Beiträge zur Kenntniss des salzsauren Acroleïns.

Von

Dr. Aug. Taubert.

Das zu den vorliegenden Versuchen dienende salzsaure Acroleïn, das, wie bekannt, mit dem Epichlorhydrin metamer ist, ist nach dem bekannten Verfahren dargestellt worden, welches darin besteht, trockenes Salzsäuregas zu gut gekühltem, möglichst gereinigtem Acroleïn zu leiten. Um nicht ein beim Aufbewahren unter Wasser oder nachherigen Trocknen über Schwefelsäure sich gelb bis dunkelbraun färbendes Präparat zu gewinnen, ist nöthig, es sogleich nach seiner Darstellung durch oft wiederholtes Waschen mit Wasser von der anhaftenden Salzsäure zu befreien und es unter Wasser, welches von Zeit zu Zeit zu erneuern ist, aufzubewahren. Nur auf diese Weise gelingt es, das salzsaure Acroleïn unzersetzt und mit weisser Farbe zu erhalten, welche sich auch beim Trocknen über Schwefelsäure bis zur beginnenden Zersetzung kaum merklich verändert.

I. Salzsaures Acroleïn und alkoholhaltiges Natriumalkoholat.

Bei der Einwirkung von Natriumalkoholat auf salzsaures Acroleïn konnte möglicherweise unter Bildung von Natriumchlorid ein Körper entstehen, welcher an Stelle des Chlors im salzsauren Acroleïn die Aethoxylgruppe enthielte:

$$C^3H^4O,HCl + C^2H^5ONa = C^3H^4O,HOC^2H^5 + NaCl.$$

Von diesem Körper, welcher wie eine Verbindung von Acro-

lëin mit Aethylalkohol zusammengesetzt sein würde, darf nun, so weit die Untersuchungen reichen, mit ziemlicher Bestimmtheit angenommen werden, dass er bei der stattgehabten Einwirkung wirklich entstanden sei, aber freilich nur in verhältnissmässig geringer Menge neben mehreren anderen Producten.

Das zu dem Versuche verwandte alkoholische Natriumalkoholat war in dem Verhältniss von 1 Theil Natrium zu 9 Theilen absolutem Alkohol im Wasserstoffstrome dargestellt worden; das salzsaure Acrolëin hatte so lange über Schwefelsäure gestanden, bis es anfing, sich zu zersetzen, also als trocken angesehen werden konnte. Von dem Natriumalkoholat wurde immer ein geringer Ueberschuss angewandt, als erforderlich war, um alles Chlor des salzsauren Acrolëins in Natriumchlorid umzusetzen.

Werden beide Körper bei gewöhnlicher Temperatur zusammengegeben, so ist keine Einwirkung zu bemerken, aber das Erwärmen im Wasserbade reicht hin, dieselbe rasch vor sich gehen zu lassen. Wird das Wasserbad, auf welchem, ohne das Wasser selbst zu berühren, der die beiden Substanzen enthaltende Kolben ruht, der seinerseits mit umgekehrtem Kühler verbunden ist, bis zum Sieden des Wassers erhitzt, so tritt bald eine lebhafte Einwirkung ein. Die beiden Körper schmelzen zu einer gelben bis braunen Flüssigkeit, welche leicht, unter ziemlichem Schäumen, in's Sieden geräth, wobei dann eine reichliche Ausscheidung von Natriumchlorid statthat. Bei angewandten 40 Grammen salzsauren Acrolëins und der sich darauf berechnenden Menge von alkohol. Natriumalkoholat bedurfte es etwa eines 4 bis 5stündigen Kochens, um die Reaction vollständig zu Ende zu führen und eine vermehrte Ausscheidung von Kochsalz nicht mehr bemerken zu lassen.

Nach Beendigung der Einwirkung wurde zunächst der dabei frei gewordene Alkohol aus dem Wasserbade abdestillirt; derselbe war rein und enthielt kein anderes flüchtiges Product. Die von Alkohol möglichst befreite Flüssigkeit wurde nun mit ziemlich vielem Wasser versetzt. Dabei wird ein sehr dickflüssiger, braun bis schwarz gefärbter Körper, je nach der weissen oder dunkleren Farbe des angewandten salzsauren Acrolëins, ausgefällt, welcher sich am Boden ansammelt. Die übrige Flüssigkeit scheidet sich in zwei Schichten, in eine untere wässerige und eine obere ölige Schicht; die erstere ist von rothbrauner, die letztere von hellgelber Farbe. Die beiden oberen Flüssigkeiten von dem am Boden sich ansammelnden, dickflüssigen Körper durch Decantiren zu trennen, gelingt sehr schwierig, da letzterer beim Nachspülen mit Wasser

sehr leicht zum Theil mit hinweggeführt wird. Es muss deshalb das Decantiren mit grösster Vorsicht ausgeführt werden und ist es rathsam, die letzten Partien anhängenden öligen Productes durch Ausziehen mit Aether, worin letzteres löslich ist, wegzunehmen. Sollte indess ein Theil des Körpers hinweggespült werden, so übt dieses sonst keinen Einfluss auf den Fortgang der Operation aus und wird er, wie im Weiteren ausführlicher erwähnt werden wird, später leicht wieder gewonnen.

Zunächst wurde nun die auf der wässerigen Lösung schwimmende ölige Schicht näher in's Auge gefasst. Das Oel wurde, als es sich nach einigem Stehen vollständig über der alkalischen, wässerigen Lösung angesammelt hatte, durch Abheben davon getrennt, nun abermals mit vielem Wasser versetzt und dann mit diesem destillirt, denn Vorversuche hatten ergeben, dass es seiner Hauptmenge nach mit Wasserdämpfen übergeht. Um gefährliches, stossweises Kochen zu vermeiden, ist es rathsam, die Destillation bei Gegenwart eines Papierschnitzels vorzunehmen.

Zuerst geht mit dem überdestillirenden Wasser ein Körper über, welcher schon im vorgelegten Kühler erstarrt. Dieser letztere muss deshalb so lange mit heissem Wasser gefüllt werden, als die übergehenden Oeltropfen in der gut gekühlten Vorlage noch zu einer farblosen, krystallinischen Masse erstarren; findet dies nicht mehr statt, so ist die Vorlage zu wechseln und das in den Kühlapparat gegebene heisse Wasser durch kaltes zu ersetzen.

In ziemlich reicher Menge destillirt nun mit Wasser ein farbloses, in Wasser unlösliches, ziemlich dickflüssiges Oel über, welches einen angenehmen, fruchtartigen Geruch verbreitet und sich am Boden der Vorlage ansammelt oder doch, wenn es als grosse Tropfen auf der Wasseroberfläche schwimmt, bei leichtem Schütteln sofort zu Boden sinkt.

Die Destillation muss fortgesetzt werden, bis keine Oeltröpfchen im übergehenden Wasser mehr zu bemerken sind. Die letzten Partien des mit Wasserdämpfen übergehenden Oeles sind verhältnissmässig schwer damit destillirbar. Als mit Wasserdämpfen nicht übergehend bleibt zurück ein sehr dickflüssiger, an den Glaswänden haftender, in Wasser unlöslicher Körper, von rother bis brauner Farbe.

Die ölige Flüssigkeit, welche sich, wie eben beschrieben, beim Versetzen der entstandenen Producte mit Wasser als leichteste Schicht absonderte und welche ausser nach dem angeführten Verfahren auch noch leicht durch Ausziehen mit Aether von den

übrigen Körpern (dem an Boden sich ansammelnden, dickflüssigen und der wässerigen, alkalischen Flüssigkeit) getrennt werden kann, war also durch Destillation mit Wasserdämpfen in 3 verschiedene Producte, welche mit den auf einander folgenden Buchstaben: A, B, C, bezeichnet werden mögen, zerlegt worden.

A, ist das zuerst übergehende Product, welches im Kühler, oder wenn dieser heiss gehalten wird, in der gekühlten Vorlage erstarrt.

B, wurde als farblose, ölige Flüssigkeit gesammelt, und

C, blieb als mit Wasserdämpfen nicht destillirender Körper zurück.

Der leichteren Uebersicht halber möge an dieser Stelle sogleich hinzugefügt werden, welche anderen Producte noch bei der Einwirkung von alkoholischem Natriumalkoholat auf salzsaures Acrolëin entstanden sind.

D, wurde beim Ansäuren der alkalischen, wässerigen Lösung mit Salzsäure als ein dunkelgelber, harzartiger Körper flockig ausgeschieden und

E, ist eine in der vom Harz durch Filtration getrennten wässerigen Flüssigkeit als Natriumsalz enthaltenen Säure.

Endlich ist unter

F, noch das Product zu erwähnen, welches sogleich beim Versetzen der neuentstandenen Producte mit Wasser sich ausschied und als sehr dickflüssiger Körper am Boden ansammelte.

Das mit

A

bezeichnete, mit Wasserdämpfen zuerst übergehende, krystallinisch erstarrende Product wurde von dem wenigen, ihm beigemischten ölförmigen Körper durch wiederholte Destillation mit Wasserdämpfen gereinigt.

Seinen Eigenschaften und seinem Verhalten nach konnte es nichts Anderes, als Metacrolëin sein, die bekannte polymere Modification des Acrolëins, welche von Geuther und Cartmell[1]) zuerst dargestellt wurde. Es bildet farblose, lang nadelförmige Krystalle, besitzt einen angenehmen, gewürzigen Geruch und einen erst kühlenden, dann etwas brennenden Geschmack. Es ist leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser; aus seiner alkoholischen Lösung wird es durch Wasser ausgeschieden. Con-

---

[1]) Annal. der Chem. und Pharm. Bd. 112, p. 6.

centrirte Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure lösen es unter Entwicklung von Acroleïndämpfen; wird letztere Säure kalt und mässig concentrirt angewandt, so geräth das Metacroleïn dabei in eine lebhaft rotirende Bewegung. Beim Erhitzen geht es in gewöhnliches Acroleïn über. Sein Schmelzpunkt liegt bei 50°, sein Erstarrungspunkt bei 47°. Alle diese Eigenschaften besass auch das Product A.

Demnach ist die Einwirkung von Natriumalkoholat auf salzsaures Acroleïn, wenn das Metacroleïn überhaupt ein primäres Umsetzungsproduct ist, theilweise analog der des Kaliumhydroxyds. Der Hergang verläuft dann nach der Gleichung:

$$nC^3H^4O \,.\, HCl + nC^2H^5NaO = (C^3H^4O)^n + nC^2H^6O + nNaCl.$$

Das zweite mit Wasserdämpfen überdestillirende Product, welches mit

B

bezeichnet worden ist, stellt, wie schon erwähnt, eine farblose, ölige, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether lösliche Flüssigkeit dar. Sie besitzt einen scharfen und zugleich bittern Geschmack, der gewürzige Geruch erinnerte sofort an den des Metacroleïns, von welcher Verbindung es also noch beigemischt enthielt.

Da von diesem Product erwartet wurde, dass es der Hauptsache nach wohl die durch Auswechslung des Chlors im salzsauren Acroleïn gegen die Oxäthylgruppe entstehende Verbindung sei, so wurde dasselbe, als es nach der Destillation mit Wasserdämpfen vom Wasser durch Abheben befreit und dann durch längeres Stehen über Schwefelsäure vollständig getrocknet war, zunächst analysirt.

0,3307 Gramme Substanz lieferten:
OH^2 = 0,2510 Gr., entspricht
H = 0,02778 Gr. = 8,4 pC.
CO^2 = 0,75515 Gr., entspricht
C = 0,20595 Gr. = 62,3 pC.

Das Ergebniss einer zweiten Analyse war:

0,2445 Gr. Substanz lieferte:
OH^2 = 0,1876 Gr., entspricht
H = 0,02084 Gr. = 8,5 pC.
CO^2 = 0,5468 Gr., entspricht
C = 0,14899 Gr. = 60,9 pC.

Diese beiden Analysen ergaben freilich von der Formel der gesuchten Substanz weit abweichende Resultate, denn die Verbindung

$$C\begin{matrix}CH^3\\H.OC^2H^5\\O\\H\end{matrix} = C^5H^{10}O^2$$

verlangt:			gefunden I.	gefunden II.
C^5	= 60	58,8	62,3	60,9
H^{10}	= 10	9,8	8,4	8,5
O^2	= 32	31,4	—	—
	102	100,0.		

Die Resultate der obigen Analysen in Verbindung mit dem Geruch der Substanz nach Metacrolëin, welches 64,3 pC. Kohlenstoff und 7,1 pC. Wasserstoff enthält, zeigten, dass der analysirte Körper ein Gemenge sei von der Aethoxylverbindung und Metacrolëin. Um diese beiden Körper von einander zu trennen, wurde zunächst, auf frühere Erfahrungen gestützt, die fractionirte Destillation mit Wasserdämpfen versucht. Von dem in drei Portionen gesammelten Destillate wurde das erste, leichtest übergehende und das letzte, schwerst übergehende Product vom Wasser befreit, über Schwefelsäure vollständig getrocknet und dann der Verbrennung unterworfen.

a) Die Analyse des mit Wasserdämpfen leichtest übergehenden Productes ergab 8,0 pC. Wasserstoff und 62,1 pC. Kohlenstoff,

b) die Analyse des mit Wasserdämpfen schwerst übergehenden Productes ergab 9,2 pC. Wasserstoff und 59,8 pC. Kohlenstoff.

Die aus beiden Analysen resultirenden Zahlenwerthe zeigen deutlich die Richtigkeit der ausgesprochenen Vermuthung, denn die Zusammensetzung des zuerst übergehenden Destillates nähert sich mehr der des Metacrolëins, während die des zuletzt übergehenden Productes mehr derjenigen der Aethoxylverbindung nahe kommt. Eine vollständige Trennung schien mir auf diese Weise aber nicht möglich.

Ein Versuch, das Metacrolëin durch Auskrystallisirenlassen beim Stehen in Winterkälte von dem flüssigen Körper zu trennen, führte gleichfalls nicht zu dem gewünschten Ziele; ein Theil des Metacrolëins krystallisirte zwar aus und konnte durch vorsichtiges Abgiessen der Flüssigkeit von dieser getrennt werden, aber ein nicht unbeträchtlicher blieb immerhin noch in Lösung.

Auch ein Versuch, das Metacroleïn durch Schütteln mit verdünnter Salzsäure, welche es bekanntlich in Acroleïn umsetzt, zu entfernen, misslang, denn unter starker Entwicklung von Acroleïndämpfen wurde die ganze Substanz zersetzt.

Es blieb nun noch übrig, zu versuchen, ob die gesuchte Substanz durch Destillation für sich etwa von dem ihm beigemischten Metacroleïn zu reinigen sei. War die Aethoxylverbindung überhaupt unverändert destillirbar, so war die Möglichkeit einer Trennung beider Körper gegeben; denn bekanntlich ist das Metacroleïn in der Hitze nicht beständig, sondern geht, indem der Siedepunkt fortgesetzt bis 170° steigt, in Acroleïn über. Dieses letztere war dann leicht durch fractionirte Destillation wegzunehmen oder konnte verdunsten gelassen werden.

Zwei Vorversuche, mit geringen Quantitäten angestellt, ergaben, dass der gesuchte Körper destillirbar sei, wenn auch jedenfalls unter einiger Zersetzung. Unter reicher Entwicklung von Acroleïndämpfen beginnt die Destillation des Gemisches, indem das Thermometer je nach der geringeren oder grösseren Menge der angewandten Substanz bis mehr oder weniger nahe an 170° steigt oder diese Temperatur noch etwas überschreitet. Im weiteren Verlaufe der Destillation, welche am vortheilhaftesten in einem Destillationskölbchen vorgenommen wird, verringert sich die Entwicklung von Acroleïndämpfen mehr und mehr. — Nach dem Stehen über Schwefelsäure war das Destillat, welches zunächst noch stark den Geruch nach Acroleïn besass, als ein neues, eigenartiges Product, wie es im Laufe der Untersuchung noch nicht beobachtet worden war, zu erkennen. Dem Geruche nach erinnerte es weder an Acroleïn, noch an Metacroleïn. Eine mit einer sehr geringen Menge der durch Destillation erhaltenen neuen Substanz vorgenommene Analyse ergab einen um 2 pC. zu geringen Kohlenstoffgehalt, aber richtigen Wasserstoffgehalt. Es wurden nun 22 Gr. der öligen Mischsubstanz im mit umgekehrtem Kühler verbundenen Destillationskölbchen erhitzt. Der Siedepunkt stieg rasch bis 170° und dann eine Zeit lang bis 185°; um 170° blieb er lange unverändert stehen. Es schien deshalb vortheilhaft, das Erhitzen zum Sieden öfters zu unterbrechen (etwa nach je einviertelstündigem Kochen) und das gebildete Acroleïn, welches in bedeutenden Mengen entwickelt wurde und im vorgelegten, umgekehrten Kühler sich condensirte, durch vorsichtiges Erhitzen über freiem Feuer bis 110° wegzunehmen. Diese Operation wurde wiederholt fortgesetzt, bis der Siedepunkt der zurück-

gebliebenen Flüssigkeit nicht mehr 170° erreichte, sondern ein stetiges Fallen desselben stattfand.

Als nach mehrstündigem Kochen das Sinken des Thermometers eintrat, also angenommen werden durfte, dass alles Metacrolëin in Acrolëin übergeführt sei, waren, als die geringe Menge der im Destillationskölbchen zurückgebliebenen Substanz noch einige Zeit erhitzt wurde, immer erneute Mengen von Acrolëindämpfen zu bemerken, während innerhalb des Restes der Substanz sich eine beginnende Verkohlung zeigte. Diese erneute Bildung von Acrolëin, auch bei Abwesenheit von Metacrolëin, konnte keinen andern Grund haben, als dass das gesuchte Product beim Erhitzen, unter Acrolëinentwicklung, sich selbst zerlege, welche Annahme auch durch spätere Versuche bestätigt wurde.

Das Product $C^3H^4O.H.OC^2H^5$ konnte nunmehr nur in dem bis 110° übergegangenen Destillate enthalten sein, oder wenn es zersetzt worden war, musste letzteres die Zersetzungsproducte enthalten. Das Destillat wurde aus dem Wasserbade destillirt, wobei nur der kleinere Theil, welcher ein über 100° siedendes Product darstellte, zurückblieb.

Die aus dem Wasserbade übergegangene Portion wurde noch einmal vorsichtig aus ersterem destillirt, um zu sehen, ob sie nur aus Acrolëin oder aus diesem und Alkohol, den Zersetzungsproducten des gesuchten Körpers, bestehe. Letzterer fand sich indess nicht vor, denn die ganze Flüssigkeit ging bei 53° über, während nur in den harzartigen Zustand verändertes Acrolëin zurückblieb.

Der aus dem Wasserbade nicht übergegangene Theil wurde nun über freiem Feuer destillirt. Das Thermometer stieg, unter Entwicklung bedeutender Mengen von Acrolëindämpfen, ziemlich rasch bis 120°, weit minderrasch dann bis 140°, wobei eine Entwicklung von Acrolëin kaum mehr zu bemerken war. Das zwischen 120° und 140° übergegangene Destillat wurde sogleich durch nochmalige Destillation zu rectificiren gesucht und das übergehende Product in zwei Portionen aufgefangen, als eine zwischen 120° und 130°, und als eine zwischen 130° und 140° übergehende. — Im Destillationskölbchen blieb ein braungefärbter, über 140° siedender Rückstand zurück, welcher, wenn er weiter erhitzt wurde, unter raschem Steigen des Thermometers weitere Zersetzung zu erleiden schien.

Das zwischen 130° bis 140° übergehende Product, welches in geringerem Maasse den Geruch nach Acrolëin besass, als das zwischen 120° und 130° aufgesammelte, wurde über Schwefelsäure

gestellt, wobei der Acroleïngeruch bald verschwand, und dann analysirt.

0,2125 Gr. Substanz lieferten
OH^2 = 0,1897 Gr., entspricht
H = 0,02108 = 9,8 pC.

und

CO^2 = 0,44105 Gr., entspricht
C = 0,12029 Gr. = 56,6 pC.

Da darnach die Substanz noch verunreinigt erschien, so wurde sie noch einmal rectificirt. Nach dem Stehen über Schwefelsäure, bis der Acroleïngeruch verschwunden war, wurde eine zweite Verbrennung vorgenommen.

0,2153 Gr. Substanz ergab:
OH^2 = 0,1919 Gr., was
H = 0,02132 Gr. = 9,7 pC. entspricht

und

CO^2 = 0,4509 Gr., entspricht
C = 0,12297 Gr. = 57,1 pC.

berechnet		gefunden	
C^5	58,8	56,6	57,1
H^{10}	9,8	9,8	9,7
O^2	31,4	—	—

Die Resultate dieser beiden Analysen zeigen, dass auf die angegebene, wenn auch etwas langwierige Weise eine Trennung vom Metacroleïn möglich ist und dass sehr wahrscheinlich das bei etwa 130° destillirende Product die Aethoxylverbindung wirklich ist. Leider war nicht genug Material zur Verfügung, um eine weitere Reinigung versuchen zu können. Die Ausbeute an, so weit als eben beschrieben, gereinigter Substanz war verhältnissmässig sehr gering, sie betrug, auf die angewandte Menge salzsauren Acroleïns berechnet, nur 1,5 bis 2 pC.

Wenn die mitgetheilten Resultate aber noch Zweifel über die Existenz des Körpers $C^3H^4O . H . OC^2H^5$ übrig lassen könnten, so ist die folgende Untersuchung jedenfalls im Stande, dieselben zu heben.

Wie nämlich weiter unten ausführlicher beschrieben ist, wird derselbe Körper erhalten bei der Destillation des bei der Einwirkung von alkoholischem Natriumalkoholat auf salzsaures Acro-

lëin entstandenen, mit Wasserdämpfen nicht überdestillirenden Productes C.

Nachdem das erwähnte Destillat, worin die gesuchte Substanz enthalten sein konnte, mehrmals rectificirt und über Schwefelsäure vom Acrolëin befreit und getrocknet war, wurde es analysirt.

0,2128 Gr. Substanz lieferten
OH^2 = 0,1998 Gr., entspricht
H = 0,02209 Gr. = 10,1 pC.

und

CO^2 = 0,4503 Gr., was
C = 0,12445 Gr. = 58,9 pC. entspricht.

Dieses Ergebniss stimmt also mit der Formel des Productes $C^5H^{10}O^2$ überein.

	berechnet	gefunden
C^5	58,8	58,9
H^{10}	9,8	10,1
O^2	31,4	(31,0).
	100,0	100,0.

Es ist somit nicht mehr zweifelhaft, dass die Umsetzung des Natriumalkoholats mit dem salzsauren Acrolëin im Sinne der Bildung des Körpers $C^5H^{10}O^2$ verläuft.

Zwar ist er bis jetzt in reinstem Zustande nur aus einem gleichzeitig neben ihm entstandenen Producte erhalten worden, indess ist eben dadurch doch, in Berücksichtigung der mitgetheilten Thatsachen, es kaum zweifelhaft, dass er neben Metacrolëin auch im freien Zustande im Product B enthalten ist.

Was über die Eigenschaften und das Verhalten der Verbindung $C^5H^{10}O^2$ ermittelt wurde, ist Folgendes:

Es ist eine farblose, nicht sehr dünnflüssige Flüssigkeit, die einen eigenthümlichen, aromatischen Grund besitzt, ihr Geschmack ist brennend, zugleich etwas bitter, sie ist leicht entzündlich und verbrennt mit schwach blauer, nicht leuchtender Flamme. Das ihm anfangs anhaftende und wenn auch nur wenig mit der Luft in Berührung kommende, sich oxydirende Acrolëin ertheilt ihm eine schwach saure Reaction. Der Körper ist löslich in Alkohol, Aether und Wasser. Sein spec. Gewicht wurde bei 4° C. zu 0,936 gefunden. Sein Siedepunkt liegt bei 130°. Er lässt sich, wie schon früher erwähnt worden ist, nicht ohne Zersetzung destilliren; bei Beginn des Erhitzens treten reichliche Acrolëindämpfe auf, während ein dickflüssiger braungefärbter Rückstand bleibt, welcher,

wenn er weiter erhitzt wird, unter raschem Steigen der Siedetemperatur theilweis verkohlt, indem er erst farblose, später gefärbte, bis jetzt nur in sehr geringer Menge erhaltene nicht untersuchte Destillationsproducte liefert.

Das dritte mit

C

bezeichnete Product, welches bei der Einwirkung von alkoholischem Natriumalkoholat auf salzsaures Acroleïn entstanden ist und mit Wasserdämpfen nicht überdestillirte, wurde mit Aether ausgezogen und diese ätherische Lösung mit Calciumchlorid möglichst zu entwässern gesucht. Bei der letzteren Operation muss sehr vorsichtig verfahren werden, da das in Aether gelöste Product mit Calciumchlorid eine Verbindung eingeht, welche als feines, weisses Pulver sich abscheidet. Es darf daher von dem Calciumchlorid nur so viel eingetragen werden, als es noch zerfliesst. Nach dem Entwässern wurde der Aether durch Destillation getrennt und der Rückstand über Schwefelsäure getrocknet.

Er stellt eine sehr dickflüssige, ölige Flüssigkeit dar, von schwachem, eigenthümlichem Geruch, welcher weder an den des Acroleïns, noch an den des Metacroleïns erinnert. Der Körper ist stets etwas hellgelb bis rothbraun gefärbt. Er reagirt neutral; erst nachdem er kurze Zeit mit der Luft in Berührung geblieben ist, erzeugt er auf Lackmuspapier saure Reaction. Sein Geschmack ist sehr bitter; dies wird aber erst nach einigen Augenblicken recht wahrnehmbar. Er löst sich leicht in Aether und Alkohol, ist dagegen unlöslich in Wasser und Natronlauge; mit letzteren beiden lässt er sich ohne Veränderung kochen. Verdünnte Säuren wirken nicht auf ihn ein; von concentrirter Schwefel-, Salz- und Salpetersäure wird er gelöst, von ersterer unter starker Bräunung, von letzterer unter lebhafter Entwicklung rother Dämpfe; die Lösungen von Salz- und Salpetersäure sind dunkelgelb gefärbt.

Wiewohl dieser Körper mit Wasserdämpfen nicht überdestillirt, so ist er doch beim trockenen Erhitzen an der Luft bis 100° etwas flüchtig.

0,2543 Gr. Subst., vorher über Schwefelsäure wohlgetrocknet, verloren, als sie eine halbe Stunde lang bei 100° im Luftbade getrocknet wurden, indem sich Dämpfe von ähnlichem Geruch,

wie der der Substanz verbreiteten, 0,00625 Gr. = 2,5 pC. der angewandten Substanzmenge.

Die so getrocknete Substanz wurde analysirt.

0,24805 Gr. Subst. lieferten
OH^2 = 0,1916 Gr., entspricht
H = 0,0213 Gr. = 8,3 pC.

und an:

CO^2 = 0,5457 Gr., entspricht
C = 0,14883 Gr. = 60,0 pC.

Eine zweite Analyse, für welche die angewandte Substanz in derselben Weise wie oben getrocknet worden war, ergab:

0,2992 Gr. Subst. lieferten
OH^2 = 0,2330 Gr., entspricht
H = 0,02588 Gr. = 8,3 pC.

und

CO^2 = 0,65575 Gr., entspricht
C = 0,17884 Gr. = 59,8 pC.

Die aus beiden Analysen resultirenden Zahlenwerthe führen zu einer Verbindung, welche um einen Mindergehalt von 2 Atomen Wasserstoff sich von dem vorherbeschriebenen Producte $C^5H^{10}O^2$ unterscheiden würde, also zu einer solchen von der empirischen Formel: $C^5H^8O^2$.

	berechnet	gefunden	
C^5	60,0	60,0	59,8
H^8	8,0	8,3	8,3
O^2	32,0	—	—
	100,0		

Obwohl nun die erhaltenen Resultate sich recht gut mit den verlangten Zahlenwerthen der Formel $C^5H^8O^2$ vereinigen lassen, so bleibt es bis jetzt doch sehr zweifelhaft, ob dieser Körper eine dieser Formel entsprechende Verbindung wirklich sei, oder ob er aus einem Gemisch verschiedener Producte besteht, vielleicht aus dem Product $C^5H^{10}O^2$ und einem harzartigen Körper, wie solche mehrere, als Abkömmlinge vom Acroleïn, zu existiren scheinen.

Wäre diese Substanz aber wirklich eine selbständige Verbindung und durch Oxydation des Productes $C^5H^{10}O^2$ entstanden, so kann doch bis jetzt nicht erklärt werden, in welcher Weise diese Oxydation vor sich gegangen ist.

Seiner, aus den Analysen resultirenden empirischen Formel

nach, stimmt dieser Körper überein mit dem von Redtenbacher[1]) beschriebenen sog. acrylsauren Aethyloxyd, während im Uebrigen jedoch beide nichts mit einander gemein haben.

Dieser Körper erlangte aber schliesslich insofern eine wichtige Bedeutung, als, wie aus Früherem bekannt ist, bei seiner Destillation die Verbindung $C^5H^{10}O^2$ im reinsten Zustande gewonnen wurde. Wird er nämlich der Destillation für sich unterworfen, so steigt das Thermometer, indem grosse Mengen von Acroleïn frei werden, rasch bis etwa 110° (bis 100° destillirt nur Acroleïn); von 110° ab ist das Steigen des Siedepunktes ein minder rasches, die Einwicklung von Acroleïndämpfen weit geringer und es destillirt bis 150° ein verhältnissmässig beträchtlicher Theil einer farblosen Flüssigkeit, welche der Hauptmenge nach aus der Verbindung $C^5H^{10}O^2$ besteht, die daraus leicht durch Rectification zu erhalten ist. Achtet man besonders bei der Destillation darauf, dass die von 140° an siedenden Producte für sich gesammelt werden, so erhält man nach dem Stehen über Schwefelsäure die Verbindung $C^3H^4O . H . OC^2H^5$ ganz rein, wie aus den Analysen ersichtlich ist.

Erhitzt man den bei der Destillation verbliebenen Rückstand des Körpers C weiter, so steigt der Siedepunkt, indem eine geringe Menge ebenfalls farbloser Flüssigkeit destillirt, stetig von 150° bis 170°; von 170° ab folgen braungefärbte Destillationsproducte und bei 180° tritt zugleich Wasser auf. Als Rückstand beim Erhitzen bis 190° bleibt eine schwarze, verkohlte Masse.

Die höher als 140° siedenden Destillationsproducte konnten bisher einer Untersuchung nicht unterworfen werden.

Das Product

D

ist aus der von der ursprünglich öligen Schicht durch Abheben getrennten wässerigen, alkalischen Lösung gewonnen worden. Als diese Lösung, um sie auf das Salz einer organischen Säure, die möglicherweise bei der Einwirkung der beiden bekannten Körper entstanden sein konnte, zu untersuchen, mit Salzsäure angesäuert wurde, fiel ein dunkelgelber, flockiger, sich nach

[1]) Annal. der Chemie und Pharm., Bd. 47, p. 131.

einigem Stehen als voluminöse Masse am Boden ansammelnder Körper aus. Allen Anzeichen nach war er harzartiger Natur und durfte schon vor der näheren Untersuchung angenommen werden, dass er ein harzartiger Abkömmling des Acrolëins, wie deren früher schon mehrere beobachtet worden sind, sein würde. Diese Annahme wurde durch weitere Versuche bestätigt.

Um eine leichtere Vergleichung zu ermöglichen, möge in Kürze besonders zweier, früher beobachteten und näher beschriebenen Harze, welche sich vom Acrolëin herleiten, erwähnt werden: des Disacrylharzes von Redtenbacher[1]) und des von diesem nicht sehr abweichenden Harzacrolëins von Geuther und Cartmell.[2])

Redtenbacher lässt das Disacrylharz unter den verschiedensten Umständen aus Acrolëin entstehen und giebt als charakteristische Merkmale desselben an:

Es ist lufttrocken ein weisser, pulveriger Körper, welcher bei 100° zu einer durchsichtigen, blassgelben Masse schmilzt, die nach dem Erkalten spröde wie Harz ist. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Alkalien. Aus weingeistiger Lösung scheidet es sich ohne Spuren von Krystallisation aus. Aus dieser Lösung wird es durch Wasser, aus alkalischer durch Säuren milchig abgeschieden. Die alkoholische Lösung reagirt sauer und giebt mit schweren Metallsalzen Niederschläge. Es ist schwer zu trocknen.

Das Harzacrolëin von Geuther und und Cartmell, welches erhalten worden ist, indem Acrolëin mit dem zwei- bis dreifachen Volumen Wasser in eine Röhre eingeschlossen, acht Tage lang bis 100° erhitzt wurde, stimmt grösstentheils mit dem Disacrylharz überein und unterscheidet sich hauptsächlich nur dadurch von ihm, dass es ausser in Alkohol und Aether auch in Wasser löslich ist und in seiner alkoholischen Lösung keine saure Reaction zeigt, sowie damit keine Fällung der schweren Metallsalze giebt. Das bei der Einwirkung von alkohol. Natriumalkoholat auf salzsaures Acrolëin nun entstandene, aus alkalischer, wässeriger Lösung mit Salzsäure ausgefällte Harz stimmt in seinem Verhalten theils mehr mit dem einen, theils mehr mit dem andern der beiden vorgeschriebenen Harze überein.

Nachdem es auf dem Filter als dunkelgelb gefärbte Masse

---

[1]) Annal. der Chemie und Pharm., Bd. 47, p. 145.

[2]) Ebend., Bd. 112, p. 10.

gesammelt, sorgfältig ausgewaschen und durch längeres Stehen über Schwefelsäure getrocknet worden war, stellte es ein lockeres, lichtgelbes Pulver dar, welches einen schwach bittern Geschmack besitzt und, der Luft ausgesetzt, rasch wieder Wasser anzieht. Es ist leicht löslich in Alkohol und Alkalien, dagegen unlöslich in Wasser, sowie auch in Aether. Leicht löslich ist es auch in concentrirten Säuren; in Schwefelsäure bei geringem Erwärmen, indem Braunfärbung eintritt, in Salpetersäure unter Entwicklung rother Dämpfe. Von verdünnten Säuren wird es in der Kälte, sowie beim Kochen nicht verändert.

Beim Erhitzen für sich scheint es leicht verändert zu werden; bis 100° erhitzt, entweichen Dämpfe von schwachem, aber nicht acroleïnähnlichem Geruche. 0,2312 Gr. Substanz, welche durch wochenlanges Stehen über Schwefelsäure getrocknet worden war, verlor nach siebenstündigem Trocknen bei 100° an Gewicht 0,0117 Gr. Dieser Gewichtsverlust entspricht 5,1 pC. der angewandten Substanzmenge. Bei einer Temperatur von 140° schmilzt der Körper zu einer sich rasch bräunenden, schaumigen Masse; bei 150° fängt er an Acroleïndämpfe zu entwickeln, und noch höher für sich erhitzt treten flüssige, braungefärbte, schwer flüchtige Producte auf, während ein zurückbleibender Theil der ursprünglichen Substanz verkohlt.

Es wurden von dem Harze zwei Verbrennungen ausgeführt. Die zu der ersten Analyse verwandte Substanz war über Schwefelsäure getrocknet worden, bis sie an Gewicht nichts mehr verlor.

0,2060 Gr. Subst. lieferten
OH^2 = 0,1564 Gr., entspricht
H = 0,01738 Gr. = 8,2 pC.

und an

CO^2 = 0,4857 Gr., entspricht
C = 0,13246 Gr. = 64,2 pC.

Die zur zweiten Verbrennung angewandte Substanz wurde, wie oben mitgetheilt ist, sieben Stunden lang bei 100° getrocknet, wobei, indem sie sich nur leicht bräunte, Dämpfe entweichen und der Gewichtsverlust = 5,1 pC. der angewandten Substanz betrug.

0,2195 Gr. Subst. ergaben
OH^2 = 0,1502 Gr., entspricht
H = 0,01669 Gr. = 7,4 pC.

und an

CO^2 = 0,5227 Gr., entspricht
C = 0,14255 Gr. = 65,0 pC.

Diese Resultate stimmen beide nicht mit den von Redtenbacher für das Disacrylharz und den von Geuther und Cartmell für das Harzacrolëin gefundenen Zahlenwerthe überein, wohl aber mit der Zusammensetzung der Hexacrolsäure, von Claus, welche sich bei der Einwirkung von Silberoxyd und Wasser oder von alkoholischer Kalilösung auf Acrolëin bildet. Auch die sonstigen Eigenschaften, sowie seine Entstehungsweise lassen es wohl als zweifellos erscheinen, dass dieser Körper wirklich der Hauptsache nach diese Verbindung war:

berechnet	gefunden	
	über SO^4H^2 getr.	bei 100° getr.
$C^{18} = 64,3$	64,2	65,0
$H^{24} = 7,1$	8,2	7,4
$O^6 = 28,6$	—	—
100,0		

Der unter

E

angeführte Körper, welcher nach den Ausfällen des Harzes mit Salzsäure noch in der wässerigen Lösung enthalten war, ist eine an Natrium gebundene, bei der stattgehabten Einwirkung entstandene Kohlenstoffsäure.

Das Natriumsalz wurde zunächst von dem mitentstandenen Kochsalze zu befreien gesucht. Die durch das Ausfällen des Harzes angesäuerte Flüssigkeit wurde deshalb mit Natriumcarbonat bis zur alkalischen Reaction versetzt, die Lösung schliesslich auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht, das gepulverte Salzgemisch mit absolut. Alkohol ausgezogen (bis der Auszug nicht mehr gelb gefärbt erschien) und der Alkohol abdestillirt. Das rückständige Salz wurde wieder in möglichst wenig absol. Alkohol gelöst, filtrirt und der Alkohol abdestillirt, darauf in wenigem Wasser gelöst und mit Thierkohle von möglicherweise vorhandenem Farbestoff zu befreien gesucht; es behielt jedoch seine Färbung. Nach dem Behandeln mit Thierkohle wurde es wieder zur Trockne gebracht, nochmals in der kleinsten Menge absol. Alkohols aufgelöst, nach dem Abdestilliren des Alkohols wieder in wenigem Wasser gelöst, letzteres durch Erhitzen auf dem Wasserbade verdampft und das so getrocknete Salz zur Analyse vorbereitet.

Dasselbe stellt eine braune, amorphe, sehr hygroskopische Masse dar, welche sich leicht in Wasser, dagegen verhältnissmässig schwer in Alkohol löst. Als eine sehr geringe Menge desselben auf ein Uhrglas gebracht und mit einem Tropfen verdünnter Schwefelsäure versetzt wurde, schied sich die Säure in öligen Tropfen ab, welche nur einen sehr schwachen Geruch verbreiteten. Ein Versuch, die Säure mit Wasserdämpfen zu destilliren ergab, dass sie damit nicht flüchtig ist.

Das zur Analyse zu verwendende Salz wurde nach dem Stehen über Schwefelsäure bei 120° getrocknet, bis es am Gewichte nichts mehr verlor.

0,4051 Gr. Subst. lieferten:
CO^3Na^2 = 0,0975 Gr., entspr.
Na = 0,0423 = 10,5 pC.

und

CO^2 = 0,04047 Gr., entspr.
C = 0,011038 Gr. = 2,7 pC.

0,2039 Gr. Subst. ergaben:
OH^2 = 0,1150 Gr., entspr.
H = 0,01278 Gr. = 6,23 pC.

und an

CO^2 = 0,3701 Gr., entspr.
C = 0,100936 = 49,5 pC.

Dazu noch der beim Natrium als Carbonat verbliebene Kohlenstoff = 2,7 pC.; ergiebt einen Gesammtkohlenstoffgehalt von = 52,2 pC.

Die gefundenen Zahlenwerthe entsprechen am nächsten einem Salze von der Zusammensetzung $C^9H^{13}NaO^4$, d. h. dem Natriumsalz einer einbasischen Säure: $C^9H^{14}O^4$, welche aus 3 Mgt. Acroleïn und 1 Mgt. Wasser entstanden gedacht werden kann.

		berechnet		gefunden
C^9	=	108	51,9	52,2
H^{13}	=	13	6,2	6,2
Na	=	23	11,1	10,5
O^4	=	64	30,8	—

Enthielte das Salz noch 1 Mgt. Krystallwasser, so würde die Säure Triacrolsäure: $C^9H^{12}O^3$ sein.

Weitere Versuche konnten bisher nicht vorgenommen werden, da von dem Salze nur eine verhältnissmässig geringe Menge er-

halten worden war, die eine nähere Untersuchung, deren es noch bedarf, nicht gestattete.

Endlich ist noch als letztes, bei der Einwirkung von alkohol. Natriumalkoholat auf salzsaures Acrolëin entstandenes Product, der mit

F

bezeichnete Körper zu erwähnen, welcher sogleich beim Versetzen der entstandenen Producte mit Wasser, als ein sehr dickflüssiger, mehr oder weniger dunkelgefärbter Körper ausfällt und sich am Boden des Gefässes ansammelt.

Seine Trennung von der ursprünglichen wässrigen, alkalischen Lösung und der obenaufschwimmenden öligen Schicht ist ziemlich schwierig. Nach vorgenommenem vorsichtigen Decantiren ist es am vortheilhaftesten, die dem Körper und dem Gefäss anhaftenden Spuren von dem öligen Producte mit Aether, worin er unlöslich ist, wegzunehmen. Spült man mit Wasser nach, so geht mit der entstehenden verdünnten alkalischen Lösung sehr leicht ein Theil des fraglichen Körpers hinweg. In fein vertheiltem Zustande sammelt er sich dann nach einigem Stehen theils bei der öligen Schicht, theils haftet er den Glaswänden an, so dass er durch vorsichtiges Abheben der alkalischen, wässerigen Lösung von letzterer getrennt werden kann. In diesem Falle wird er später bei dem Producte C wiedergefunden; er bleibt beim Destilliren mit Wasserdämpfen als mit diesen nicht überdestillirend bei C zurück und ist von diesem durch Behandeln mit Aether zu trennen, indem er in Aether unlöslich ist, während der Körper C sich darin löst. Ausser in Aether ist dieses Product auch in Wasser unlöslich, löslich ist es in Alkohol und Alkalien. Aus seiner alkoholischen Lösung wird es durch Wasser milchig, aus der alkalischen durch Säuren als gelbflockige Masse ausgeschieden. Beim trocknen Erhitzen entwickelt es Acroleïndämpfe. Jedenfalls ist es harzartiger Natur. Von einer weiteren Untersuchung dieses Körpers habe ich bis jetzt abgesehen.

II. Salzsaures Acrolëin und alkoholfreies Natriumalkoholat.

Das zu diesem Versuche verwandte alkoholfreie Natriumalkoholat wurde in einer Röhre im Wasserstoffstrome durch Ein-

tragen von Natrium in absoluten Alkohol und nachheriges Erhitzen im Oelbade auf 190°, bis kein entweichender Alkohol mehr zu bemerken war, in einer Menge dargestellt, dass es gegen zuzufügende 10 Gr. salzsauren Acroleïns in geringem Ueberschuss vorhanden war. Nach dem Zusammengeben beider Körper wurde die Röhre zugeschmolzen und eine Stunde lang im Wasserbade erhitzt. Dabei war der geringe Anfang einer Einwirkung zu bemerken, indem das vom salzs. Acroleïn berührte Alkoholat sich etwas bräunte. Bei weiterem, zweitägigen Erhitzen im Luftbade auf 100° bis 105° war aber die Einwirkung schon bis zur theilweisen Verkohlung fortgeschritten.

Beim Oeffnen der Röhre in der Flamme ergab sich ein bedeutender Druck eines mit grüngesäumter Flamme brennbaren Gases (Chloräthyl?).

Der braunschwarze Röhreninhalt wurde der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen, wobei ein farbloser, öliger Körper überging, welcher in Wasser unlöslich war, in der Kälte zum Theil erstarrte und deutlich den Geruch nach Metacroleïn besass.

Bei näherer Untersuchung, soweit die geringe Menge der erhaltenen Substanz ausreichte, erwies dieses flüchtige Product sich als aus demselben Gemisch bestehend, welches die bei der Einwirkung von alkoholhaltigem Natriumalkoholat auf salzsaures Acroleïn entstanden war.

Aus dem kohligen Rückstande wurde nach der Destillation mit Wasserdämpfen durch Aether ein sehr dickflüssiger, rothgelb gefärbter, mit Wasserdämpfen nicht überdestillirender Körper ausgezogen, welcher seiner äusseren Beschaffenheit nach identisch sein könnte mit dem in Versuch I erhaltenen Producte C. Die nur sehr geringe Menge des erhaltenen Körpers liess indess eine genauere Untersuchung nicht zu.

Die wässrige, alkalische Salzlösung liess beim Ansäuern mit Salzsäure eine reichliche Menge eines gelben Harzes fallen, welches gleicher Natur zu sein scheint, als das in Versuch I erhaltene (D). Es löst sich, übereinstimmend mit jenem, in Alkohol und Alkalien, ist unlöslich in Aether und Wasser.

Da hieraus ersichtlich wurde, dass ein durch neu entstehende Verbindungen lohnendes Resultat, wie es bei der vorigen Einwirkung der Fall war, hier nicht erhalten werden konnte, so wurde von einer weiteren Untersuchung abgesehen.

III. Salzsaures Acroleïn und Phosphoroxychlorid.

Werden salzs. Acroleïn und Phosphoroxychlorid

a) in der Kälte (bei gewöhnlicher Temperatur)

zusammen gebracht, so wird ersteres in ziemlich reichlicher Menge in letzterem ohne Gasentwicklung gelöst, indem die entstehende Lösung sich etwas bräunt.

Eine Verbindung oder wesentliche Einwirkung der beiden Körper findet dabei aber nicht statt. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich dann eine ölige, zähflüssige Substanz aus, welche schon ihrem äussern Ansehen nach als unverändertes salzsaures Acroleïn zu erkennen ist. Der schwachgelb gefärbte, zähflüssige Körper wurde durch Auswaschen mit Wasser von der anhaftenden Salzsäure befreit und einige Zeit unter Wasser stehen gelassen. Nach kurzer Zeit ging er in den krystallinischen Zustand des salzsauren Acroleïns über, worauf er vom Wasser getrennt zum Trocknen über Schwefelsäure gestellt wurde.

Er besass ganz den dem salzs. Acroleïn eigenthümlichen Geruch und Geschmack und denselben Schmelzpunkt von 32°. Auch sein Chlorgehalt ist derselbe wie der des salzs. Acroleïns, wie die folgenden Zahlen beweisen.

Das Ergebniss einer vorgenommenen Chlorbestimmung war:

0,16685 Gr. Subst. lieferten
$AgCl^2$ = 0,2576 Gr., was an
Cl = 0,0637 Gr. = 38,2 pC. entspricht.

Das salzsaure Acroleïn verlangt: 38,2 pC. Chlor.

Das auf diese Weise wiedergewonnene salzsaure Acroleïn zeichnet sich durch seine grössere Reinheit und Beständigkeit vor dem nach dem gewöhnlichen Verfahren erhaltenen aus. Während das letztere bei längerem Stehen über Schwefelsäure, nach vollständigem Trocknen, sich zersetzt, bleibt das aus der Lösung in Phosphoroxychlorid mit Wasser wieder ausgefüllte unverändert und zeigt selbst nach monatelangem Stehen keine Spur von Zersetzung.

Werden dagegen aber salzs. Acroleïn und Phosphoroxychlorid

b) in der Wärme

behandelt, so findet eine sehr lebhafte Einwirkung, unter reichlicher Entwicklung von Salzsäuregas, statt; schwach erwärmt,

kocht das Gemisch dann eine Zeit lang lebhaft von selbst weiter. Die Einwirkung schreitet bei fortgesetztem Erwärmen, dann unter Verkohlung, bis zur gänzlichen Zersetzung der Körper fort.

IV. Salzsaures Acroleïn und Phosphorchlorür.

Beim Zusammenbringen von salz. Acroleïn und Phosphorchlorür

a) in der Kälte ist der Erfolg wesentlich derselbe, als bei Anwendung von Phosphoroxychlorid. Das erstere löst sich im Phosphorchlorür, ohne Gasentwicklung und ohne sich zu bräunen, in reichlicher Menge und wird auf Zusatz von Wasser, etwas gelb gefärbt, wieder ausgefüllt; nach vollständigem Auswaschen mit Wasser und einigem Stehen unter demselben erstarrt es wieder krystallinisch. Anfangs war neben dem Geruch des salzsauren Acroleïns noch ein eigenthümlicher Nebengeruch vorhanden, welcher aber beim Trocknen über Schwefelsäure sich allmählich verlor. Sein Schmelzpunkt wurde, wie bei dem im vorigen Versuch wiedergewonnenen, bei 32° gefunden.

b) in der Wärme ist das gegenseitige Verhalten von salzs. Acroleïn und Phosphorchlorür ein kaum verschiedenes von dem in der Kälte. Beide Körper können einige Zeit im Sieden erhalten werden, ohne dass eine Veränderung oder Gasentwicklung zu bemerken wäre, erst nach längerem Kochen tritt eine schwache Gelbfärbung der Lösung ein. Als nach dem Erkalten Wasser hinzugefügt wurde, fiel das salzs. Acroleïn unverändert, nur mit einem schwachen Nebengeruche behaftet, aus. Nach seiner Reinigung durch Waschen mit Wasser und nachherigem Trocknen über Schwefelsäure, wobei der Nebengeruch sich allmählich verlor, wurde sein Schmelzpunkt bestimmt und ebenfalls, wie in beiden vorhergehenden Versuchen, bei 32° gefunden.

Es zeichnete sich das unter a. u. b. erhaltene salzsaure Acroleïn ebenso wie das mit Phosphoroxychlorid behandelte durch seine Reinheit und Beständigkeit aus.

V. Salzsaures Acroleïn und Alkohol.

Ueber Schwefelsäure getrocknetes salzs. Acroleïn und ganz wasserfreier Alkohol wurden in eine Röhre eingeschlossen und im Luftbade bis 100° erhitzt. Schon bei dieser Temperatur erfolgte eine Einwirkung; die Lösung färbte sich stark braun, dann schwarz, und es schied sich ein schwarzgefärbter, zusammenhängender, starrer Körper aus. Die Temperatur wurde dann erhöht bis 140° und so lange erhitzt, bis keine Veränderung mehr zu bemerken war.

Beim Oeffnen der Röhre ergab sich ein ziemlich starker Druck, indem ein mit grüngesäumter Flamme brennendes Gas (Chloräthyl?) entwich.

Nach dem Abdestilliren des Alkohols wurde der schwarzgefärbte Röhreninhalt mit Wasser in eine Kochflasche gegeben, um ein etwa mit Wasserdämpfen flüchtiges Product mit diesen überzudestilliren. Es war jedoch kein solches vorhanden.

Der dunkelfarbige Körper wurde nun mit Aether behandelt und dabei, so weit die angestellten Versuche reichen, in zwei Producte geschieden: in ein in Aether lösliches und in ein darin unlösliches.

Das im ätherischen Auszug enthaltene Product erschien, nachdem es vom Aether befreit worden war, als ein bei gewöhnlicher Temperatur fester, unter 100° zu einer sehr dickflüssigen Masse schmelzender Körper, von rothbrauner Farbe und eigenthümlichem Geruch. Ausser in Aether ist er noch in Alkohol löslich, unlöslich aber in Alkalien und Wasser. Aus der alkoholischen Lösung wird er mit Wasser als hellgelbe, flockige Masse ausgefällt.

Der beim Behandeln mit Aether als unlöslich zurückgebliebene, starre Körper ist ferner unlöslich in Alkohol, Alkalien, Wasser, in concentrirter Schwefel- und Salzsäure. Concentrirte Salpetersäure scheint ihn zu verändern, doch löst sie ihn nur sehr unvollständig.

Weitere Versuche sind bis jetzt über diese beiden Körper nicht angestellt worden.

Schliesslich mögen noch einige Notizen folgen über die Einwirkung von concentrirter Kaliumhydroxydlösung und von trockenem Kaliumacetat auf salzs. Acroleïn.

Wird concentrirte wässerige Kalilauge mit salzs. Acroleïn in ein Rohr eingeschlossen, so kann dies bis 130° erhitzt werden, ohne dass eine Veränderung des Röhreninhalts zu bemerken wäre Erst bei einer Temperatur von 140° beginnen sich Spuren eines harzartig aussehenden Körpers auszuscheiden. Bei 150° wird diese Ausscheidung etwas beschleunigt, geht aber immer noch verhältnissmässig sehr langsam von statten. Als über 160° erhitzt wurde, zersprang die Röhre.

Endlich wurde frischgeschmolzenes Kaliumacetat und trocknes salzs. Acroleïn, ersteres etwas im Ueberschuss, als erforderlich war, um alles Chlor im salzs. Acroleïn zu Natriumchlorid zu verbinden, mit Aether in ein Rohr eingeschlossen und und von 100° an erhitzt. Allmählich wurde die Temperatur bis 170° gesteigert, aber es war keine Ausscheidung von Natriumchlorid zu bemerken; erst bei 180° trat eine deutliche Veränderung des Röhreninhalts ein. Er ist stark gebräunt und allem Anscheine nach hat reichliche Natriumchlorid-Ausscheidung stattgefunden.

Ob, wie erwartet werden konnte, ein Product entstanden ist, worin das Chlor des salzs. Acroleïns durch die Acetatgruppe ersetzt sein würde, muss erst die weitere Untersuchung entscheiden.

Die in vorstehender Arbeit beschriebenen Versuche wurden im hiesigen Univ.-Laboratorium ausgeführt. Ich fühle mich gedrungen, Herrn Prof. Geuther für seinen freundlichen Rath, den er mir dabei zu Theil werden liess, meinen herzlichen Dank auszusprechen.

Jena, 1. März 1873.

Bemerkungen zur vorstehenden Abhandlung

von

A. Geuther.

Die Versuche des Herrn Dr. Taubert haben als die wichtigsten Producte der Einwirkung von alkoholhaltigem Natriumalkoholat auf salzsaures Acrolëin ergeben:

1. Metacrolëin
2. Alkohol-Acrolëin,

d. h. die Verbindung $C^5H^{10}O^2$, in welcher an Stelle des Chlors im salzsauren Acrolëin Aethoxyl enthalten ist. Sie wird zu der Classe acetalartiger Verbindungen zu rechnen sein, welche die Aldehyde mit $H.OC^2H^5$ (z. B. Alkohol-Chloral) zu bilden vermögen.

3. Eine Verbindung, für welche Taubert die Formel: $C^5H^8O^2$ annimmt, weil seine analysirten Resultate sehr gut damit übereinstimmen. Allein, obgleich dies der Fall ist, so scheint mir diese Zusammensetzung für das sehr dickflüssige, ölige Product, das stets nur gelb bis braun gefärbt erhalten wurde, doch nicht die richtige zu sein.

Seine Zersetzung beim Erhitzen, vorzüglich in Acrolëin und Alkohol-Acrolëin, scheint mir vielmehr auf eine andere Zusammensetzung zu deuten, nämlich auf eine solche, wie sie die Verbindung dieser beiden daraus hervorgehenden Producte ergiebt: $2C^3H^4O + C^3H^4O.H.OC^2H^5 = C^{11}H^{18}O^4$. Diese Formel verlangt allerdings etwas mehr Kohlenstoff, als die Analyse des Körpers ergeben hat, wie die folgende Zusammenstellung zeigt, sie steht aber in einem einfachen genetischen Zusammenhang mit der Art seiner Entstehung und mit den angeführten Zersetzungsproducten

	berechnet	gefunden	
C^{11} =	61,7	60,0;	59,8
H^{18} =	8,4	8,3;	8,3
O^4 =	29,9	—	—
	100,0		

Käme ihm wirklich diese Formel zu, was ich dem Angeführten zufolge für sehr wahrscheinlich halte, so würde er ein analoges Product wie das Metacroleïn sein, nur dass an Stelle eines Mischungsgewichtes Acroleïns ein Mischungsgewicht Alkohol-Acroleïn bei seiner Bildung Theil genommen hätte. Beim Erhitzen zerfällt er, analog wie das Metacroleïn, welches nur Acroleïn giebt, in Acroleïn und Alkohol-Acroleïn, verhält sich also in der That wie ein Alkohol-Metacroleïn.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Jenaische Zeitschrift für Naturwissenschaft

Jahr/Year: 1875

Band/Volume: NF_3_Supp_II

Autor(en)/Author(s): Taubert Aug.

Artikel/Article: Beiträge zur Kenntniss des salzsauren Acroleins. 1-25