

0.1187 g Sbst.: 24.1 ccm N (20°, 754 mm).

$C_9H_{17}N_3O$. Ber. N 22.95. Gef. N 23.04.

Das Semicarbazon ist in heissem Benzol und Alkohol leicht löslich, unlöslich in Wasser und Petroleumäther.

Mit Natriumbisulfit giebt das Methylheptenon eine krystallinische Verbindung.

Die Untersuchung wird fortgesetzt zur Darstellung anderer ungesättigter Ketone und auch zur Aufklärung des Charakters des zweiten, bei 145—150° siedenden Reactionsproductes.

St. Petersburg, Chem. Laboratorium der Artillerie-Academie.

91. W. Ipatiew: Ueber pyrogenetische Reactionen organischer Substanzen.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 23. Februar 1901.)

Die Zersetzung organischer Substanzen in der Hitze ohne Luftzutritt gehört zu den am wenigsten untersuchten Reactionen. Aus Mangel an systematischen Versuchen, sind wir nicht einmal im Stande diejenigen Temperaturen anzugeben, bei denen die Zersetzung der allgebräuchlichsten Substanzen eintritt, unter welchen Bedingungen organische Verbindungen in einfache Gase (Wasserstoff, Kohlenoxyd, Methan etc.) zerfallen und unter welchen sie complicirte Zersetzungspoducte bilden. Ueberhaupt haben die pyrogenetischen Synthesen und Zersetzung, welche Berthelot¹⁾ in seinen bekannten Arbeiten zur Darstellung von Kohlenwasserstoffen benutzt hatte, im letzten Vierteljahrhundert keine Anwendung gefunden, weder zu organischen Synthesen, noch zu theoretischen Untersuchungen der Reactionsbedingungen.

Ausser der Temperatur ist aber bei der Zersetzung organischer Verbindungen noch ein Factor zu berücksichtigen, dem vielleicht in nächster Zeit eine wichtige Rolle in derartigen Reactionen zu kommen wird — nämlich das Material der Gefässwände, in denen die Reaction vorgenommen wird. Seit Davy, Thénard u. A. ist es schon bekannt, welch' einen enormen Einfluss auf den Verlauf verschiedener Reactionen Contactsubstanzen, wie Platinschwamm, Kohle, Bimstein, Kieselsäure u. s. w., ausüben. Bei einzelnen zersetzlichen Körpern treten derartige Contactwirkungen schon bei gewöhnlicher Temperatur ein; aber auch bei mehr oder weniger unzersetzlichen Körpern, z. B. Estern, Haloidderivaten der Kohlenwasserstoffe, kann

¹⁾ Ann. chim. phys. [4] 9, 469.

man den Einfluss von Contactsubstanzen beobachten, freilich nur bei höherer Temperatur, in Dampfform, wie die Versuche von D. Kono-walow es zeigen. Bei pyrogenetischen Reactionen, bei welchen organische Substanzen Bedingungen unterworfen werden, welche ihre Zersetzung fördern, können die Contacterscheinungen, d. h. die Berührung mit dem Gefässmaterial, den Verlauf, die Zersetzung und den Charakter der Zersetzungsproducte wesentlich beeinflussen. Diese Umstände bewogen mich, die pyrogenetischen Reactionen organischer Substanzen näher zu untersuchen, um so mehr, als ich auch selbst einen Unterschied im Reactionsverlauf in Röhren von verschiedenem Material bemerkt hatte.

Als Untersuchungsmaterial dienten mir primäre, secundäre und tertiäre Grenzalkohole. Die Untersuchung ist soeben erst begonnen worden, und ich entschliesse mich, die erhaltenen Resultate in aller Kürze zu veröffentlichen, um mir das Recht der weiteren Arbeit in diesem Gebiet zu wahren.

Die Zersetzung primärer Grenzalkohole; eine neue Darstellungsweise der Aldehyde, $C_nH_{2n}O$.

Ueber die Zersetzung primärer Alkohole beim Durchleiten durch glühende Röhren finden sich in der Literatur nur wenige, einander widersprechende Angaben, und zwar nur über Aethylalkohol und Isoamylalkohol. Bei Deumann¹⁾ finden wir, dass Aethylalkohol, beim Durchleiten seiner Dämpfe durch ein glühendes Glasrohr, ein Gas bildet, welches mit einer schwach leuchtenden Flamme brennt. Marchand²⁾ fand, dass beim Durchleiten von Aethylalkohol durch ein glühendes, mit Bimsteinstücken gefülltes, Porzellanrohr verschiedene Gase, Kohle und Aldehyd gebildet werden. Saussure³⁾ fand in den Zersetzungsproducten von Aethylalkohol keinen Aldehyd. Was den Amylalkohol betrifft, so wird in den betreffenden Abhandlungen über Versuche berichtet, welche angestellt waren, um beim Durchleiten durch glühende Porzellanröhren⁴⁾ und eiserne Röhren⁵⁾ durch Zersetzung der entstehenden Kohlenwasserstoffe Vinyläthylen oder 1.3-Butandiēn zu erhalten; über die Natur der anderen Zerfallproducte ist jedoch nichts angegeben.

Meine Versuche wurden in gläsernen und eisernen Röhren — hauptsächlich in letzteren — angestellt. Dieselben wurden in einem gewöhnlichen Verbrennungsöfen erhitzt. Die Temperatur innerhalb

¹⁾ Gmelin's Handb. IV. Aufl. Bd. 4, 551.

²⁾ Joura. für prakt. Chem. 15, 7 (erste Folge).

³⁾ Gmelin's Handb.

⁴⁾ Caventon, Ann. d. Chem. 127, 93 [1863].

⁵⁾ Thiele, Ann. d. Chem. 308, 333 [1899].

der Röhren wurde mit dem Pyrometer von Le Chatelier gemessen. In Glasmäppchen war die Temperatur beim Durchgange von Aethylalkoholdämpfen gleich $660 - 700^{\circ}$; in eisernen Röhren schwankte sie bei mittlerer Rothgluth (Kirschröthgluth) zwischen 720° und 750° , bei stärkerer Rothgluth zwischen 750° und 800° . Die flüssigen Reaktionsprodukte wurden in gekühlten Vorlagen gesammelt; die gebildeten Gase werden durch Brom in Drechsel-Flaschen geleitet; der von Brom nicht absorbierte Theil derselben wurde zur Zeit noch nicht analysirt und in das Freie gelassen.

Methylalkohol gab beim Durchleiten durch eine auf Rothgluth erhitzte eiserne Röhre eine bedeutende Quantität Formaldehyd (gegen 25 pCt.), der in der mit Wasser gefüllten Vorlage absorbiert wurde, ferner brennbare Gase und gegen 3 pCt. Kohle im Rohr.

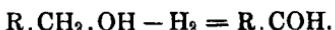
Aethylalkohol, wasserfrei, wurde beim Durchleiten durch eine leere erhitzte Glasmöhre, in deren Innerem die Temperatur von $660 - 700^{\circ}$ beobachtet wurde, verhältnismässig wenig zersetzt; in der Vorlage hatte sich ein Gemenge von Aethylalkohol mit sehr geringen Mengen Acetaldehyd gesammelt, im Rohr war keine Kohlenabscheidung zu bemerken, Gas hatte sich nur wenig gebildet.

Beim Durchgange durch ein rothglühendes eisernes Rohr (Temperatur $710 - 750^{\circ}$) gab Aethylalkohol eine bedeutende Menge Acetaldehyd, Paraldehyd, Wasser, brennbare Gase und gegen 3.5 pCt. Kohle. Dieser Versuch zeigt augenscheinlich, von welcher Bedeutung das Material der Röhren ist, durch welche die Alkoholdämpfe streichen. Von Interesse wäre es, aufzuklären, ob die Contactwirkung von der abgeschiedenen Kohle oder vom Eisen verursacht wird, weshalb auch eine systematische Untersuchung über den Einfluss verschiedener Substanzen auf die Mengen der gebildeten Produkte bei der Zersetzung von Alkoholen in der Hitze beabsichtigt wird.

Isobutylalkohol, bei 107° siedend, gab beim Durchleiten durch eine rothglühende eiserne Röhre gegen 40 pCt. reinen Isobutylaldehyd, der bei $61 - 66^{\circ}$ siedete, von Brom zum Theil absorbierte Gase, Wasser und gegen 5 pCt. Kohle. Die Menge des gebildeten Isobutylaldehyds wurde einerseits durch Wägen der Fraction von der angegebenen Siedetemperatur bestimmt, welche durch unmittelbare fractionirte Destillation des Inhaltes der Vorlage erhalten wurde, andererseits wurde dieselbe aus dem Gewicht der daraus erhaltenen krystallinischen Verbindung mit Alkalibisulfit ermittelt.

Isoamylalkohol, bei $130 - 132^{\circ}$ siedend, gab beim Durchleiten durch ein rothglühendes eisernes Rohr gegen 30—40 pCt. Isovaleraldehyd, eine bedeutende Menge Gas, welches zum Theil von Brom absorbiert wurde, Wasser und gegen 5—8 pCt. Kohle. Auch konnte constatirt werden, dass die Ausbeute an Aldehyd von der Temperatur des Rohres abhängig ist.

Die angeführten Versuche führen somit zu dem Schlusse, dass primäre Alkohole in glühenden eisernen Röhren bedeutende Mengen von Aldehyden bilden:



Aus Mangel an Versuchsmaterial kann noch keine motivirte Deutung dieser Reaction gegeben werden; jedenfalls aber erscheint die Darstellung von Aldehyden nach dieser Methode bedeutend bequemer, als nach den früheren Vorschriften, da dieselbe billiger ist und bei ziemlich guter Ausbeute weniger Zeitaufwand und Mühe verlangt. In kurzen eisernen Röhren, auf gewöhnlichen Gasbrennern kann die Bildung von Aldehyd aus einem beliebigen Alkohol auch als Vorlesungsversuch demonstriert werden.

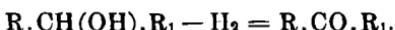
Die Zersetzung

secundärer Alkohole und Darstellung von Ketonen.

In der Literatur findet sich nur eine Angabe von de Luynes¹⁾), dass secundärer Butylalkohol beim Erhitzen auf 200° Butylen und Wasser bildet. Wolkow hatte im Gegentheil gezeigt, dass dieser Zerfall auch bei 300° noch nicht stattfindet. Nur in Gegenwart höchst geringer Mengen von Methyljodid erfolgt der Zerfall des Alkohols in Wasser und Aethylenkohlenwasserstoff bei 250°. Dasselbe wurde auch für tertiäre Alkohole beobachtet, nur dass die dazu erforderliche Temperatur niedriger ist.

Von secundären Alkoholen habe ich bis jetzt nur das Methylisobutylcarbinol, $(CH_3)_2CH.CH.CH_2.CH(OH).CH_3$, untersucht, welches aus Valeral und Zinkmethyl nach Wagner und Kuwschinow dargestellt wurde. Es siedete bei 130—132° und gab beim Durchleiten durch ein rothglühendes Rohr gegen 30—40 pCt. Methylisobutylketon, eine kleine Menge eines niedrig siedenden, ungesättigten Kohlenwasserstoffs, Wasser, von Brom zum Theil absorbirte Gase und gegen 8 pCt. Kohle.

Folglich wird auch aus secundären Alkoholen die Bildung bedeutender Mengen von Ketonen in der Hitze beobachtet:



Der Versuch wird mit Isopropylalkohol und anderen secundären Alkoholen wiederholt werden.

Die Zersetzung tertiärer Grenzalkohole.

Auf Grund der vorhergehenden Versuche konnte man erwarten, dass tertiäre Alkohole beim Erhitzen Aethylenkohlenwasserstoffe und Wasser bilden würden, und dass die Zersetzungstemperatur bedeutend niedriger sein würde als bei primären und secundären Alkoholen. Diese Voraussetzungen werden aber nur zum Theil bestätigt.

¹⁾ Ann. de chim. et de phys. (4) 2, 425.

Untersucht wurde das Verhalten von Dimethyläthylcarbinol; beim Durchleiten seiner Dämpfe durch ein rothglühendes eisernes Rohr (gegen 660—700°) ergab sich, dass der grösste Theil des Alkohols durch die Röhre unzersetzt hindurchging; in der Röhre waren Spuren von Kohle bemerkbar, die Gasentwicklung war sehr gering. Die Destillation der in der Vorlage condensirten Flüssigkeit ergab eine unbedeutende Menge eines Aethylenkohlenwasserstoffes, die Hauptmasse bestand aber aus unzersetztem tertärem Alkohol.

Darauf wurde die Röhre beim Durchleiten des Alkohols auf Rotgluth (gegen 750—800°) erhitzt und als Hauptprodukte ein Aethylenkohlenwasserstoff, Wasser und Gase erhalten, die theilweise von Brom absorbirt wurden. Ungeachtet der hohen Temperatur, die bei primären und secundären Alkoholen nicht so hoch angewandt wurde, waren in der Röhre nur Spuren von Kohle abgeschieden.

Diese Versuche lassen vermuten, dass das Molekül tertärer Alkohole beständiger ist, als dasjenige der primären und secundären Alkohole.

Die Untersuchung pyrogenetischer Reactionen wird auch mit anderen organischen Verbindungen — Kohlenwasserstoffen, ungesättigten Alkoholen, Oxyden der Kohlenwasserstoffe und einigen mehratomigen Alkoholen — fortgeführt werden.

Meinem Assistenten, Hrn. Zyalow, der mir bei dieser Arbeit behülflich war, statte ich an dieser Stelle meinen Dank ab.

St. Petersburg, Chem. Laboratorium der Artillerie-Academie.

92. O. Emmerling: Synthetische Wirkung der Hefenmaltase.
[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 28. Februar 1901)

Im Jahre 1898 hat Croft Hill¹⁾ unter dem Titel: »Reversible zymohydrolysis« eine interessante Arbeit veröffentlicht, in welcher er behauptet, durch Einwirkung von Maltase auf concentrirte Traubenzuckerlösung Maltose erhalten zu haben.

Diese Mittheilung hat berechtigtes Aufsehen erregt, denn es lag hier der erste Fall vor, in welchem künstlich mit Hülfe eines Enzyms eine Synthese bewerkstelligt worden war, sowie die bemerkenswerthe Thatsache, dass dasselbe Enzym, welches die Maltose in zwei Moleküle Glucose spaltet, unter bestimmten Bedingungen Erstere aus den Spaltungsproducten wieder aufzubauen im Stande ist.

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 173, 634 [1894].