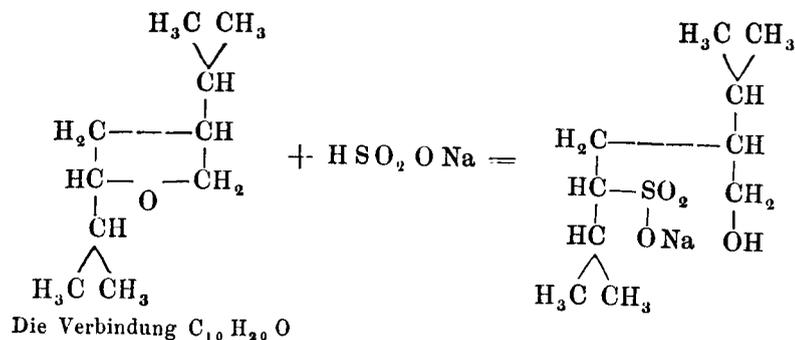
Ammoniakalische Silberlösung wird durch dasselbe sehr leicht reducirt.

Mit einer wässrigen Lösung von saurem schwefligsaurem Natron geschüttelt, bildet dieses Oel keine krystallinische Verbindung.

Bekanntlich hat Erlenmeyer und Darmstädter ¹⁾ die Isäthionsäure in der Art synthetisch dargestellt, dass sie auf Aethylenoxyd saures schwefligsaures Natron bei 100° einwirken liessen.



Ich versuchte gleichfalls diese Reaction mit dem von mir erhaltenen Körper C₁₀H₂₀O. Es konnte sich, wie nachstehende Formel zeigt, der folgende, sehr merkwürdige Körper hierbei bilden:



Es wurde zu diesem Zwecke zuerst das Oel mit saurem schwefligsaurem Natron bei 100° mehrere Tage erhitzt. Bei dieser Temperatur trat jedoch keine Reaction ein. Es wurde hierauf bis zu 150° und dann bis 200° erhitzt, aber auch bei diesen hohen Temperaturen wirkten die beiden Körper nicht aufeinander.

Alle die von mir beobachteten Eigenschaften des erhaltenen indifferenten Oels C₁₀H₂₀O stimmen mit denen, welche Bauer für das Diamylenoxyd angegeben hat, genau überein. Es scheint somit, dass beide Körper identisch sind.

Es erschien als sehr wahrscheinlich, dass dieses Oel C₁₀H₂₀O, welches ich gleichfalls als Diamylenoxyd bezeichnen will, ein Zwischenproduct bei der Oxydation des Diamylens bilde. Um diese Vermuthung durch das Experiment zu bestätigen, wurde das Oel weiter oxydirt, man erwartete hierbei die Bildung der Amethensäure.

1) Erlenmeyer und Darmstädter, Zeitschrift f. Chemie 1868, pag. 342.

Oxydation des Diamylenoxydes.

Es wurden 18 Grm. Diamylenoxyd zur Oxydation angewandt, dieselben erfordern 12 Grm. Sauerstoff, um in die Verbindung $C_7H_{14}O_2$ übergeführt zu werden, mithin mussten 78 Grm. saures chromsaures Kali und 105 Grm. Schwefelsäure angewandt werden, die in einem Liter Wasser aufgelöst wurden.

In der Kälte ging bei dieser verdünnten Oxydationsmischung gar keine Reaction vor sich, auch beim Erwärmen kam es zu keiner heftigen Einwirkung. Acht Tage wurde die Oxydation über freiem Feuer fortgesetzt, bis die Flüssigkeit ganz grün gefärbt war. Auch nach diesem Zeitraume war noch ein kleiner Theil des Oels unoxydirt geblieben. Bei der Oxydation des Oels wurde, ebenso wie bei der Oxydation des Diamylens, eine reichliche Kohlen säurebildung bemerkt.

Es hatte sich bei der Oxydation eine harzige Masse gebildet, die auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwamm. Die grüne Flüssigkeit wurde von der harzigen Masse getrennt, mit destillirtem Wasser versetzt und so lange destillirt, bis das Destillat nicht mehr sauer reagirte. Dasselbe wurde alsdann mit kohlen saurem Natron neutralisirt und zur Trockne eingedampft. Eine kleine Menge des Salzes mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, ergab kein Oel. Es war somit in der sauren Flüssigkeit keine ölige Säure gelöst, wie wir das bei der Oxydation des Diamylens beobachtet hatten. Der übrige Theil des Salzes wurde in

sehr wenig Wasser gelöst, mit einem Tropfen Salpetersäure angesäuert und mit salpetersaurem Silber zersetzt. Der entstandene Niederschlag in heissem Wasser gelöst, ergab beim Erkalten essigsames Silber in sehr schönen Nadeln. Es hatte sich also bei der Oxydation des Oels, ebenso wie bei der Oxydation des Diamylens, Kohlensäure und Essigsäure gebildet.

Wenn sich nun Amethensäure bei der Oxydation gebildet hatte, so musste dieselbe in der harzigen Masse enthalten sein, da, wie wir eben bemerkten, dieselbe in dem sauren Destillat nicht aufgelöst war.

Die harzige Masse wurde mit Wasser versetzt und destillirt, in der Erwartung, dass die Säure vielleicht mit den Wasserdämpfen übergehen würde. Nachdem die Destillation mehrere Stunden fortgesetzt war, zeigte es sich, dass das Destillat vollkommen neutral reagire und somit nichts von der Säure übergehe. Die harzige Masse wurde daher von der Flüssigkeit getrennt, getrocknet, fein zerrieben und mit Alkohol gekocht. Da sie sich in demselben nicht ganz löste, so wurde Schwefelsäure (1 : 3) zugesetzt und wiederum gekocht, bis sie sich vollkommen gelöst hatte. Man fügte kohlen saures Natron hinzu, wodurch das Chrom ausgefällt wurde, und kochte hierauf so lange mit umgekehrtem Kühler, bis keine Kohlensäure mehr entwich. Die Flüssigkeit wurde von dem Niederschlag abgossen und der Alkohol abdestillirt. Der Rückstand, zur Trockne abgedampft und mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, ergab ein sauer reagirendes Oel, welches durch Destillation mit Wasserdämpfen von der übrigen Flüssigkeit getrennt wurde.

Das Oel besass denselben Geruch wie die Amethensäure. Es wurde dasselbe zur Destillation eines Ammoniak-

salzes benutzt und aus diesem durch Zersetzen mit salpetersaurem Silber das Silbersalz erhalten.

Eine Silberbestimmung dieses Salzes ergab folgende Zahlen: 0,2067 Grm. Salz lieferten 0,0935 Grm. Ag. = 45,23 % Ag.

Eine Elementaranalyse dieses Salzes ergab folgende Werthe:

0,3052 Grm. Salz lieferten 0,3980 Grm. CO₂ und 0,1561 Grm. H₂O, was 35,56% C und 5,63% H entspricht.

C ₇ H ₁₃ Ag O ₂ verlangt	gefunden.
Kohlenstoff 35,44 %	35,56 %
Wasserstoff 5,48 „	5,63 „
Silber 45,55 „	45,23 „
Sauerstoff 13,50 „	

Man sieht also, dass bei der Oxydation des indifferenten Oels C₁₀H₂₀O, neben Kohlensäure und Essigsäure, dieselbe Säure wie bei der Oxydation des Diamylens d. h. Amethensäure gebildet wird, und dass dieses Oel somit nur ein Zwischenproduct bei der Oxydation des Diamylens bildet.

Oxydation des Oels C₁₀H₂₀O mittelst übermangansauren Kali's.

Es wurde nebenbei ein Oxydationsversuch mit übermangansaurem Kali ausgeführt. Man glaubte auf diesem Wege vielleicht die Oxydation leichter bewerkstelligen zu können und zugleich mehr von dem Untersuchungsobject dabei zu erhalten.

10 Grm. des Oels C₁₀H₂₀O verlangen zur Ueberführung in C₇H₁₄O₂ 6,1 Grm. Sauerstoff, mithin mussten 40,2 Grm. übermangansaures Kali angewandt werden.

In der Kälte tritt keine Reaction ein, über freiem Feuer konnte man den Kolben des heftigen Stossens wegen nicht erhitzen, so dass man die Oxydation in einem Wasserbade ausführte.

Beim Erwärmen scheidet sich bald Manganhyperoxyd aus, nach acht Stunden war alles übermangansaure Kali reducirt. Ueber dem Manganhyperoxyd befand sich eine wasserhelle Flüssigkeit, die stark alkalisch reagirte. Sie wurde abfiltrirt. Auf dem Filter blieb über dem Manganhyperoxyd eine beträchtliche Menge eines Oels zurück, welches nach einer Untersuchung sich als unverändertes Diamylenoxyd erwies, mithin war der geringste Theil desselben, trotz sämmtlich zur Oxydation verbrauchten übermangansauren Kali's, oxydirt worden. Wir ersehen schon daraus, dass die Oxydation mit übermangansaurem Kali ganz anders vor sich geht, als mit einem Gemisch von saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure.

Das Filtrat von dem Manganhyperoxyd entwickelte auf Zusatz von Schwefelsäure eine grosse Menge Kohlensäure, die Lösung wurde zu Trockne eingedampft und das hierbei resultirende Salz mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Es schied sich hierbei ein gelblich gefärbtes Oel aus. Man destillirte das Oel mit Wasserdämpfen über, erhielt hierbei ein sauer reagirendes wässriges Destillat und eine geringe Menge eines sauer reagirenden Oels. Dasselbe wurde von der wässrigen Flüssigkeit getrennt, gewaschen und hierauf zur Darstellung des Ammoniaksalzes verwandt, welches mit salpetersaurem Silber alsdann zersetzt wurde.

Das hierbei erhaltene Silbersalz ergab folgenden Silbergehalt:

0,1282 Grm. Substanz gaben 0,0393 Grm. Ag =
30,65% Ag.

Die saure Flüssigkeit sollte auf Essigsäure geprüft werden, zu diesem Zwecke wurde sie mit kohlen-saurem Natron neutralisirt und hierauf zur Trockne eingedampft. Der Rückstand in wenig Wasser gelöst und mit salpeter-saurem Silber versetzt, ergab einen voluminösen Niederschlag, der sich in heissem Wasser zum Theil löste (unter Zersetzung) und aus der heissen Lösung unter Zersetzung (Silberausscheidung) amorph ausschied. Der in heissem Wasser ungelöst gebliebene Antheil des Niederschlages sollte ausgewaschen und einer Analyse unterworfen werden. Derselbe löste sich aber beim Auswaschen in viel kaltem Wasser. Man dampfte die Lösung zuerst auf dem Wasserbade ein, und dann zur Trockne über Schwefelsäure. Es schied sich hierbei gleichfalls ein zum Theil zersetztes amorphes Silbersalz aus. Diese zersetzten Salze konnten natürlich nicht analysirt werden, es scheint jedoch aus dem ganzen Verhalten des erhaltenen Silbersalzes hervorzugehen, dass es kein essigsäures Silber war.

Man ersieht also, dass bei der Oxydation mit übermangansaurem Kali, neben Kohlensäure, sich eine oelige Säure bildet, die eine andere Zusammensetzung als die Amethensäure besitzt, auch wird wie es scheint keine Essigsäure gebildet und durch die theoretisch zur Ueberführung des Oeles $C_{10}H_{20}O$ in die Säure $C_7H_{14}O_2$ nothwendige Menge von übermangansaurem Kali, nur ein sehr geringer Theil des Oeles $C_{10}H_{20}O$ oxydirt.

Diese Beobachtung über die verschiedene Wirkung von

übermangansaurem Kali und einem Gemische von Schwefelsäure und saurem chromsauren Kali steht nicht vereinzelt da, ähnliche Erfahrungen sind vielfach gemacht worden, wir wissen jetzt nach den Untersuchungen von Chapman und Thorpe ¹⁾ und Chapman und Smith ²⁾, dass die Oxydation nicht nur anders verläuft, je nachdem welches Oxydationsmittel angewandt wird, sondern auch, dass die Einwirkung von Uebermangansäure auf organische Körper ganz verschieden ist, je nachdem man sie in sauren, oder alkalischen Lösungen stattfinden lässt. Zu denselben Resultaten ist auch Berthelot ³⁾ gelangt.

Ueber die Einwirkung von Brom und fünffach Bromphosphor auf das Oel $C_{10}H_{20}O$.

Lässt man Brom, wie Bauer ⁴⁾ gezeigt hat, auf die ätherische Lösung von Diamylen einwirken und zwar bei einer Temperatur von $-17^{\circ}C.$, so bemerkt man keine Gasentwicklung, das Brom addirt sich zum Diamylen hinzu, man erhält das Diamylenbromür $C_{10}H_{20}Br_2$.

Wenn man dagegen Brom bei gewöhnlicher Temperatur auf Diamylen einwirken lässt und das Gefäss, in dem man

1) Chapman und Thorpe. An. Ch. u. Ph. CXLII, pag. 162.

2) Chapman und Smith. Zeitschrift f. Chemie. 1867, pag. 477.

3) Berthelot, Bulletin de la société chimique, nouvelle série, VIII, pg. 390 (1868); Ann. d. Ch. u. Ph., Sp.-Bd. VI, pg. 181 (1868); Comptes rendus LXIV, pg. 35 (1867); Ann. d. Ch. u. Ph. Sp.Bd. V, pg. 95 (1867).

4) Bauer, Sitzb. d. K. Ac. d. Wissenschaften zu Wien, XLIII, pg. 87.

die Reaction vornimmt, nur mittelst kaltem Wasser abkühlt, so verbindet sich jeder Tropfen Brom mit dem Diamylen unter starkem Zischen und reichlicher Bromwasserstoffentwicklung. Das so erhaltene Product wurde mit kohlen-saurem Natron geschüttelt, gewaschen und getrocknet.

Eine Analyse dieses Productes ergab folgende Werthe:

0,2082 Grm. Substanz lieferten 0,2453 Grm. CO_2
und 0,0987 Grm. H_2O , was 32,13 % C und 5,55 %
H entspricht.

Diese Zahlen stimmen nahezu mit den für die Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{Br}_3$ berechneten überein:

	gefunden		berechnet für
			$\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{Br}_3$
Kohlenstoff	32,13	—	31,66
Wasserstoff	5,26	—	5,01
Brom	—	—	63,33

Lässt man Brom in derselben Weise auf das Oel $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$ einwirken, so entsteht gleichfalls eine starke Bromwasserstoffentwicklung, es müssen auch hierbei sich Bromsubstitutionsproducte bilden.

Es lag in meiner Absicht aus dem Oel $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$ (Diamylenoxyd) das Diamylenbromür darzustellen. Ich liess zu diesem Zwecke auf das Oel $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$ fünffach Bromphosphor einwirken.

Theoretisch fordern 13,3 Grm. vom Oel $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$ 36 Grm. PBr_5 um in $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{Br}_2$ übergeführt zu werden. Man liess zuerst fünffach Bromphosphor auf das Diamylenoxyd bei -15° einwirken, da, wie Bauer gezeigt hat, bei gewöhnlicher Temperatur Diamylenbromür sehr leicht zersetzt wird. Es zeigte sich aber, dass PBr_5 bei so niedriger Temperatur auf das Oel gar nicht einwirkt, dagegen geht bei gewöhnlicher Temperatur die Reaction sehr

ruhig und sehr langsam unter Bromwasserstoffentwicklung vor sich.

Die hierbei entstandene braunrothe Flüssigkeit wurde mit Wasser versetzt, man erhielt ein schwarz braun gefärbtes Oel, welches mit viel Wasser gewaschen wurde. Man löste das Oel in Aether, trocknete diese ätherische Lösung über Chlorcalcium, destillirte hierauf den Aether ab und leitete durch das Oel längere Zeit Luft, um auch die letzten Spuren des Aethers zu entfernen. Von der so erhaltenen braunen oeligen Flüssigkeit wurde eine Brombestimmung gemacht:

0,1602 Grm. Substanz lieferten 0,0390 Grm. Br.
= 24,34 % Br.

Die Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{Br}_2$ verlangt 53,33 % Br.

$\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{Br}$ „ 36,48 „ „

$\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{Br}_3$ „ 63,33 „ „

Das Product war somit jedenfalls noch nicht rein, man vermuthete neben dem gebildeten Bromür noch unverändertes Diamylenoxyd. Um es völlig rein zu erhalten, wurde das Oel mit Wasserdämpfen überdestillirt und in zwei Fractionen aufgefangen. Die erste war leichter als Wasser, war somit unverändertes Diamylenoxyd, die zweite Fraction war dagegen schwerer als Wasser und musste somit die Bromverbindung sein. Dieses schwerere Oel wurde vom Wasser getrennt und über Chlorcalcium getrocknet.

0,2021 Grm. dieses Oels gaben 0,0684 Grm. Br.
= 33,84 % Br.

Eine Elementaranalyse dieser Bromverbindung ergab folgende Werthe:

0,3160 Grm. Substanz lieferten 0,6790 Grm. CO_2
und 0,2741 Grm. H_2O , was 58,60 % C und
9,63 % H entspricht.

Der Formel $C_{10}H_{20}Br_2$ entsprechen.	Der Formel $C_{10}H_{19}Br$ entsprechen.
Kohlenstoff 40,00 %	54,79 %
Wasserstoff 6,66 „	8,67 „
Brom 53,33 „	36,48 „
Der Formel $C_{10}H_{19}Br_3$ entsprechen.	
Kohlenstoff 31,66 %	
Wasserstoff 5,01 „	
Brom 63,33 „	

Die bei der Elementaranalyse erhaltenen Zahlen stimmen am besten mit denen für die Formel $C_{10}H_{19}Br$ berechneten überein. Die Differenz wird wohl nur davon herrühren, dass in dem analysirten Producte neben der Bromverbindung immer noch etwas Diamylenoxyd enthalten war, welches durch einmalige Fractionirung mit Wasserdämpfen nicht völlig weggeschafft werden konnte ¹⁾.

Die Bildung des erhaltenen Monobromdiamylen lässt sich sehr einfach in der Art erklären, dass man bei Behandlung des Diamylenoxyds mit PBr_5 die Bildung von Diamylenbromür annimmt, welches sich unter Bromwasserstoffentwicklung in Monobromdiamylen zersetzt.

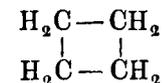
Aus diesem Monobromdiamylen wird sich jedenfalls durch Behandeln mit alkoholischer Aetznatronlauge das von Bauer ²⁾ dargestellte Rutylen $C_{10}H_{18}$ darstellen lassen. Mangel an Material verhinderte mich diesen Versuch auszuführen.

1) Der Bromgehalt entspricht dem Verhältniss 92,66 % $C_{10}H_{19}Br$ auf 7,34 % $C_{10}H_{20}O$, wornach der Kohlenstoffgehalt des Gemenges 56,85 betragen müsste.

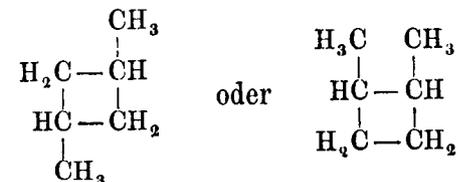
2) Bauer, Sitzungsber. d. K. Acad. d. Wissenschaften zu Wien. LI, pag. 1. 1860.

Resultat.

Das Studium der Oxydationsproducte des Diamylen hat uns gelehrt, dass bei dem Polyolen, dem Diamylen, keine doppelte Bindung zweier Kohlenstoffatome, wie bei den Monoolenen angenommen werden kann. Dasselbe wird wahrscheinlich auch für die übrigen Polyole: das Diäthylen, Dipropylen, Dibutylen u. s. w. gelten müssen. Es würde dann dem Diäthylen die Formel



und dem Dipropylen die Formel



zukommen.

Zugleich haben wir gesehen, dass bei dem Polyolen $C_{10}H_{20}$ eine geschlossene Kette gebildet wird, indem vier Kohlenstoffatome sich einfach mit einander verbinden ¹⁾.

1) Hlasiwetz (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin. 1870. Nr. 10, pag. 539) nimmt an, dass bei dem Diamylen eine geschlossene Kette durch einfache Bindung aller zehn Kohlenstoffatome entstehe.

THESEN.

- 1) Die Constitutionstheorie ist eine höhere Entwicklungsstufe der Gerhardt-Williamson'schen und Kolbe'schen Typentheorie.
 - 2) Der Kohlenoxyd ist die einzige bis jetzt bekannte ungesättigte Kohlenstoffverbindung.
 - 3) Das Ozon steht zu dem Sauerstoff in demselben Verhältniss, wie das Aethylen zum Trimethylen (Propylen).
 - 4) Ein Schulunterricht, welcher von den Erfahrungswissenschaften gänzlich abstrahirt, wirkt nicht wahrhaft erziehend.
 - 5) Die Methode des Unterrichts in der Chemie in den Schulen entspricht den heutigen Anforderungen der Pädagogik nicht.
 - 6) Die Valenz der Elemente ist constant.
-