

In heissem Wasser löst es sich leicht, Zusatz von Salzsäure verringert die Löslichkeit.

0.1625 g Sbst.: 33.4 ccm N (16°, 740 mm).

$C_9H_9O_2N_4Cl$. Ber. N 23.3. Gef. N 23.2.

Oxydation der 1-Aminophenyl-1.2.3-triazol-4-carbonsäure.

Die Substanz wurde genau in derselben Weise wie die isomere Säure oxydirt. Die beobachteten Erscheinungen sind dieselben, mit dem Unterschied, dass ein ähnliches, gelatinöses Nebenproduct wie bei jener, nicht aufgefunden wurde.

Die erhaltene Triazolcarbonsäure, wurde in Bezug auf Löslichkeit, Krystallform und Schmelzpunkt mit der Triazolcarbonsäure früherer Darstellung verglichen und erwies sich als identisch. Auch Kalium- und Calcium-Salz zeigten dieselben Formen und Löslichkeiten.

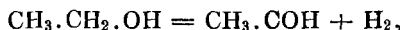
Schliesslich wurde aus einer kleinen Menge der Säure das freie Triazol hergestellt. Es krystallisirte beim Einstellen in Eis und schmolz bei 23°. Die Identität der auf den verschiedenen Wegen erhaltenen o-Triazole ist damit bewiesen.

162. W. Ipatiew: Pyrogenetische Contactreactionen organischer Verbindungen.

[Zweite Mittheilung¹⁾.]

(Eingegangen am 3. März 1902.)

In meiner vorhergehenden Abhandlung habe ich meine Versuche beschrieben über die Zersetzung einiger Alkohole, hauptsächlich des wasserfreien Aethylalkohols, in Contact mit verschiedenen Metallen. Diese Versuche hatten ergeben, dass die Zersetzung des Aethylalkohols in Gegenwart von Zink oder Messing bei 600° zum grössten Theile nach der Gleichung:



d. h. in Aldehyd und Wasserstoff, erfolgt.

Gegenwärtig habe ich eine Reihe von Versuchen angestellt über die pyrogenetische Zersetzung verschiedener Alkohole unter Einfluss verschiedener Contactsubstanzen, oder, wie ich sie genannt hatte, verschiedener Erreger pyrogenetischer Reactionen.

Zersetzungen des Aethylalkohols.

In meinen früheren Versuchen erfolgte die Zersetzung beim Durchleiten der Dämpfe durch glühende Röhren, also unter gewöhnlichem

¹⁾ Diese Berichte 34, 3579 [1901].

Luftdruck. Um die Temperaturen zu bestimmen, bei denen die Zersetzung des Alkohols in geschlossenen Gefässen stattfindet, wurden die Versuche derart angestellt, dass das zugeschmolzene Glasrohr, welches Aethylalkohol und Messingspäbne enthielt, in einem eisernen Rohr erhitzt wurde, welches seinerseits mittels eines aufgeschraubten Stöpsels und einer von Ullmann vorgeschlagenen hermetischen Vorrichtung geschlossen war. Das Rohr wurde in einem Luftbade oder einem Bleibade während 2—3 Stunden auf 400°, auf 450° und auf 500° erhitzt, wobei noch keine Zersetzung des Aethylalkohols beobachtet werden konnte. Weitere Versuche bei höheren Temperaturen werden zeigen, in welcher Weise die Zersetzung von dem herrschenden Druck beeinflusst wird.

Die nachfolgenden Versuche über die Zersetzung des Aethylalkohols in verschiedenen Röhren wurden in derselben Weise, wie auch früher, ausgeführt. Die Alkoholdämpfe passirten das Rohr mit einer Geschwindigkeit von 140—150 g stündlich.

Porzellanrohr. Versuch No. 68. Beim Durchleiten von 141 g Alkohol bei 750—780° wurden 15 g Alkohol zersetzt; die Zersetzung ist dieselbe, wie im Glasrohr, und kann also als pyrogenetisch bezeichnet werden. Erhalten wurden gegen 7 g Aldehyd und 12 g Aethylenbromid. Die Gasanalyse gab:

CO 14.6, CH₄ 27.3, H₂ 58.8 pCt.

Kupferrohr. Versuche No. 20 und 30. Von 140 g Alkohol wurden bei 780—800° 46 g zersetzt, 12 g Aldehyd und 10 g Aethylenbromid erhalten. Die Gasanalyse gab:

CO 19, CH₄ 32.2, H₂ 49.5 pCt.

Wie aus diesen Resultaten zu ersehen ist, übt das Kupfer keinen katalytischen Einfluss auf die Zersetzung des Aethylalkohols aus.

Aluminiumrohr. Versuche No. 17 und 18. Käufliches Aluminiumblech wurde zu einem Rohr gewickelt und Letzteres in ein eisernes Rohr eingelegt. Die Temperatur betrug nur gegen 700°, wobei das Aluminium schon zu schmelzen beginnt. Absoluter und 96-procentiger Alkohol erleiden keine Veränderung. Es werden Versuche mit gepulvertem Aluminium im Glasrohr angestellt werden.

Eisenrohr. Beim Durchleiten von Aethylalkohol durch ein mit Eisenspäbnen gefülltes Glasrohr, oder unmittelbar durch ein eisernes Rohr findet schon bei 630—660° eine Zersetzung statt, weshalb das Eisen als ein Contactagens angesehen werden muss und wir eine Contactzersetzung vor uns haben. Bei einer Temperatur von 700° ist die Zersetzung äusserst energisch; bei allen Temperaturen scheidet sich im Rohre feinste Kohle ab, deren Menge von der Temperatur abhängig ist. Diese Kohle enthält Eisen, dessen Anwesenheit sich leicht constatiren lässt.

Versuch No. 29. Von 142 g Alkohol, der durch ein mit Eisenspäbnen gefülltes Glasrohr geleitet wurde, wurden 58 g zersetzt, 18 g Aldehyd und 4 g Kohle erhalten.

Versuch No. 52. Von 192 g Alkohol wurden während einer Stunde in einem eisernen Rohr bei 700° 144 g zersetzt und 20 g Aldehyd nebst 27 g Kohle erhalten. Die Gasanalyse ergab:

C_2H_4 0.8, CO 21, CH_4 12.1, H_2 65.9 pCt.

Versuch No. 53. Von 195 g Alkohol wurden während einer Stunde im eisernen Rohr bei 600° 23 g zersetzt, 12 g Aldehyd und 3 g Kohle erhalten. Die Zersetzung fängt folglich bei dieser Temperatur erst an. Die Gasanalyse gab:

C_2H_4 5.3, CO 10.9, CH_4 10.9, H_2 71.9 pCt.

Versuch No. 59. In den beiden vorhergehenden Versuchen wurden Abschnitte von gewöhnlichen eisernen Gasleitungsröhren angewandt; die innere Fläche dieser Röhren war rau und konnte trotz sorgfältiger Reinigung nicht gleichmässig metallglänzend erhalten werden. Für den Nachweis, dass die Zersetzung auch in einem eisernen Rohr mit glatter Innenfläche vor sich geht, wurde speciell ein Stahlrohr mit sorgfältig geschliffener Innen-Fläche bereitet und durch dasselbe Alkohol bei 660° geleitet. Die Zersetzung erfolgt ebenso, wie in einem gewöhnlichen Rohre, unter Abscheidung einer beträchtlichen Menge eisenhaltiger Kohle. Die Gasanalyse gab folgende Resultate:

C_2H_4 1.3, CO 19.1, CH_4 8.0, H_2 71.9 pCt.

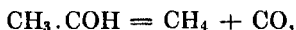
Wenn wir die Ergebnisse der Versuche in eisernen Röhren mit denjenigen in Gegenwart von Zink oder Messing vergleichen, sehen wir, dass in letzterem Falle die Menge des gebildeten Aldehyds bedeutend grösser ist, keine Kohle abgeschieden wird, die Zersetzungstemperatur niedriger ist und der gebildete Aldehyd viel weniger weitere Zersetzungen erleidet.

Behufs Entscheidung, ob die Kohlenabscheidung der Zersetzung der Alkoholmoleküle zuzuschreiben ist, oder ob auch bei der Zersetzung des Aldehyds Kohle gebildet wird, wurden Zersetzungsversuche des Paraldehyds in einem eisernen Rohr vorgenommen.

Versuch No. 54. Von 135 g Paraldehyd wurden bei 600° 120 g zersetzt und 17 g Kohle erhalten. Die Gasanalyse gab:

C_2H_4 3.0, CO 45.6, CH_4 38.5, H_2 17.0 pCt.

Die Hauptzersetzungsproducte des Acetaldehyds in einem eisernen Rohre sind also Methan und Kohlenoxyd:



wobei aber ebenfalls eine Abscheidung von Kohle stattfindet, wie wir es auch bei der Zersetzung des Aethylalkohols gesehen haben.

Versuch No. 93. Bei der Zersetzung des Aethylalkohols in einem eisernen Rohre scheidet sich immer ein voluminöser Niederschlag von feiner Kohle ab, der die Röhren verstopft und sich an den Wandungen ablagert. Wie schon erwähnt, enthält diese Kohle Eisen, weshalb es auch von Interesse war, zu entscheiden, ob diese Kohle ebenfalls eine Contactzersetzung des Alkohols hervorrufen kann. Zu diesem Zwecke wurde ein Glasrohr mit 6 g einer Kohle, die sich in dem polirten Stahlrohr während der Zersetzung von Aethylalkohol abgesetzt hatte, beschickt und durch dasselbe 136 g Alkohol bei 600–620° durchgeleitet; es wurden 50 g Alkohol zersetzt, 17 g Aldehyd

und 9 g Aethylenbromid erhalten; die Kohle hatte um 4.5 g an Gewicht zugenommen. Die Gasanalyse gab:

CO 17.4, CH₄ 8.3, H₂ 74.4 pCt.

Diese Zahlen zeigen, dass die Contactzersetzung des Alkohols unter diesen Bedingungen ganz dieselbe ist, wie wir sie im eisernen Rohre hatten.

Zur Aufklärung, welche von den beiden Substanzen, Kohle oder Eisen, als Erreger der pyrogenetischen Zersetzung wirkt, wurde der nächst folgende Versuch No. 100 angestellt.

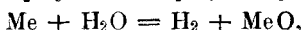
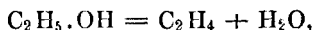
Versuch No. 100. Die bei der Zersetzung des Aethylalkohols in einem eisernen Rohre abgeschiedene Kohle wurde in der Kälte mit concentrirter Salzsäure zur Entfernung des Eisens bearbeitet und nach dem Trocknen ein Glasrohr damit beschickt. Von 134 g Alkohol wurden bei 700° 17 g zersetzt und 4 g Aldehyd erhalten. Die Kohle hatte keine Gewichtszunahme gezeigt. Die Gasanalyse gab folgende Resultate:

C_nH_{2n} 3.6, CO 23.2, H₂ 49.8, CH₄ 22.3 pCt.

Oggleich also die Kohle, nach diesem Versuche zu urtheilen, die Zersetzungstemperatur des Alkohols erniedrigt, so ist doch als das Hauptagens des Contacts das Eisen zu bezeichnen, welches auch als Ursache der Kohlenabscheidung bei der Zersetzung des Aldehyds und des Alkohols anzusehen ist.

Die Zersetzung des Aethylalkohols in Gegenwart von Metalloxyden.

Zur Erklärung der pyrogenetischen Contactreactionen des Aethylalkohols habe ich eine Hypothese vorgeschlagen¹⁾, welche einigermaassen über die Rolle des Metalls, welches die Zersetzung des Alkohols in Aldehyd und Wasserstoff einleitet, Aufschluss gab und durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden kann:



wobei die Menge des Metalls während der ganzen Zersetzungsdauer constant bleibt.

Wenn wir nun das Metall in unseren Versuchen durch dessen Oxyd ersetzen, könnte man laut dieser Hypothese erwarten, dass das Oxyd ebenfalls als Contactagens wirken wird. Wenn das benutzte Oxyd sich leicht, bis zum Metall, reduciren lässt, so müsste sich dasselbe in besonders fein vertheiltem Zustande abscheiden und in Folge dessen eine erhöhte Contactfähigkeit haben. Versuche über den Einfluss verschiedener Metalloxyde auf die pyrogenetischen Zersetzungen des Aethylalkohols bestätigten auch diese Voraussetzung.

¹⁾ Diese Berichte 34, 3587 [1901].

Zinkoxyd, ZnO . Versuch No. 46. 30.5 g ausgeglühten Zinkoxyds wurden in einem Glasrohr auf $660\text{--}680^\circ$ erhitzt und darüber Alkoholdämpfe geleitet. Von 145 g Alkohol wurden 58 g zersetzt und gegen 21 g Aldehyd erhalten.

Versuch No. 73. Von 148 g Alkohol wurden bei 620° 43 g zersetzt, 18 g Aldehyd und 15 g Aethylenbromid erhalten. Die Gasanalyse gab:

CO 3.8, CH_4 3.9, H_2 91.5 pCt.

Die Zersetzung ist folglich sehr ähnlich derjenigen in Gegenwart von metallischem Zink. Das Zinkoxyd hatte um 1 g an Gewicht abgenommen und war von abgeschiedener Kohle oder möglicherweise auch von einer geringen Menge reducirten Zinks geschwärzt worden.

Eisenoxyd, Fe_2O_3 . Versuch No. 50. Ein Glasrohr wurde mit geglühtem, rothem Eisenoxyd beschickt und auf 620° erhitzt. Von 145 g durchgeleiteten Alkohols wurden 39 g zersetzt und 15 g Aldehyd erhalten. Das Eisenoxyd war geschwärzt, hatte aber an Gewicht nicht zugenommen.

Versuch No. 50 II. Von 140 g Alkohol wurden 54 g zersetzt und 17 g Aldehyd erhalten, das Eisenoxyd hatte bis 5 g an Gewicht zugenommen. Die Gasanalyse gab:

CO 15.2, CH_4 11.7, H_2 73.8 pCt.

Die Zersetzung ist sehr ähnlich derjenigen im eisernen Rohre. Was das Eisenoxyd betrifft, so hatte es sich, wie die Analysen zeigten, in Eisenoxyduloxyd umgewandelt, eine schwarze Farbe angenommen und magnetische Eigenschaften erhalten. Die Gewichtsconstanz des Eisens im ersten Versuche und die Gewichtszunahme im zweiten ist durch die Ablagerung von Kohle bedingt, deren Menge in Abhängigkeit von der Zersetzungstemperatur wechselt. Obgleich also die Reaction, in Folge der niedrigen Temperatur, nicht bis zum Metall vor sich geht, findet doch eine katalytische Zersetzung des Alkohols statt mit allen Nebenreactionen, die bei dem Eisencontacte beobachtet werden.

Zinnoxid, SnO_2 . Versuch No. 61. Wenn ein Glasrohr mit reinem Zinn in Stabform beschickt und bei 660° Aethylalkohol durchgeleitet wird (Versuch No. 21), findet beinahe gar keine Zersetzung statt, es werden nur minimale Mengen gasförmiger Producte gebildet. Ganz andere Resultate wurden mit geglühtem Zinnoxid erhalten. Ueber 29 g Zinnoxid wurden bei $680\text{--}700^\circ$ 150 g Alkohol geleitet; 45 g Alkohol wurden zersetzt und gegen 30 g Aldehyd erhalten. Der Gewichtsverlust des Zinnoxids betrug gegen 5 g.

Versuch No. 74. Ueber 30 g Zinnoxid wurden bei 650° 146 g Alkohol geleitet. 37 g Alkohol wurden zersetzt, 22 g Acetaldehyd und 12 g Aethylenbromid erhalten. Der Gewichtsverlust des Zinnoxids war gegen 5 g. Die Gasanalyse gab:

CO 5.0, CH_4 10.2, H_2 84.3 pCt.

Das im Rohre zurückbleibende Pulver enthielt, im Mittel von 6 Analysen, 98.5 pCt. Zinn, mit Beimengung von gegen 1 pCt. Kohle. Gleich im Anfange der pyrogenetischen Alkoholzersetzung wird das ursprünglich schwach gelbliche Zinnoxid dunkel, in Folge seiner Re-

duction zu metallischem Zinn, das während der ganzen Versuchsdauer nicht schmilzt und im Robre in Form eines höchst feinen Pulvers zurückbleibt. Die Reduction von SnO_2 zu metallischem Zinn erfolgt augenscheinlich gleich anfangs, beim Durchgange der ersten Anthelle des Alkohols, worauf das gebildete, fein vertheilte Zinn als Contactagens wirkt und die Zersetzung des Alkohols erleichtert. Wenn das so erhaltene metallische Zinn zu weiteren Contactversuchen benutzt wird, beobachtet man, dass seine zersetzungserrigende Fähigkeit beim Durchleiten neuer Mengen Alkohols abnimmt.

Versuch No. 75. Ueber 27 g pulvrigen, bei früheren Versuchen erhaltenen Zinns wurden bei 720° 144 g Alkohol geleitet; 30 g davon wurden zersetzt und 17 g Aldehyd, neben 12 g Aethylenbromid, erhalten. Zurück-erhalten wurden 26 g metallisches Zinn, dessen Analyse, im Mittel aus 4 Bestimmungen, einen Zinngehalt von 98.5 pCt. zeigte. Die Gasanalyse gab:

CO 15.3, CH_4 22.0, H_2 63.4 pCt.

Versuch No. 78. Ueber die 26 g Zinn aus dem vorher gehenden Versuche wurden bei $720-740^\circ$ 146 g Alkohol geleitet, wovon nur 20 g zersetzt wurden unter Bildung von 9 g Aldehyd und einer grösseren Menge Aethylenbromid als im vorhergehenden Versuche. Gas wurde wenig gebildet, weshalb die untersuchte Gasprobe noch Luft enthielt. Die Resultate der Gasanalyse sind folgende:

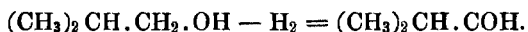
CO 7.2, CH_4 16.70, H_2 70.5, Luft 5.6 pCt.

Der grosse Wasserstoffgehalt der Gase kann durch die bedeutende Zersetzung des Alkohols in Aethylen und Wasser erklärt werden, wobei Letzteres von Zinn zu Wasserstoff zersetzt wird.

In dem letzten Versuche wurde dasselbe Zinn zum dritten Male angewandt, wobei eine noch grössere Abnahme seiner Contactwirkung beobachtet wurde; trotz einer höheren Temperatur wurde weniger Alkohol zersetzt und dabei eine geringere Zersetzung in Aldehyd und Wasserstoff beobachtet.

Zersetzung des Isobutylalkohols.

Isobutylalkohol, mit dem Siedepunkte $107-108^\circ$, wird beim Durchleiten durch ein auf 700° erhitztes, schwer schmelzbares Glasrohr beinahe garnicht zersetzt, und im Destillat können nur Spuren von Aldehyd nachgewiesen werden. In Gegenwart von Eisen, Zink oder Messing findet schon bei 650° eine Zersetzung statt, zum grössten Theile in Isobutylaldehyd und Wasserstoff nach der Gleichung:



Zersetzung in Gegenwart von Zink. Versuch No. 69. 190 g Isobutylalkohol wurden während 1 Stunde 30 Min. durch ein auf 700° erhitztes Glasrohr geleitet, welches 190 g metallisches Zink enthielt. Zersetzt wurden gegen 100 g Alkohol, und dabei gegen 70 g Aldehyd und 40 g Bromide erhalten. Die Gasanalyse gab folgende Resultate:

CO 9.2, CH_4 13.2, H_2 77.2 pCt.

Die Bromide, welche beim Durchleiten des Alkohols durch ein eisernes Rohr erhalten wurden, sowie auch die in Gegenwart von Zink gebildeten, enthielten ein Gemisch von Aethylenbromid und Propylenbromid. Nachdem sie abdestillirt waren, erstarrte der Rückstand zu Krystallen, welche sich schwer in kaltem und leicht in heissem Weingeist lösten. Aus Letzterem scheiden sie sich in Form von Prismen, mit dem Schmelzpunkt $76-78^{\circ}$, aus. Die Analyse gab folgende Resultate:

0.5002 g Sbst.: 0.3323 g Br, entsprechend 66.43 pCt.

0.5419 g Sbst.: 0.3582 g Br, entsprechend 66.10 pCt.

Die Constitution dieser Substanz ist noch nicht bestimmt.

Zersetzung in Gegenwart von Messing. Versuch No. 70. 146 g Isobutylalkohol wurden durch ein auf $660-680^{\circ}$ erhitztes Glasrohr geleitet; 88 g Alkohol wurden zersetzt, 67 g Aldehyd und 25 g Bromide erhalten. Die Gasanalyse gab:

CO 10.1, CH_4 12, H_2 79 pCt.

Versuch No. 70 II. Ein Messingrohr, das ausserdem noch mit Messingspännen beschickt war, wurde auf $620-640^{\circ}$ erhitzt und durch dasselbe 148 g Alkohol geleitet; davon wurden 52 g zersetzt, 30 g Aldehyd und 25 g Bromide erhalten. Die Gasanalyse gab:

CO 3.6, CH_4 ¹⁾ 14.4, H_2 80.7 pCt.

Nach diesen Versuchen zu urtheilen, sind Eisen, Zink und Messing auch für den Isobutylalkohol Erreger pyrogenetischer Reactionen, deren Hauptrichtung, wie aus den Zahlen zu sehen ist, in der Bildung von Aldehyd und Wasserstoff besteht. Die Ausbeute an Aldehyd beträgt $60-70$ pCt. vom zersetzten Alkohol, weshalb auch diese pyrogenetische Zersetzung als eine gute Darstellungsweise des Isobutyraldehyds benutzt werden kann. In unserem Laboratorium wurden grosse Mengen desselben auf diese Weise in eisernen und messingenen (Krabbe) Röhren dargestellt, wobei aber beobachtet wurde, dass Messingspägne beim Durchleiten grosser Mengen Alkohol ihre Contactwirkung verlieren.

Zersetzung des Gährungs-Isoamylalkohols.

Der bei $130-131^{\circ}$ siedende Isoamylalkohol wird, ebenso wie die vorhergehenden Alkohole, beim Durchleiten durch ein auf 700° erhitztes Glasrohr beinahe gar nicht zersetzt.

In einem eisernen Rohre oder in einem mit Messingspännen gefüllten Messingrohr findet schon bei $660-680^{\circ}$ eine Zersetzung, hauptsächlich in den entsprechenden Aldehyd und in Wasserstoff statt. Auf diese Weise wurden in einem eisernen Rohre grosse Mengen

¹⁾ Das Methan konnte eine gewisse Menge Aethan enthalten, das aber nicht bestimmt wurde.

Isovaleraldehyd erhalten, weshalb auch diese Reaction als Darstellungsweise empfohlen werden kann.

Versuch No. 16. In einem mit Messingspähen gefüllten Messingrohre wurden von 147 g Alkohol 45 g zersetzt und 32 g Aldehyd erhalten. Die Gasanalyse gab:

CO 2.9, CH₄ und C₂H₆ 4.8, H₂ 93.1 pCt.

Beim Durchleiten des Isoamylalkohols durch eiserne Röhren bilden sich ungesättigte Kohlenwasserstoffe, die durch Brom absorbiert wurden. Die Untersuchung dieser Bromide gab nachstehende Resultate. 1136 g Bromide gaben nach mehrmaliger Destillation folgende Fractionen:

| Temp. | Menge | Spec. Gew. bei 0° | Br-Gehalt | Berechn. für |
|---------------|-------|-------------------|------------|--|
| 1. 130—140° | 150 g | — | — | — |
| 2. 140—143° | 232 » | 1.909 | 79.47 pCt. | C ₃ H ₆ Br ₂ = 79.2 pCt. |
| 3. 143—145° | 152 » | » | » | » » |
| 4. 145—147° | 55 » | » | » | » » |
| 5. 147—150° | 59 » | 1.966 | » | » » |
| 6. 150—155° | 172 » | 1.847 | » | » » |
| 7. 155—160° | 70 » | 1.818 | 72.52 pCt. | C ₄ H ₈ Br ₂ = 74.06 pCt. |
| 8. 160—165° | 70 » | 1.795 | 70.71 » | C ₅ H ₁₀ Br ₂ = 69.56 » |
| 9. Ueber 165° | 125 » | » | » | » » |

Summe 1085 g

Nach der von Hrn. Ogonowsky ausgeführten Untersuchung enthält dieses Gemenge Aethylenbromid, Propylenbromid, Pseudobutylbromid, Isobutylbromid und wahrscheinlich mehrere Amylenbromide. Nächstens wird gezeigt werden, auf welche Weise bei pyrogenetischen Zersetzungen aus höheren Kohlenwasserstoffen solche mit weniger Kohlenstoffatomen entstehen können; hier will ich nur bemerken, dass das Vorhandensein des Aethylens und des Propylens in den Zersetzungsproducten schon von Regnault constatirt war, das des Butylens von Würtz. Die über 165° siedenden Fractionen enthalten Tribromide und das Tetrabromid vom Divinyl, C₄H₆Br₄, welches zuerst von Caventon¹⁾ aus einem derartigen Gemisch isolirt wurde.

Zersetzung des Allylalkohols.

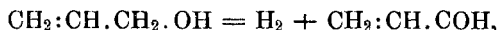
Als ungesättigter Alkohol wurde zu den Versuchen bei 95—96° siedender Allylalkohol angewandt.

Versuch No. 87. Durch ein Messingrohr mit Messingspähen wurden bei 600° 82 g Allylalkohol während 35 Minuten geleitet. Es wurden eine bedeutende Menge Acrolein und 50 g Bromide erhalten. Die Fractionirung der Letzteren gab hauptsächlich Propylenbromid und ein krystallinisches Bromid vom Schmp. 118—119°, wahrscheinlich Divinyltetrabromid. Die Gasanalyse gab folgende Resultate:

CO 48.8, CH₄ 15, H₂ 36.7 pCt.

¹⁾ Ann. d. Chem. 127, 95.

Der Versuch zeigt also, dass die Zersetzung des Allylalkohols in derselben Weise vor sich geht wie die der Grenzalkohole, d. h. unter Bildung von Aldehyd und Wasserstoff:



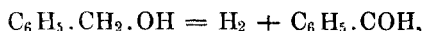
dass aber das entsprechende Acrolein zersetzlicher ist als die Grenzaldehyde, und nicht in Aethylen und Kohlenoxyd zerfällt, wie es nach Analogie mit den gesättigten Aldehyden zu erwarten war, sondern Kohlenoxyd, Propylen und wahrscheinlich Divinyl bildet.

Zersetzung des Benzylalkohols.

Benzylalkohol, mit dem Sdp. 205—206°, zersetzte sich beim Durchleiten durch ein kupfernes Rohr, das bis zu der hohen Temperatur von 800—820° erhitzt wurde. Während 45 Minuten wurden 75 g Alkohol durchgeleitet (Versuch No. 74); die Gasentwicklung war schwach; es wurden 8 g Benzaldehyd, 13 g Benzol und eine geringe Menge Condensationsproducte erhalten. Die Gasanalyse gab:

CO 41.7, H₂ 58.1 pCt.

Der Versuch zeigt, dass die Zersetzung ebenso wie bei den Fettalkoholen in Aldehyd und Wasserstoff:



erfolgt; bei der angewandten hohen Temperatur findet jedoch ein weiterer Zerfall des Aldehyds in Kohlenoxyd und Benzol statt:



Beim Durchleiten durch ein Messingrohr geht die Zersetzung, Dank der Contactwirkung des Zinks, bei niedrigerer Temperatur vor sich, und es konnten grössere Mengen Benzaldehyd erhalten werden.

Versuch No. 85. 112 g Alkohol wurden während 30 Minuten durch ein Messingrohr bei 680—700° geleitet und dabei 35 g Benzaldehyd und 14 g Benzol erhalten. Die Gasanalyse gab:

CO 26.4, H₂ 74.1 pCt.

Die Contactwirkung des Zinks ist also dieselbe wie bei den Fettalkoholen.

Zersetzung des Methylalkohols.

Methylalkohol unterscheidet sich von anderen primären Alkoholen dadurch, dass das Alkylradical neben CH₂.OH durch ein Wasserstoffatom ersetzt ist. Versuche über seine pyrogenetischen Zersetzungen zeigen, dass er hohen Temperaturen gegenüber sehr beständig ist und in dieser Hinsicht sich dem Wasser nähert.

Versuch No. 88. Durch ein über 880° erhitztes Glasrohr (dasselbe begann zu schmelzen) wurden 143 g Methylalkohol geleitet; davon wurden nur 4 g zersetzt, unter Bildung von 1 g Oxymethylen. Die Gasanalyse gab:

CO 16.1, CH₄ 5.4, H₂ 76.8 pCt.

Versuch No. 90. 141 g Alkohol wurden durch ein Porzellanrohr geleitet, das bis zur höchsten Temperatur, welche in einem Verbrennungssofen bei starkem Gasstrom erreicht werden konnte (gegen 900°), erhitzt wurde. Zersetzt wurden 14 g Alkohol und dabei 4 g Oxymethylen erhalten. Kohlenabscheidung wurde nicht bemerkt. Die Gasanalyse gab:

CO 24.1, CH₄ 2.3, H₂ 72.9 pCt.

Versuch No. 89. Beim Durchleiten durch ein mit Zink beschicktes Glasrohr beginnt die Zersetzung des Alkohols bei 620—650°, die Contactwirkung des Zinks ist aber schwächer, als bei anderen Alkoholen. Von 143 g Alkohol wurden 7 g zer-setzt und 4 g Oxymethylen erhalten. Die Gasanalyse gab:

CO 0.6, CH₄ 2, H₂ 97.2 pCt.

Versuch No. 91. Beim Durchleiten der Methylalkoholdämpfe durch ein eisernes Rohr ist der Charakter der Reaction ein ganz anderer. Das Eisen ist ein starkes Contactagens für Methylalkohol; die Zersetzung geht schon bei 600° sehr energisch, unter Bildung enormer Mengen Gas, vor sich. Während einer Stunde wurden durch das Rohr 200 g Alkohol geleitet, die sich auch beinahe vollkommen zersetzt hatten; es wurde etwas Oxymethylen, Wasser, 16 g Kohle und eine sehr bedeutende Menge Gas erhalten. Die Gasanalyse gab folgende Resultate:

CO 24.6, CH₄ 4.5, H₂ 70.0 pCt.

Die Bildung von Aethylenkohlenwasserstoffen wurde nicht beobachtet.

Das Eisen erweist sich folglich als ein sehr energischer Erreger der pyrogenetischen Zersetzung des Methylalkohols, der ebenfalls hauptsächlich in Wasserstoff und Oxymethylen zerfällt; Letzteres unterliegt aber nochmals der Contactwirkung des Eisens und wird weiter in Wasserstoff und Kohlenoxyd zersetzt.

Zersetzung des Isopropylalkohols.

Als Beispiel für die pyrogenetische Zersetzung secundärer Alkohole hatte ich schon früher¹⁾ das Methylisobutylcarbinol untersucht und gezeigt, dass dieser Alkohol in Gegenwart von Eisen Methylisobutylketon bildet. Zu quantitativen Versuchen wurde jetzt Isopropylalkohol genommen. Ein Versuch wurde in einem Glasrohr ausgeführt, um die eigentliche pyrogenetische Zersetzung kennen zu lernen, ein anderer in Gegenwart von Messing, um dessen Contactwirkung zu constatiren.

Versuch No. 82. 74 g Isopropylalkohol wurden während 40 Minuten durch ein schwer schmelzbares, auf 840—850° erhitztes Glasrohr geleitet. Die Zersetzung ist nicht sehr energisch; es wurden eine kleine Menge Aceton und gegen 45 g Bromide erhalten. Die Bromide bestehen aus einer geringen Menge Aethylenbromid neben viel Propylenbromid; ausserdem wurde etwas bei 118—119° schmelzendes Divinyltetrabromid erhalten. Die Gasanalyse gab:

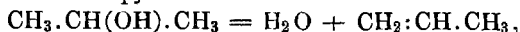
CO 12.4, CH₄ 44.0, C₂H₆ 1.7, H₂ 42.5 pCt.

¹⁾ Diese Berichte 34, 596 [1901].

Die angeführten Zahlen zeigen, dass die Zersetzung des Isopropylalkohols in zwei Richtungen vor sich geht, in Aceton und Wasserstoff:



und ausserdem in Propylen und Wasser:



d. h. wir haben hier ganz dasselbe Bild der pyrogenetischen Zersetzung, wie bei Aethylalkohol im Glasrohr. Bei der herrschenden hohen Temperatur erleidet das Aceton eine weitere Zersetzung in Methan und Kohlenoxyd, was durch die Gasanalyse vollkommen bestätigt wird.

Versuch No. 83. In einem mit Messingspähen gefüllten Glasrohr beginnt die Zersetzung des Isopropylalkohols, wie auch bei den primären Alkoholen, bei einer bedeutend niedrigeren Temperatur, nämlich gegen 620° und geht beinahe quantitativ, unter Bildung von Aceton und Wasserstoff, vor sich. Von 88 g Alkohol wurden während 45 Minuten 35 g zersetzt und 30 g mittels Bisulfit gereinigtes Aceton erhalten. Die Gasanalyse gab folgende Resultate:

CH_4 2, H_2 98 pCt., CO nicht vorhanden.

Die Contactwirkung des Messings ist folglich auch für secundäre Alkohole dieselbe. Was die Abwesenheit von Kohlenoxyd in den Gasen betrifft, kann dieser Umstand durch die grössere Beständigkeit des Acetons erklärt werden, das sich bei der angegebenen Temperatur noch nicht zersetzt.

Hrn. Zialow statue ich auch an dieser Stelle meinen Dank für seine geleistete Hülfe ab.

St. Petersburg, $\frac{28. \text{Januar}}{14. \text{Februar}}$ 1901. Chem. Laboratorium der Artillerie-Academie.

163. W. Ipatiew: Pyrogenetische Contactreactionen organischer Verbindungen.

Dritte Mittheilung¹⁾.

(Eingegangen am 3. März 1902.)

Die Wirkung verschiedener Contactsubstanzen äussert sich nach meinen früheren Versuchen in der pyrogenetischen Zersetzung der Alkohole in Aldehyd und Wasserstoff, während die Zersetzung in anderer Richtung — in Aethylenkohlenwasserstoffe und Wasser — stets nur eine untergeordnete Rolle spielt. Ohne Contactsubstanzen, also in Glas- oder Platin-Röhren, tritt diese zweite Art des Reactionsverlaufes schon bedeutend mehr hervor, obgleich die erste Reaction,

¹⁾ Diese Berichte 34, 3580 [1901]; 35, 1047 [1902].