

233. S. Tanatar: Die Umwandlung des Trimethylens in Propylen.

(Eingegangen am 1. Mai.)

In meiner Dissertation »Ueber die Ursachen der Isomerie der Fumar- und Maleinsäuren« sprach ich die Meinung aus ¹⁾, dass die Ursache der Isomerie in einigen Fällen vielleicht im verschiedenen Energiegehalte der isomeren Molekeln zu suchen ist, das heisst darin, dass die Bewegungsgrösse der Atome in isomeren Molekeln verschieden ist. Ich habe vorgeschlagen, solche Isomere als dynamische zu kennzeichnen, und glaubte den Begriff der dynamischen Isomerie zur Erklärung solcher Isomerie-Fälle anwenden zu dürfen, die durch Structur oder Lagerungshypothese nicht gut erklärt werden können. Im vorigen Jahre erschien die Abhandlung des Hrn. Berthelot: »Recherches sur le Triméthylène et sur le Propylène et sur une nouvelle classe de carbures d'hydrogène; l'isométrie dynamique« ²⁾, in welcher der Autor auf Grund thermochemischer Untersuchungen zum Schlusse kommt, dass man Trimethylen und einige andere Kohlenwasserstoffe als eine besondere Art der Isomeren auffassen muss, die sich durch grösseren Energievorrath unterscheiden. Nach Berthelot sind Trimethylen und Propylen dynamische Isomere, obgleich die Isomerie dieser Kohlenwasserstoffe im Sinne der Structurtheorie sich sehr gut erklärt ³⁾. Berthelot weist noch darauf hin, dass der dynamische Unterschied zwischen Trimethylen und Propylen viel grösser ist als zwischen den Derivaten dieser Kohlenwasserstoffe und dass folglich der dynamische Unterschied zwischen den Derivaten fast verschwindet. Doch bleibt, wie aus des Autors Zahlen ersichtlich, ein Unterschied von 1.1 bis 2.5 Calorien ⁴⁾. Dieser Unterschied ist gross genug, um sich über die Verschiedenheit der Eigenschaften dieser Derivate Rechenschaft geben zu können.

Gewöhnlich geht das Isomere mit grösserem Energievorrathe beim Erhitzen in das energieärmere Isomere über. So geht Maleinsäure beim Erhitzen in die Fumarsäure über ⁵⁾. Daher habe ich versucht, Trimethylen durch Erhitzen in Propylen umzuwandeln. Der Versuch gab positive Resultate: Trimethylen geht beim Erhitzen über 400° theilweise in Propylen über. Das ist aus folgenden Versuchen zu ersehen.

¹⁾ Vergl. auch »Einige thermochem. Daten über Bernstein- und Isobernsteinsäure«. Tanatar, Journ. d. russ. chem. Ges. für 1889; »Zur Frage etc.« Tanatar, Ann. d. Chem. 273, 53—55.

²⁾ Compt. rend. 118, 1123 (1894).

³⁾ Vergl. den Schluss (Seite 55) meiner Arbeit »Zur Frage über die Ursachen etc.«, Ann. d. Chem. 273.

⁴⁾ loco citato.

⁵⁾ Diese Berichte 27, 1365.

a) Aus 40 g Trimethylenbromid (von Merck, Sdp. 164—166°) wurde Trimethylen nach Gustavson's Methode dargestellt. Ich erhielt 4 L feuchtes Trimethylen. Diesen Kohlenwasserstoff leitete ich langsam durch eine im Verbrennungssofen erhitze, schwer schmelzbare Röhre. Die Eisenrinne, worauf die Röhre lag, war bis zum Rothglühen erhitzt. Der Kohlenwasserstoff musste vor der Röhre zuerst Wasser, dann ein Trockenrohr mit Chlorcalcium passiren. Beim Austritt aus der Röhre wurde er durch Schwefelsäure absorbirt, wozu ein Waschglas mit 45 ccm Schwefelsäure vorgelegt war, für deren Kühlung Sorge getragen wurde. Das Durchleiten des Kohlenwasserstoffes wurde so langsam ausgeführt, dass 4 L Gas dazu $1\frac{3}{4}$ Stdn. brauchten. Der durch Schwefelsäure unabsorbirte Antheil des Gases wurde in einem kleinen Gasometer gesammelt. Nach einer Stunde zeigte sich ein Anflug von Kohle am vorderen Ende der Röhre, was mich veranlasste, das Feuer zu mindern. Fast alle vier Liter des Gases wurden durch Schwefelsäure absorbirt, im Gasometer sammelte sich nicht mehr als 300 ccm Gas. Die Schwefelsäure färbte sich am Ende gelb.

Nach Beendigung der Operation wurde die Schwefelsäure in eiskaltes Wasser gegossen und nach einiger Zeit die Lösung solange destillirt, bis die sogenannten Pasteur'schen Thränen auf Anwesenheit der Alkohole im Destillate deuteten. Das filtrirte¹⁾ Destillat habe ich mit einem Linnemann'schen dreikugeligen Dephlegmator fractionirt. Am Ende dieser Operation erhielt ich ungefähr 5.5 g einer über Potasche getrockneten brennbaren Flüssigkeit, die zwischen 84—88° unter dem Barometerdrucke von 772 mm destillirte. Ausserdem habe ich noch beinahe 3 g ebenfalls brennbarer Flüssigkeit mit dem Siedepunkte 95—99° erhalten. Die erste Portion besteht aus dem Gemische beider isomeren Propylalkohole, während die zweite hauptsächlich Propylalkohol ist. Die erste Portion wurde mit Phosphorjodid behandelt, um die Jodüre der Alkohole zu bekommen. Ein Theil der erhaltenen Jodüre siedete bei 90—93°, also nahe dem Siedepunkte des Isopropyljodids (89.5°), während Jodpropyl bei 102° siedet.

b) Der zweite Versuch wurde ebenso und mit demselben Volum Trimethylen ausgeführt. Die zwischen 84 bis 87° siedende Portion der Alkohole wurde mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure oxydirt. Nach Fractionirung erhielt ich aus den Producten der Oxydation eine zwischen 57 bis 65° siedende Portion, in welcher die Anwesenheit des Acetons durch folgende Reactionen constatirt wurde: 1) Bei Einwirkung des Jods auf ein Gemisch dieser Flüssigkeit mit Ammoniak (Gunning's Reaction) bildete sich reichlich Jodoform. 2) Zur Queck-

¹⁾ Wenn man nicht dafür sorgt, dass beim Eingiessen der Schwefelsäure in das Wasser die Temperatur nicht über 30—40° steigt, so bilden sich die öligen Condensationsproducte des Propylens, die theils mit Wasserdämpfen übergehen.

silberchloridlösung wird ein Ueberschuss von Kali zugesetzt und Quecksilberoxyd niedergeschlagen. Beim Zusetzen einiger Tropfen obiger acetonhaltigen Flüssigkeit löst sich das Quecksilberoxyd vollständig, wobei die Flüssigkeit stark alkalisch bleibt. Diese Reaction ist für Aceton sehr charakteristisch; sie gelingt weder mit Propylalkohol noch mit Propylaldehyd. 3) Die Nitroprussidreaction auf Aceton¹⁾ war auch sehr ausgeprägt: die Flüssigkeit färbte sich roth und ging dann durch Violet in's Gelbe über.

Diese Versuche waren vor einem Jahre der russischen chemischen Gesellschaft angemeldet und im Journale der Gesellschaft veröffentlicht. Damals machte Hr. Professor Mendelejeff die Bemerkung, dass vielleicht die Umwandlung nicht durch Erhitzen allein, sondern bei der Absorption des heissen Kohlenwasserstoffs durch Schwefelsäure hervorgerufen ist.

c) Daher habe ich neuerdings den Versuch noch einmal wiederholt. Trimethylenbromid war von Kahlbaum bezogen und destillirt. Nur der zwischen 163—165° siedende Antheil ist in Arbeit genommen. Aus 90 g dieses Präparats habe ich 7.2 Liter Trimethylen bekommen, mit welchem ebenso wie in den vorigen Versuchen verfahren wurde, mit dem Unterschiede, dass vor Absorption durch Schwefelsäure der Kohlenwasserstoff eine lange abgekühlte u-förmig gebogene Röhre passiren musste und völlig kalt absorbirt wurde. Ausserdem musste der Kohlenwasserstoff vor dem Eintritt in die Erhitzungsröhre durch eine 4 procentige Lösung übermangansäuren Kalis streichen um dann erst getrocknet und erhitzt zu werden. Die Anwendung des Uebermangansäuren Kalis wurde darum vorgenommen, weil Hr. Wagner (diese Berichte 21, 1236) angiebt, dass Trimethylen von diesem Reagens nicht angegriffen wird, während es Propylen augenblicklich zerstört. Ich habe 400 ccm der 4 proc. Lösung des übermangansäuren Kalis genommen. Nach dem üblichen Verfahren habe ich 6.5 g brennbarer Flüssigkeit mit dem Siedepunkt 81—87° bekommen. Das specifische Gewicht dieser Flüssigkeit bei 19° ist gleich 0.8498 gefunden. Dieses specifische Gewicht entspricht einem 75—80 proc. Isopropylalkohol²⁾. Diese Flüssigkeit wurde mit geschmolzener Pottasche versetzt, nach einigen Stunden die überstehende Schicht abgehoben und destillirt. Ich bekam in erster Portion (Siedepunkt 82—86°) 2.75 g Isopropylalkohol und eine zweite Portion (1.15 g), die von 86° bis 91° überging. Der Rückstand im Destillirkolben war auch brennbar. Das specifische Gewicht der ersten Portion ist bei 19° gleich 0.8144 gefunden. Reiner Isopropylalkohol hat nach Duclaux bei 15° das specifische Gewicht 0.7970. Beide Portionen des Destillates wurden

¹⁾ Fresenius, Zeitschr. f. Anal. Chem. 24, 148—150.

²⁾ Beilstein, 2. Auflage, Seite 242.

zusammengegossen und mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure, nach Stadeler's Vorschrift für Aldehyddarstellung, oxydirt. Das acetonhaltige Destillat zeigte in der besten Weise die oben erwähnten Reactionen auf Aceton.

Damit, glaube ich, ist es bewiesen, dass Trimethylen beim Erhitzen in Propylen übergeht. Dabei ist als selbstverständlich angenommen, dass Trimethylen bei der Absorption durch Schwefelsäure und bei der darauf folgenden Behandlung keinen Isopropylalkohol giebt, sowie, dass Propylalkohol bei der Oxydation kein Aceton liefert. Der Uebergang des Trimethylens in Propylen ist dem Uebergange der Maleinsäure in Fumarsäure analog. In beiden Fällen ist der Uebergang von Wärmeentwicklung begleitet — von 7.7 Calorien im ersten Falle und von 13 Calorien im zweiten.

Odessa. Chemisches Laboratorium der Neurussischen Universität,

$\frac{16.}{28.}$ April 1896.

234. S. Gabriel und R. Stelzner: Zur Kenntniss der Chinazolinverbindungen.

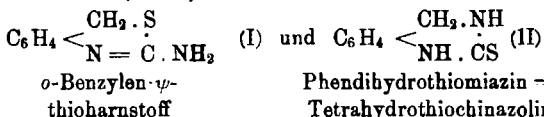
[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Vor kurzer Zeit¹⁾ haben S. Gabriel und Th. Posner gezeigt, dass sich *o*-Amidobenzylalkohol mit Leichtigkeit in *o*-Amidobenzylchlorid resp. -bromid verwandeln lässt, dass diese Halogenverbindungen gleich anderen halogenisirten Aminen durch grosse Reactionsfähigkeit ausgezeichnet sind und beispielsweise für die Darstellung der noch wenig untersuchten Abkömmlinge des Phenpentoxazols und Phenpenthiazols²⁾ verwendet werden können:

¹⁾ Diese Berichte 27, 3509; 28, 1029.

²⁾ Für die aus *o*-Amidobenzylchlorid-chlorhydrat und Schwefelbarnstoff erhaltliche Verbindung $C_8H_8N_2S$ vom Schmp. 136—137° sind in der früheren Arbeit (diese Berichte 28, 1031) die Formeln



zunächst in Betracht gezogen und alsdann die Formel I nachgewiesen worden. Ich bemerke nachträglich, dass die Formel II im vorliegenden Fall auch deswegen auszuschliessen ist, weil der ihr entsprechende Körper nach Busch (diese Berichte 25, 2860) bei 210—212° schmilzt, also von der fraglichen Substanz verschieden ist.

S. Gabriel.