

Sitzungsberichte
der
mathematisch - physikalischen Classe
der
k. b. Akademie der Wissenschaften
zu **München.**

Band V. Jahrgang 1875.



München.
Akademische Buchdruckerei von F. Straub.
1875.

In Commission bei G. Franz.



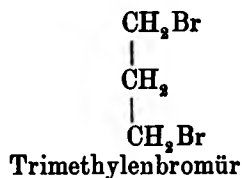
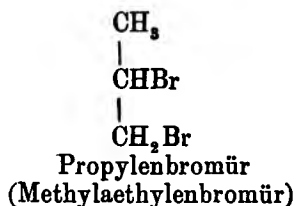
Sitzung vom 2. Januar 1875.

Mathematisch-physikalische Classe.

Herr Erlenmeyer spricht:

„Ueber die relative Constitution der
Allylverbindungen und Trimethylen-
verbindungen“.

Im Jahre 1871 hat Herr F. Geromont ¹⁾ in meinem Laboratorium bei Gelegenheit einer experimentellen Arbeit über die relative Constitution der Allylverbindungen durch Addition von Bromwasserstoff zu Allylbromür neben dem schon bekannten Propylenbromür ein neues mit diesem metameres Bromür erhalten, welches er als Trimethylenbromür bezeichnete. Er drückte die relative Constitution der beiden Bromüre durch folgende Formeln aus:



1) Berichte d. deutsch. chem. Ges. 4. 548, verl in der Sitzung vom 12. Juni 1871.

Das Trimethylenbromür zeigte einen Siedepunkt von 160° bis 163° uncorr. unter 719 Mm. Druck und ein spec. Gewicht von 2,0177 bei 0°.

Es liess sich sehr leicht von dem Propylenbromür durch sein Verhalten zu weingeistigem Kali unterscheiden. Während das letztere Bromür durch das genannte Reagens im Ueberschuss in Allylen verwandelt wird, liefert das neue Bromür Allyläthyläther.

Durch essigsäures Silber wurde aus dem Trimethylenbromür ein Diessigester dargestellt, welcher unter 717 Mm. Druck bei 203 bis 205° siedete. Beim Verseifen mit Baryt wurde er in einen Glycol verwandelt, welcher nach vorläufiger Beobachtung zwischen 208° und 218° überdestillirte. Die Zusammensetzung der genannten Verbindungen war durch Analysen festgestellt worden.

Herr Geromont schloss aus seinen Versuchen dass der aus dem neuen Bromür dargestellte Glycol der Alkohol der Aethylenmilchsäure resp. Malonsäure sei und behielt sich ausdrücklich die Fortsetzung seiner Untersuchungen vor.

In der Sitzung vom 26. Februar 1872 legte Herr A. Würtz der Pariser Akademie eine Arbeit von Herrn Reboul vor, bei welcher dieser durch Addition von Bromwasserstoff zu Allylbromür dasselbe Bromür, welches Herr Geromont als Trimethylenbromür bezeichnet, erhalten hatte. Herr Reboul nannte dasselbe, nicht nur weil es aus Allylbromür und Bromwasserstoff entstanden war, sondern auch weil es wie er ebenfalls gefunden hatte durch weingeistiges Kali in Allyläthyläther übergeführt wird, Bromhydrat des Allylbromürs. Herr Würtz macht hierzu in den Compt. rendus 74. 616 folgende Anmerkung:

„Dieser Körper (das Bromhydrat des Allylbromürs) wurde vor Kurzem von Hrn. F. Geromont in einer Notiz

(Berichte der deutsch. chem. Gesellsch. 4. 548. 1871. No. 10) beschrieben. Es ist noch kein Auszug dieser Notiz in einem französischen Journal erschienen und Herr Reboul hatte sicherlich keine Kenntniss davon. Alle Chemiker werden anerkennen, dass seine vorliegenden Untersuchungen sich in der natürlichsten Weise an seine früheren Entdeckungen, die überdiess von Herrn Geromont citirt wurden, anschliessen. Dieser letztere Chemiker nimmt an, dass das bei 160 bis 163° siedende Bromür, welches er neben Propylenbromür durch die Wirkung von Bromwasserstoff auf Allylbromür erhalten hat, das Bromür des normalen Propylens ist, welches er Trimethylenbromür nennt. Im Interesse der Wahrheit habe ich es für nöthig gehalten, diese Beobachtung der so genauen Notiz des Herrn Reboul beizufügen.“

Man sieht aus der Mittheilung von Reboul deutlich, dass er über die Constitution seines „Bromhydrats des Allylbromürs“ noch im Unklaren war. Durch die Notiz von Geromont, auf welche er durch die Anmerkung von Würtz aufmerksam gemacht wurde, ist er in den Stand gesetzt worden, die von ihm dargestellten Verbindungen nach ihrer Constitution von einander zu unterscheiden; denn als er im nächsten Jahre über die entsprechenden Chlorüre Mittheilung machte, wusste er dieselben in Constitutionsformeln auszudrücken. (Compt. rend. 76. 1270.)

Wenn sich Herr Würtz darauf beruft, dass sich die Arbeit des Herrn Reboul über die Additionsproducte von Bromwasserstoff zu Allylbromür in der natürlichsten Weise an dessen frühere Entdeckungen anschliesst, so lässt sich das nicht bestreiten und wenn man nachsichtig sein will, so kann man sogar für die Unbekanntschaft des Hrn. Reboul mit der Arbeit von Geromont einen Entschuldigungsgrund in dem Umstand erblicken, dass von der Notiz von

Geromont noch kein Auszug in einem französischen Journal erschienen war, wiewohl Herr Reboul Gelegenheit gehabt hätte, mit dem Original nicht nur in den Berichten der deutsch. chem. Gesellschaft sondern auch in Liebigs Annalen 158. 369 bekannt zu werden. Weniger leicht wird es sich jedoch rechtfertigen lassen, dass Herr Reboul, nachdem er durch Herrn Geromont über die Constitution des Bromhydrats des Allylbromürs aufgeklärt war, ohne Bedenken in die Arbeit dieses Chemikers eingreift, den zweifach Essigsäure-Trimethylenester und daraus den Glycol noch einmal darstellt und seine betreffende Notiz²⁾ sehr naiv mit folgenden Worten schliesst: „Ich werde sehr bald auf dieses wahre Homologe des Glycols, welches Herr Geromont flüchtig gesehen hat und dessen Studium, das ich verfolge, Resultate liefern wird, die des Interesses werth sind, zurückkommen.“

Ich will nun zunächst bemerken, dass Herr Geromont durch seinen Uebertritt in die Technik seine Arbeit vor 1 $\frac{1}{2}$ Jahren unterbrechen musste, dass aber seitdem die Untersuchung der Trimetylenverbindungen und der Abkömmlinge derselben in meinem Laboratorium fortgesetzt wird.

Es könnte nun auffallen, dass wir beim Erscheinen der oben citirten Notiz mit dem angegebenen Schlusssatz Herrn Reboul gegenüber nicht sofort reclamirt haben. Dass diess damals unterlassen wurde hat seinen Grund darin, dass ich mich nur im äussersten Nothfall zu einer Reclamation bewegen lasse, in dem vorliegenden Fall aber die gewiss berechnete Vermuthung hegte, Hr. Reboul, welchem die deutsche Sprache fremd zu sein scheint, werde schon von seinen deutsch verstehenden Collegen darauf aufmerk-

2) Compt. rend. 78. 1773.

sam gemacht werden, dass die von ihm wieder entdeckten Verbindungen bereits dargestellt waren und Hr. Geromont sich ausdrücklich die Fortsetzung seiner Untersuchung vorbehalten hat. Dass sich meine Vermuthung nicht bestätigt hat, beweist eine weitere Mittheilung des Herrn Reboul³⁾ „Ueber die Aether des Normalpropylglycols“. Ich bin desshalb genöthigt zu erklären,

1) dass Herr Geromont bei seinem Austritt aus meinem Laboratorium die weiter unten folgenden Thatsachen festgestellt hatte;

2) dass ich seitdem, zum Theil in Gemeinschaft mit Herrn A. Kaysser, mit dem Studium der Oxydationsprodukte des Trimethylenglycols und seiner Abkömmlinge, welche durch verschiedene Oxydationsmittel entstehen, sowie mit dem Aufbau kohlenstoffreicherer Körper mit Hülfe von Trimetylenverbindungen beschäftigt bin und dass ich mir die Mittheilung der dabei gewonnenen Resultate vorbehalte.

Herr Geromont hatte gefunden, dass der vollkommen reine Trimethylenglycol unter 720,5 Mm. Druck bei 210,5° (Quecksilberfaden ganz im Dampf) siedet und bei 0° das spec. Gew. 1,0652 besitzt. Mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure behandelt liefert der Trimethylenglycol sehr viel Acrolein, mit verdünnter Salpetersäure erhitzt Glycolsäure, mit übermangansaurem Kali bei gewöhnlicher Temperatur Oxalsäure und Kohlensäure.

Durch Chlorwasserstoff wird Trimethylenglycol zuerst in das Monochlorhydrin (Siedepunkt 157—159°⁴⁾ unter 716 Mm. Druck. Spec. Gew. bei 0° 1,1464) und dann in das Dichlorhydrin d. i. Trimethylenchlorür verwandelt (Siedepunkt 118°, 5⁴⁾ unter 711 Mm. Druck. Spec. Gew. bei 0° 1,2093).

3) Compt. rend. 79. 169.

4) In beiden Fällen Quecksilberfaden ganz im Dampf.

Das Monochlorhydrin liefert bei der Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure neben anderen Produkten eine Monochlorpropionsäure, welche sich in eine Hydroxysäure überführen liess, aus der mit Jodwasserstoff eine Jodpropionsäure von der Zusammensetzung und den Eigenschaften der β Jodpropionsäure von Beilstein gebildet wird.

Es ist hiernach wohl kein Zweifel, dass die oben angeführte Hydroxysäure mit der Hydracrylsäure von Wilsenius identisch ist und als Aethylenmilchsäure angesehen werden muss.

Herr Erlenmeyer spricht ferner:

„Ueber verschiedene phosphorsaure Salze“.

Vor einem Jahr habe ich die ersten Resultate einer eingehenden Untersuchung der Verbindungen, welche in den sogenannten Superphosphaten vorkommen können, an dieser Stelle mitgetheilt. Seit jener Zeit habe ich diese Arbeit mit meinem Privatassistenten Herrn Otto Heinrich, der ausschliesslich damit beschäftigt ist, ununterbrochen fortgesetzt. Zunächst wurden die phosphorsauren Salze des Manganoxyduls, der Thonerde, des Eisenoxyds und des Eisenoxyduls der Untersuchung unterworfen. Dieselbe ist zwar noch nicht ganz abgeschlossen, aber ich bin genöthigt, die bisher gewonnenen zum Theil noch unvollständigen Resultate zu veröffentlichen, weil Herr Millot¹⁾ eine ähnliche Untersuchung begonnen und bereits eine Mittheilung über phosphorsaure Salze des Eisenoxyds und der Thonerde gemacht hat.

1) Compt. rend. 78. 1184 u. Bull. soc. chim. 22. 242.