ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN
VON

FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG
UND HERMANN KOPP.

NEUE REIHE. BAND XXXVII.

(MIT EINER FIGURENTAFEL.)

LEIPZIG UND HEIDELBERG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.
1860.

Ueber das Acroleïn;

von *Hans Hübner* und *Anton Geuther*.

I. *Darstellung.* — Die Bereitung des Acroleïns, welche diese Annalen CXII, 2 angegeben wurde, bringt das Unangenehme mit sich, dafs die Gefäfse, worin die Destillation des Glycerins mit dem sauren schwefelsauren Kali ausgeführt wird, nach Beendigung der Operation nicht mehr brauchbar sind, indem durch den zugesetzten Sand der ganze Inhalt in eine steinharte Masse verwandelt wird, welche weder Wasser noch Säuren zu erweichen im Stande sind. Aufserdem erlaubt jenes Verfahren nur die Anwendung geringer Mengen Glycerins und liefert verhältnifsmäfsig wenig Acroleïn. Die Erfahrung hat uns gelehrt, dafs man auch den Zusatz von Sand völlig weglassen und trotzdem in einem gewöhnlichen grofsen Kolben von 6 bis 8 Zoll Durchmesser bis 200 Grm. des käuflichen syrupdicken Glycerins auf einmal zur Darstellung von Acroleïn verwenden kann. Man nimmt, wie schon in der früheren Abhandlung angegeben wurde, auf 1 Theil Glycerin 2 Theile saures schwefelsaures Kali, und verfährt zur Darstellung des reinen Acroleïns ganz wie dort ausführlich mitgetheilt wurde. Die Ausbeute an wasserfreiem Acroleïn beträgt gewöhnlich 25 bis 28 pC.

Was den Verlauf der Destillation anlangt, so läfst sich derselbe in zwei verschiedene Stadien zerlegen. Während des ersten Stadiums, welches mit der Auflösung des sauren schwefelsauren Kali's im Glycerin beginnt, destillirt fast nur Wasser mit sehr wenig Acroleïn über. Mit zunehmender Concentration tritt vermehrtes Schäumen der Flüssigkeit ein, durch die entweichenden Wasserdämpfe verursacht; dasselbe erreicht jedoch ein Maximum, nach dessen Eintritt die

Flüssigkeit bei gleichbleibendem Feuer zu sinken beginnt und zuletzt wieder zum ruhigen Kochen gelangt. Damit beginnt das zweite Stadium; es geht nur noch wenig Wasser, aber viel Acroleïn über, welches letztere sich so vermehrt, dafs es als ein von ersterem getrennter, zusammenhängender Strom durch das Kühlrohr fliefst; zugleich bräunt sich die Masse etwas. Bei verstärktem Feuer tritt ein abermaliges aber geringeres Schäumen der Flüssigkeit ein, jetzt durch die entweichenden Acroleïndämpfe bedingt. Mit dem Festwerden der Masse ist die Operation beendet.

Die Erklärung dieses Verhaltens findet sich wohl am natürlichsten in der Annahme, dafs zuerst glycerin-schwefelsaures Kali unter Abgabe von Wasser gebildet wird, welch letzteres mit dem sonst noch Vorhandenen überdestillirt, während später durch die fortgesetzte Einwirkung der Wärme das glycerin-schwefelsaure Kali seinerseits unter Acroleïnbildung zerstört wird.

II. *Siedepunkt.* — Redtenbacher*) hat den Siedepunkt des Acroleïns zu ungefähr 52° angegeben; wir fanden ihn 52°,4 C.

III. *Acroleïn und Phosphorsuperchlorid.* — Läfst man zu 3 Theilen in einer geräumigen Retorte befindlichen Phosphorsuperchlorids nach und nach in kleinen Portionen 1 Theil wasserfreies Acroleïn durch ein bis auf den Boden der Retorte reichendes Eingufsrohr fliefsen, so tritt heftige Reaction und starke Wärmeentwickelung ein, wefshalb für gute Abkühlung der Retorte Sorge getragen werden mufs. Um die Einwirkung zu mäfsigen kann man auch vorerst das Phosphorsuperchlorid mit einer Schichte Phosphoroxychlorids bedecken und dann das Acroleïn zufliefsen lassen.

---

*) Diese Annalen XLVII, 121.

Das Product der Einwirkung, bei welcher kein Chlorwasserstoffgas auftritt, ist eine Flüssigkeit, hauptsächlich aus Phosphoroxychlorid und einer nach der Formel: $C^6H^4Cl^2$ zusammengesetzten ölförmigen Verbindung bestehend. Aufserdem tritt noch ein anderer ölförmiger Körper in wechselnder Menge auf, welcher als Nebenproduct zu betrachten ist und auf den wir weiter unten zurückkommen werden.

Um die Verbindung $C^6H^4Cl^2$, welche wir vorläufig mit dem Namen *Acroleïnchlorid* bezeichnen wollen, aus der gewonnenen Flüssigkeit darzustellen, kann man auf zweierlei Weise verfahren. Man setzt entweder das gesammte Product allmälig zu viel Wasser und schüttelt es wiederholt damit und tüchtig durch (zur Wegnahme des Phosphoroxychlorids), oder man destillirt erst den unter 110° C. übergehenden Theil davon ab und unterwirft dann beide Theile, Destillat sowohl als die in der Retorte zurückgebliebene Flüssigkeit, gesondert der nämlichen Behandlung mit Wasser. Letztere liefert dabei die als Nebenproduct anzusehende Verbindung. Da dieselbe beim Waschen mit Wasser die unangenehme Eigenschaft besitzt, schaumig und defshalb durch Chlorcalcium schwer entwässert zu werden, so ist die zweite Art der Behandlung der ersteren, wobei diese ebenbemerkte unangenehme Eigenschaft sich mehr oder minder auf das ganze Product überträgt, vorzuziehen. Das durch Waschen mit Wasser vom Phosphoroxychlorid völlig befreite Oel wird nun über Chlorcalcium entwässert und abermals destillirt. Die bei 90° C. übergehende Flüssigkeit enthält die betreffende Verbindung.

Das Acroleïnchlorid ist eine farblose, bei 84°,4 (corrigirt) siedende, in Wasser ölig untersinkende und darin fast unlösliche Flüssigkeit von einem ätherisch süfslichen, dem Chloroform völlig ähnlichen Geruch und Geschmack. Ihr spec. Gewicht ist 1,170 bei 24°,5 C. Mit wässerigem Am-

moniak in zugeschmolzenen Röhren auf 100° erhitzt bildet sich Salmiak und Acroleïn-Ammoniak, weingeistiges Ammoniak wirkt ebenso; bei Anwendung fast absoluten Alkohols scheinen auch basische Producte sich zu bilden. Natrium wird selbst von kochendem Acroleïnchlorid kaum angegriffen. Bei der Behandlung mit Chlor erwärmt sich dasselbe und verwandelt sich theilweise in Krystalle (vielleicht C^4Cl^6); starke Salpetersäure oxydirt es langsam unter Entwickelung rother Dämpfe. Erwärmt man Acroleïnchlorid mit einer wässerigen Lösung salpetersauren Silberoxyds, so scheidet sich Chlorsilber ab. Mit doppelt-schwefligsaurem Natron geht es keine Verbindung ein.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

I. 0,330 Grm. Substanz lieferten 0,1188 Grm. Wasser und 0,389 Grm. Kohlensäure, was 0,0132 Grm. = 4,0 pC. Wasserstoff und 0,106 Grm. = 32,4 pC. Kohlenstoff entspricht.

II. 0,2304 Grm. Substanz lieferten 0,5954 Grm. Chlorsilber, entsprechend 0,1473 Grm. = 63,9 pC. Chlor.

Daraus leitet sich die Formel: $C^6H^4Cl^2$ ab:

	berechnet	gefunden
C^6	32,5	32,4
H^4	3,6	4,0
Cl^2	63,9	63,9
	100,0.	

In Hinblick auf die Untersuchungen Beilstein's *), wonach das Aldehydchlorid ($C^4H^4Cl^2$) identisch ist mit dem einfach-gechlorten Chloräthyl, muſs vermuthet werden, daſs das Acroleïnchlorid identisch ist mit dem einfach-gechlorten Chlorallyl.

*) Diese Annalen CXIII, 110.

Letzteres ist aber möglicherweise mit der Verbindung identisch, welche man aus einfach-gechlortem Propylenchlorür $C^6H^5Cl^3$ durch Behandlung mit weingeistiger Kalilauge darstellen kann, wenn man voraussetzen darf, dafs es gleich ist, ob man Propylenchlorür mit weingeistiger Kalilauge behandelt, also Allylchlorür darstellt und darin 1 Atom Wasserstoff durch Chlor ersetzt, oder ob man Propylenchlorür mit Chlor behandelt und dem entstandenen einfach-gechlorten Product $C^6H^5Cl^3$ durch Kali Salzsäure entzieht. Eine auf die letztere Art entstandene Verbindung $C^6H^4Cl^2$ führt Cahours*) an, jedoch ohne Siedepunktsangabe. Die entsprechende Bromverbindung $C^6H^4Br^2$ besitzt nach ihm den Siedepunkt von 120° C., welche Zahl um 32° verringert, als die häufig zwischen entsprechenden Chlor- und Bromverbindungen auftretende Differenz, einen Siedepunkt für die Chlorverbindung von 88° C., also fast den nämlichen vom Acroleïnchlorid ergeben würde.

Acroleïnchlorid und Kali. — Wird Acroleïnchlorid mit überschüssigem weingeistigem Kali in eine Glasröhre eingeschlossen und 24 Stunden im Wasserbade erhitzt, so scheidet sich Chlorkalium ab und man bemerkt beim Oeffnen der Röhre einen starken lauchartigen Geruch, der mit dem Geruch des Acroleïnchlorids gar nicht zu verwechseln ist. Da das entstandene Product möglicherweise die Verbindung C^6H^3Cl sein konnte und für dieses, der Verbindung C^4H^3Cl entsprechend, ein sehr niedriger Siedepunkt zu erwarten war, so wurde die Röhre zuerst mit einem leeren Gefäfs verbunden, das sich in Wasser von 60° befand, sodann mit einem langen U-förmigen Chlorcalciumrohr, welches mit Wasser von 30° umgeben war. Die aus dem Chlorcalciumrohr austretenden Dämpfe wurden in ein mit Kochsalz

*) Compt. rend. XXXI, 291; auch Journ. f. pract. Chem. XLI, 249.

und Eis gekühltes Gefäfs geleitet. Nach dem Erhitzen des ursprünglichen Rohrs im Wasserbade wurde auf diese Weise in dem gekühlten Gefäfs wenig einer leichtflüchtigen Flüssigkeit verdichtet. Sie wurde in einem kleinen Destillationsapparat rectificirt und der zuerst übergehende Theil für sich aufgefangen. Die Menge desselben war so gering, dafs sie nur zu einer Chlorbestimmung ausreichte.

Die 0,154 Grm. Substanz gaben 0,292 Grm. Chlorsilber, entsprechend 0,072 Grm. = 46,8 pC. Chlor. Die Formel C^6H^3Cl verlangt 47,6 pC. Chlor. Demnach scheint wirklich diese letztere Verbindung in geringer Menge hierbei entstanden zu sein.

Die im Chlorcalciumrohr zurückgebliebene Flüssigkeit wurde nun daraus abdestillirt, sodann mit der im ersten Gefäfs vorhandenen, viel Weingeist enthaltenden Flüssigkeit vermischt, zur Entfernung des Letzteren mit Wasser wiederholt gewaschen und das ölförmige Product mit Chlorcalcium entwässert, destillirt und analysirt.

0,2948 Grm. Substanz gaben 0,2010 Grm. Wasser und 0,5362 Grm. Kohlensäure, was 0,02233 Grm. = 7,5 pC. Wasserstoff und 0,14623 Grm. = 49,6 pC. Kohlenstoff entspricht.

0,195 Grm. Substanz lieferten 0,2331 Grm. Chlorsilber, was 0,0576 Grm. = 29,5 pC. Chlor entspricht. Diese Werthe stimmen ziemlich mit denen überein, welche die Analyse einer Flüssigkeit ergab, die bei der Einwirkung von Natriumalkoholat auf Acroleïnchlorid erhalten worden war.

Bei der Einwirkung von Natriumalkoholat auf Acroleïnchlorid wurde an die Entstehung *acetal*artiger Verbindungen gedacht, ähnlich der Bildung des wirklichen Acetals aus Aldehydbromid (Aethylidenbromür nach Wurtz*) und Na-

*) Diese Annalen CVIII, 223.

triumalkoholat, so wie derjenigen acetalartigen Verbindung, welche aus Benzaldehydchlorid (Chlorbenzol) und Natriumalkoholat entsteht und von C. Wicke*) als Aethylbenzoläther beschrieben worden ist.

Acroleïnchlorid wurde mit so viel Natriumalkoholat zusammengebracht, dafs alles Chlor durch Natrium hätte weggenommen werden können, das Gemisch hierauf in einem Kölbchen, das mit einem Kühlrohr zum Condensiren und Zurückfliefsen des verdampfenden Acroleïns verbunden war, während 2 bis 3 Stunden gekocht. Nach dieser Zeit schien sich die Chlornatriumausscheidung nicht weiter zu vermehren; es wurde nun Wasser zum Inhalt des Kölbchens gefügt, wodurch sich die Flüssigkeit in zwei Schichten theilte. Die untere wässerige wurde rasch abgezogen und die übrigbleibende, welche den schon oben erwähnten eigenthümlichen lauchartigen Geruch besafs, wiederholt mit Wasser gewaschen, entwässert und destillirt. Der Siedepunkt stieg von 90° bis 120°. Das zwischen 110° und 120° übergehende Destillat wurde zur Analyse verwandt.

0,2252 Grm. Substanz lieferten 0,1603 Grm. Wasser und 0,4043 Grm. Kohlensäure, was 0,0178 Grm. = 7,9 pC. Wasserstoff und 0,11026 Grm. = 49,0 pC. Kohlenstoff entspricht.

0,210 Grm. Substanz lieferten 0,2106 Grm. Chlorsilber, was 0,0521 Grm. = 24,8 pC. Chlor entspricht.

Aus Acroleïnchlorid erhalten mit:

weingeistiger Kalilauge		Natriumalkoholat	
C	49,6	C	49,0
H	7,5	H	7,9
Cl	29,5	Cl	24,8.

Da das Chlor dieser analysirten Producte wahrscheinlich von unzersetztem Acroleïnchlorid herrührte, welches trotz

*) Diese Annalen CII, 363.

noch vorhandenen Natriumalkoholats unzersetzt geblieben war, so wurde das bei der Einwirkung des letzteren erhaltene Product abermals mit Natriumalkoholat im Ueberschufs behandelt und zwar im verschlossenen Gefäfs bei 100°. Es fand noch reichliche Kochsalzausscheidung statt; nach dem Oeffnen war starker lauchartiger Geruch vorhanden, Wasser indefs schied auffallenderweise keine Oelschicht ab. Auch nachdem die wässerige Flüssigkeit zum Theil destillirt und zum Destillat abermals Wasser gefügt worden war, wurden nur wenige Oeltröpfchen sichtbar, deren Menge auch noch unbedeutend blieb, als abermals ein Theil des vorigen mit Wasser versetzten Destillats von Neuem destillirt und das Uebergegangene mit Chlornatrium gesättigt wurde. Das Oel brennt lebhaft an der Luft mit grün gesäumter Flamme.

Was die oben bei der Darstellung des Acroleïnchlorids erwähnte, als Nebenproduct auftretende dickölige Verbindung betrifft, so kann von derselben jetzt nur so viel gesagt werden, dafs sie in der Wärme unter Bräunen und Entwickelung von Chlorwasserstoff sehr leicht zersetzbar ist, sowohl für sich, als bei Gegenwart von Wasser, welch letzteres man daher nicht bei 100° davon abdestilliren kann. Löst man die aus dem Rückstand in der Retorte nach der Destillation bis 110° gewonnene, nach dem Waschen mit Wasser schaumig gewordene Masse in starkem Alkohol und dunstet diesen bei ganz gelinder Wärme ab, so bleibt das Wasser als zusammenhängende Schicht über dem Oel und kann nun durch Trocknen über Schwefelsäure leicht entfernt werden.

0,4156 Grm. der so vorbereiteten, etwas bräunlich aussehenden Substanz lieferten 0,1253 Grm. Wasser und 0,4570 Grm. Kohlensäure, was 0,0139 Grm. = 3,34 pC. Wasserstoff und 0,1246 Grm. = 30,0 pC. Kohlenstoff entspricht.

0,2725 Grm. lieferten 0,6767 Grm. Chlorsilber, was 0,1674 Grm. = 61,5 pC. Chlor entspricht.

Diese Zahlen lassen wohl daran denken, dafs diese Verbindung eine dem Acroleïnchlorid isomere Verbindung darstellt, hervorgegangen aus der Wechselwirkung einer isomeren Modification des Acroleïns und des Phosphorsuperchlorids *).

	berechnet	gefunden
C^6	32,5	30,0
H^4	3,6	3,3
Cl^2	63,9	61,5
	100,0.	

Weitere Untersuchungen, mit denen der Eine von uns beschäftigt ist, werden diesen Punkt aufklären.

IV. *Acroleïn und Ammoniak.* — Das Acroleïn geht mit dem Ammoniak eine Verbindung ein, welche schon von Redtenbacher **) beobachtet wurde, und welche sich überall da erzeugt, wo beide Körper zusammenkommen. Giefst man wasserfreies Acroleïn zu mit Ammoniakgas gesättigtem absolutem Alkohol, so erfolgt die Vereinigung unter starker Wärmeentwickelung. Aus der erhaltenen Lösung fällt Aether die Verbindung. Am Besten verfährt man zur Darstellung dieses Körpers, den wir mit dem Namen *Acroleïn-Ammoniak* bezeichnen, indem man das Acroleïn in höchstens dem gleichen Volumen absoluten Alkohols oder Aether löst, diese Lösung abkühlt und allmälig mit Ammoniakgas gesättigten Alkohol hinzufügt. Auf Zusatz von Aether wird er abgeschieden. Je mehr die zugefügte Menge Alkohols beträgt, desto mehr ist Aether zur Fällung nöthig. Aus der

*) Die Versuche wurden im Spätsommer angestellt und obgleich das Acroleïn unmittelbar nach seiner Bereitung der Einwirkung des Phosphorsuperchlorids ausgesetzt wurde, so genügte doch schon die Operationszeit, um es ziemlich milchig zu trüben (Bildung von Disacryl).

*) Diese Annalen XLVII, 122.

Mutterlauge kann man auch durch Verdunstenlassen derselben in mäfsiger Wärme noch mehr Substanz erhalten, dieselbe erscheint dann aber als eine bräunliche harzartige Masse.

Durch Aether abgeschieden stellt das Acroleïn-Ammoniak eine weifse oder gelbliche, vollkommen amorphe, dem geronnenen Eiweifs im Ansehen ähnliche Masse dar, welche über Schwefelsäure getrocknet braunroth durchscheinend und sehr hart wird. Das Pulver ist gelb. Die nämliche Veränderung bewirkt die Wärme, allein schon bei 100° beginnt eine allmälige Zersetzung, indem flüchtige basische Producte entstehen, deren Menge mit der Temperatur zunimmt. Frisch gefällt löst sich das Acroleïn-Ammoniak in kaltem Wasser und warmem Weingeist allmälig auf; weniger löslich ist es in heifsem Wasser. Getrocknetes Acroleïn-Ammoniak besitzt diese Eigenschaften in viel geringerem Grade. Sehr leicht löst sich das Acroleïn-Ammoniak in Säuren, aus welcher Lösung es durch die Alkalien und kohlensauren Alkalien wieder gefällt wird. Das so gefällte Acroleïn-Ammoniak verliert, wenn es längere Zeit ausgewaschen wird, immer mehr die Eigenschaft, sich rasch in Säuren zu lösen, worin es dann gallertartig aufquillt, und selbst concentrirte Salzsäure bewirkt diese Lösung nur sehr allmälig. Wird es durch ein fixes Alkali aus saurer Lösung abgeschieden, so hält es geringe Mengen des Fällungsmittels hartnäckig fest. Nur wenn zur Lösung des Acroleïn-Ammoniaks nicht zu concentrirte und kalte Säuren angewandt werden, wird dasselbe völlig unverändert oder doch fast völlig unverändert gelöst, indem beim nachherigen Fällen durch Alkali kein Geruch nach einer flüchtigen Base auftritt; diefs ist der Fall, wenn Säuren in der Wärme darauf einwirken, oder wenn überschüssige Säure längere Zeit damit in Berührung bleibt. Die Farbe der Lösung ist im verdünnten Zustande gelb, im concentrirten roth.

Die Löslichkeit des Acroleïn-Ammoniaks in Säuren und die Fällung derselben aus dieser Lösung durch Alkalien spricht schon für eine basische Natur des Körpers. Entschiedener giebt sich diese noch zu erkennen in der Bildung eines Platindoppelsalzes sowohl, indem nämlich die salzsaure Lösung durch Platinchlorid flockig hellgelb gefällt wird, als auch in der Bildung einer unlöslichen Doppelverbindung mit Quecksilberchlorid.

In höherer Temperatur liefert das Acroleïn-Ammoniak unter Zurücklassung von Kohle flüchtige, ölförmige, basische Producte.

Zur Analyse wurde das Acroleïn-Ammoniak über Schwefelsäure in fein zerriebenem Zustande so lange getrocknet, bis es constantes Gewicht zeigte. Auch eine Analyse wurde ausgeführt mit dem bei 100° getrockneten Körper, wobei schon, wie oben bemerkt wurde, Zersetzung eintritt, indem ein deutlicher, obschon immerhin nicht bedeutender Geruch von flüchtigen basischen Producten sich zu erkennen giebt. Dieselbe hat natürlich für die Aufstellung der Formel keinen Werth.

Die Stickstoffbestimmung konnte nicht mit Natronkalk ausgeführt werden, indem Analysen von ein und derselben Substanz ganz verschiedene Resultate lieferten. Der Stickstoff wurde defshalb volumetrisch bestimmt.

I. 0,355 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Substanz lieferten 0,2615 Grm. Wasser und 0,7835 Grm. Kohlensäure, was 0,02905 Grm. = 8,2 pC. Wasserstoff und 0,2137 Grm. = 60,2 pC. Kohlenstoff entspricht.

II. 0,2731 Grm. von einer anderen Darstellung, wie das vorige behandelt, gaben 0,609 Grm. Kohlensäure und 0,233 Grm. Wasser, entsprechend 0,166 Grm.

= 60,7 pC. Kohlenstoff und 0,0259 Grm. = 9,4 pC. Wasserstoff.

III. 0,187 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz lieferten 0,437 Grm. Kohlensäure und 0,144 Grm. Wasser, was 63,7 pC. Kohlenstoff und 8,6 pC. Wasserstoff entspricht.

IV. 0,2473 Grm. Substanz (über Schwefelsäure getrocknet) lieferten bei einem Barometerstand von 750,2^{mm} und einer Temperatur von 22° C. 22,58 CC. Stickgas, was 0,02523 Grm. = 10,2 pC. entspricht.

Diese Zahlen führen zu der Formel : $C^{12}H^{10}O^{3}N$ (= 2 $[C^{6}H^{4}O^{2}]$ + NH^{3} − HO).

	berechnet	gefunden I.	II.	III.
C^{12}	60,0	60,2	60,7	(63,7)
H^{10}	8,3	8,2	9,4	(8,6)
N	11,6	10,2	—	—
O^{3}	20,1	—	—	—
	100,0.			

Es ist wahrscheinlich, dafs dieser Körper als eine sog. Ammoniumoxydbase zu betrachten ist : $C^{12}H^{10}O^{3}N = C^{12}H^{9}NO^{2}$. HO. Darauf deuten folgende Bestimmungen hin :

I. 0,2383 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Substanz nahmen auf beim Darüberleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas : 0,0559 Grm. = 23,4 pC.

Die erhaltene anscheinend unveränderte Masse löste sich nun vollkommen und leicht in Wasser.

II. 0,2262 Grm. einer bei 100° getrockneten Platinverbindung, welche durch Auflösen des Acroleïn-Ammoniaks, in kalter Salzsäure und Fällen mit Platinchlorid erhalten war, lieferten nach dem Glühen 0,0672 Grm. Platin = 29,7 pC.

III. Zwei Platinbestimmungen, wobei warme Salzsäure zur Lösung angewandt worden war, gaben im Mittel 34,2 pC. Platin; zwei andere von dem bei 100° getrockneten Acroleïn-Ammoniak und warmer Salzsäure im Mittel 32,2 pC. Platin.

Die Formel: $C^{12}H^{9}NO^{2} . HCl . PtCl^{2}$ verlangt 34,1 pC. Platin; und bei dem Uebergang des Acroleïn-Ammoniaks ($C^{12}H^{10}NO^{3}$) in die Salzsäureverbindung ($C^{12}H^{9}NO^{2} . HCl$) unter Abgabe von 1 At. Wasser ist eine Gewichtszunahme von 22,9 pC. des ursprünglichen Gewichts vom Acroleïn-Ammoniak nöthig. Gefunden wurden (I.) 23,4 pC.

Folgende Zusammenstellung der Einwirkung des Ammoniaks auf gewöhnlichen Aldehyd, Acroleïn und Bittermandelöl wird in dieser Hinsicht den Unterschied der drei verschiedenen Gruppen angehörigen Aldehyde darlegen:

$$C^{4}H^{4}O^{2} + NH^{3} = C^{4}H^{4}O^{2}, H^{3}N$$
$$2\,C^{6}H^{4}O^{2} + NH^{3} = C^{12}H^{10}NO^{3} + HO$$
$$3\,C^{14}H^{6}O^{2} + 2\,NH^{3} = C^{42}H^{18}N^{2} + 6\,HO.$$

Bei der Bildung des gewöhnlichen Aldehyd-Ammoniaks bleibt aller Sauerstoff in der Verbindung, bei der Bildung des Acroleïn-Ammoniaks tritt ein Theil desselben als Wasser aus, und bei der Bildung des Hydrobenzamids tritt der ganze Sauerstoffgehalt als Wasser aus.

V. *Acroleïn und Essigsäureanhydrid.* — Wie die Aldehyde der Fettsäurereihe und das Bittermandelöl vereinigt sich auch das Acroleïn mit Essigsäureanhydrid. Schon beim Vermischen der beiden Körper wird Wärme erzeugt. Zur Darstellung der Verbindung verfährt man auf die nämliche Weise, wie es der Eine von uns zuerst für das Essigsäurealdehyd gezeigt hat*); man erwärmt in verschlossenen Röhren ein Gemisch von 1 At. Acroleïn und 2 At. wasserfreier Essigsäure ($C^{4}H^{3}O^{3}$) während etwa 6 Stunden. Die Temperatur des

*) Diese Annalen CVI, 241.

Wasserbades ist hinreichend. Man giefst sodann den etwas bräunlich gefärbten Inhalt der Röhre in Wasser, setzt, nachdem man schon öfters durchgeschüttelt und das Waschen mit Wasser erneut hat, zur völligen Entfernung noch etwa vorhandener Essigsäure etwas kohlensaures Natron zu und schüttelt von Neuem durch. Nachdem man durch wiederholtes Abspülen mit reinem Wasser das kohlensaure Natron wieder entfernt hat, entwässert man das Oel mittelst Chlorcalcium und rectificirt es.

0,2578 Grm. Substanz lieferten 0,150 Grm. Wasser und 0,4982 Grm. Kohlensäure, was 0,0166 Grm. = 6,4 pC. Wasserstoff und 0,01359 Grm. = 52,7 pC. Kohlenstoff entspricht. Daraus ergiebt sich die Formel : $C^6H^4O^2$, 2 $C^4H^3O^3$.

	berechnet	gefunden
C^{14}	53,2	52,7
H^{10}	6,3	6,4
O^8	40,5	—
	100,0.	

Das *einfach-essigsaure Acroleïn* ist eine mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit von einem starken unangenehmen, an Fische erinnernden Geruch und sehr scharfem Geschmack. Ihr spec. Gewicht ist 1,076 bei 22° C.; ihr Siedepunkt liegt bei 180°. Sie reducirt langsam eine ammoniakalische Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, unter Abscheidung des Silbers als graues Pulver. Mit Kalihydrat erhitzt zersetzt sich die Verbindung in *freiwerdendes Acroleïn*, unter Bildung von *essigsaurem Kali*; ein Theil des Acroleïns wird in Berührung mit dem Kali verharzt.

Die Bildungsweise der Verbindungen von Aldehyden und Säuren kann so viel bekannt auf zweierlei Weise geschehen, entweder durch directe Vereinigung beider, wie in unserem Falle, oder durch Behandlung der Aldehydchloride mit den Silbersalzen der Säuren. Wir haben mit dem

Acroleïnchlorid auch letzteren Weg versucht und die betreffende Verbindung erhalten. Leider ist es uns jedoch nicht gelungen, zumal da uns nicht sehr grofse Mengen des Materials zur Verfügung standen, das zweifach-essigsaure Acroleïn völlig vom Acroleïnchlorid befreit darzustellen, was einmal seinen Grund darin haben mag, dafs die Wechselwirkung von essigsaurem Silberoxyd und Acroleïnchlorid nicht sehr lebhaft ist, dann aber, wie es scheint, auch das Vorhandensein einer gewissen Menge des gebildeten essigsauren Acroleïns die weitere Umsetzung des Restes von Acroleïnchlorid verzögert. Indessen zeigt die Analyse ganz bestimmt das Vorhandensein einer nach der Formel: $C^6H^4O^2$. $2\ C^4H^3O^3$ zusammengesetzten Verbindung an, und die Reaction mit Kalihydrat, wobei Acroleïn und essigsaures Kali entstehen, beweist, dafs jene Verbindung identisch ist mit dem zweifach-essigsauren Acroleïn. Das Auftreten (neben und zugleich mit dem Acroleïn) von jenem bei der Einwirkung des Kali's auf Acroleïnchlorid angeführten characteristischen lauchartigen Geruch ist hier ebenfalls ein Beweis für das Vorhandensein unveränderten Acroleïnchlorids.

Zur Darstellung wurden 1 Aeq. Acroleïnchlorid mit 2 Aeq. essigsauren Silberoxyds in eine Röhre eingeschlossen, zuerst während mehrerer Stunden im Wasserbade, sodann im Oelbade bis 160° erhitzt. Nach dem Oeffnen der Röhre, wobei Geruch nach Acroleïn zu bemerken war, wurde die Flüssigkeit aus derselben abdestillirt, mit Wasser und kohlensaurem Natron gewaschen, getrocknet und rectificirt. Zuerst destillirte etwas Acroleïnchlorid bei dem ihm zukommenden Siedepunkt über, was für sich gesammelt wurde; die Temperatur stieg rasch und als sie etwa 160° erreicht hatte, war alles übergegangen. Die Portion, welche zuletzt, zwischen 135 bis 160° etwa, destillirte, wurde zur Analyse verwandt.

Die beiden folgenden Analysen sind mit Producten von verschiedener Darstellung ausgeführt.

I. 0,2544 Grm. Substanz lieferten 0,421 Grm. Kohlensäure und 0,1284 Grm. Wasser, was 0,1148 Grm. = 45,1 pC. Kohlenstoff und 0,01427 Grm. Wasserstoff = 5,6 pC. entspricht.

0,2022 Grm. derselben Substanz lieferten ferner 0,207 Grm. Chlorsilber, entsprechend 0,0512 Grm. = 25,3 pC. Chlor.

II. 0,2187 Grm. Substanz lieferten 0,3603 Grm. Kohlensäure und 0,1077 Grm. Wasser, was entspricht 0,09826 Grm. = 44,93 pC. Kohlenstoff und 0,011967 Grm. = 5,47 pC. Wasserstoff.

Aus 0,2055 Grm. derselben Substanz wurden 0,2067 Grm. Chlorsilber gewonnen, was gleich ist 0,05113 Grm. = 24,88 pC. Chlor.

Das Chlor als Acroleïnchlorid angenommen, berechnen sich für die 25,3 pC. der Analyse I. 12,9 pC. Kohlenstoff und 1,4 pC. Wasserstoff; für die 24,88 pC. der Analyse II. 12,65 pC. Kohlenstoff und 1,40 pC. Wasserstoff. Die übrigbleibenden Mengen von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff (für I. 32,2 pC. C, 4,2 pC. H und 24,0 pC. O; für II. 32,28 pC. C, 4,07 pC. H, 24,72 pC. O) auf 100 gebracht liefern die von der Formel : $C^6H^4O^2 . 2\ C^4H^3O^3$ verlangten Werthe :

	berechnet	I.	II.
C^{14}	52,9	53,3	52,86
H^{10}	6,9	6,9	6,67
O^8	40,2	39,7	40,47
	100,0.		

Danach unterliegt es unserer Meinung nach keinem Zweifel mehr, wenn überhaupt ein solcher vorhanden gewesen

wäre, dafs *die Aldehyde mit wasserfreien Säuren die nämlichen Verbindungen bilden, als die sind, welche bei der Behandlung der Aldehydchloride mit den entsprechenden Silbersalzen entstehen.*

VI. *Acroleïn und zweifach-schwefligsaures Natron.* — Giefst man Acroleïn in eine wässerige Lösung des Salzes und schüttelt durch, so verschwindet der Acroleïngeruch, und wenn man genügend von ersterem zugesetzt hat und die gelbrothe Lösung im Wasserbade eindampft, erhält man einen braunen zerfliefslichen Syrup, der selbst nach langem Stehen nichts Krystallinisches erkennen läfst und aus dem weder Acroleïn durch Kochen mit kohlensaurem Natron, noch schweflige Säure durch Kochen mit Schwefelsäure entwickelt werden kann.

Laboratorium zu Göttingen den 11. December 1859.

Synthese sauerstoffhaltiger Basen;

von *A. Wurtz**).

Ich habe vor Kurzem gezeigt**), dafs das Aethylenoxyd sich direct mit Wasser unter Bildung von Aethylenalkohol (Glycol), Diäthylenalkohol und Triäthylenalkohol vereinigen kann, je nachdem 1 At. Wasser mit 1, 2 oder 3 At. Aethylenoxyd zusammentritt. An diese Thatsachen knüpfen sich diejenigen an, auf welche ich durch diese Mittheilung die Aufmerksamkeit der Chemiker lenken will, und diese

*) Compt. rend. XLIX, 898.

**) Diese Annalen CXIII, 255.