Isomerisationserscheinungen der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2} ;

von

Al. Faworsky.

(Aus dem chemischen Laboratorium der St. Petersburger Universität.)

Erste Abhandlung.

Isomerisation monosubstituierter Acetylene bei Erwärmung mit weingeistiger Alkalilösung.

Die Reaction von weingeistiger Alkalilösung auf Haloidderivate der Kohlenwasserstoffe bildet die allgemeine Darstellungsweise von mehr oder weniger ungesättigten Kohlenwasserstoffen, deren Structur durch die verschiedenartige Eliminierungsweise von Elementen der Haloidwasserstoffsäure, unter Einwirkung von weingeistiger Alkalilösung, und durch die Structur des betreffenden Haloidderivates bedingt wird. Die Beziehungen zwischen der Structur dieses Haloidderivates und der Eliminierungsweise von Elementen der Haloidwasserstoffsäure sind von Markownikow¹⁾, Saytzeff²⁾ und Eletekow³⁾ beobachtet worden und lassen sich im Allgemeinen folgendermassen ausdrücken: Bei Eliminirung von Elementen der Haloidwasserstoffsäure aus haloidsubstituirten Kohlenwasserstoffen wird Wasserstoff von einem mit dem Haloidkohlenstoffe benachbarten Kohlenstoffatome genommen, wobei im Falle, dass an das Kohlenstoffatom, welches das Haloid gebunden hält, mehrere hydrogenisirte Kohlenstoffatome angelagert sind, das Wasserstoffatom meistens von dem am wenigsten hydrogenisirten Kohlenstoff eliminiert wird; ist aber das haloidbindende Kohlenstoffatom nur mit wasser-

¹⁾ „Materialien zu der Frage über die gegenseitigen Einflüsse der Atome in chemischen Verbindungen“, in russischer Sprache.

²⁾ Ann. Chem. 179, 296.

³⁾ „Materialien zu der Frage über Molekularumlagerungen“, in russischer Sprache.

stofffreien Kohlenstoffatomen gebunden, so werden keine Elemente der Haloidwasserstoffsäure abgeschieden, sondern es entsteht unter dem Einflusse der weingeistigen Alkalilösung ein gemischter Aether. Bei Haloidderivaten der Aethylenkohlenwasserstoffe werden beide Moleküle der Haloidwasserstoffsäure von den mit dem Haloide gebundenen Kohlenstoffatomen, im Falle ihrer Nachbarschaft, abgeschieden.

Das Gesagte enthält Alles, was bis jetzt von dieser Reaction bekannt ist. Im Folgenden wird gezeigt, dass die Reaction von weingeistiger Alkalilösung auf Haloidderivate der Aethylenkohlenwasserstoffe (wahrscheinlich auch anderer, weniger gesättigter Kohlenwasserstoffreihen) sich nicht auf die Eliminirung von Elementen der Haloidwasserstoffsäure und Bildung eines Acetylenkohlenwasserstoffes beschränkt, sondern in einigen wenigen Fällen und bei gewissen speciellen Bedingungen weiter fortschreitet und isomere Umwandlungen des zu gewinnenden Acetylenkohlenwasserstoffes hervorruft.

a) Einwirkung von weingeistiger Alkalilösung auf Aethylacetylen.

Durch die Arbeiten von Bruylants¹⁾ und Friedel²⁾ ist unzweifelhaft festgestellt, dass die Chloride der Formel:

unter Einwirkung von weingeistiger Alkalilösung monosubstituirte Acetylene nach folgender Gleichung geben:

Was den speciellen Fall der Darstellung des Aethylacetylen durch Einwirkung von weingeistiger Kalilösung auf das Chlorid des Methyläthylketons betrifft, sind die diesbezüglichen Angaben Bruylants' wegen ihrer Unvollständigkeit schwer zu benutzen, wie z. B. keine Angaben über die Temperatur, bei der die Reaction vorgenommen wird,

¹⁾ Ber. 8, 412.

²⁾ Z. Chem. 1869, 124.

zu finden sind. Infolgedessen benutzte ich die neueren Angaben von Kutscherow.¹⁾

Methyläthylketon vom Siedepunkte 78° — 80° wurde mit Phosphorpentachlorid bearbeitet, und das gewonnene Chlorid in zugeschmolzenen Röhren mit weingeistiger Kalilösung auf 170° erwärmt — eine Temperatur, die Kutscherow als die günstigste für die Bildung von Aethylacetylen angiebt. Bei der Destillation des Röhreninhaltes aus einem auf 60° erwärmten Wasserbade wurde in der Vorlage, die auf -20° abgekühlt gehalten wurde, ein Kohlenwasserstoff condensirt, welcher bei 24° siedete, mit ammoniakalischen Kupferchlorür- und Silbernitratlösungen keine Niederschläge gab und beim Schütteln im zugeschmolzenen Rohre mit Schwefelsäure (1 Thl. Wasser und 5 Thle. Säure) Krystalle von Hexamethylbenzol vom Schmelzpunkte $163,5^{\circ}$ ausschied. Alle diese Kennzeichen deuteten darauf hin, dass in diesem Falle anstatt des Aethylacetylens Dimethylacetylen vorlag — eine vollkommen unerwartete und mit allen bekannten Bildungsreactionen der monosubstituirten Acetylene (durch Einwirkung von weingeistiger Alkalilösung auf Chloracetole) in Widerspruch stehende Thatsache.

Die nähere Untersuchung ergab, dass zur Gewinnung des Aethylacetylens die Reaction bei einer 120° — 130° nicht übersteigenden Temperatur stattfinden muss, widrigenfalls das entstehende Aethylacetylen mit dem überschüssigen weingeistigen Alkali unter Bildung von Dimethylacetylen weiter reagirt, wie aus den folgenden zwei Versuchen zu ersehen ist.

1. Aethylacetylen, bei den eben angegebenen Bedingungen gewonnen und durch Ueberführung in die Kupferverbindung gereinigt, wurde mit weingeistigem Kali im zugeschmolzenen Rohr während 16 Stunden auf 170° erwärmt. Der aus dem Rohre abdestillirte Kohlenwasserstoff, der schon die Reactionsfähigkeit mit ammoniakalischer Kupferchlorür- oder Silbernitratlösung verloren hatte, wurde mit Schwefelsäure (1 Gew.-Thl. Wasser und 5 Thle. Säure) im

¹⁾ Ber. 17, 24.

zugeschmolzenen Rohre bearbeitet. Die Kohlenwasserstoffschicht löste sich rasch auf, das Rohr hatte sich stark erhitzt, der Inhalt war braun geworden und auf der Oberfläche schieden sich Krystalle ab, welche, von der sauren Flüssigkeit getrennt, mit schwacher Alkalilauge und nachher mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt, den Schmelzpunkt des Hexamethylbenzols, $163,5^{\circ}$, zeigten.

2. Aethylacetylen, durch Ueberführung in die Kupferverbindung gereinigt, wurde mit Schwefelsäure derselben Concentration, wie im vorhergehenden Fall, bearbeitet. Krystallabscheidungen konnten nicht beobachtet werden.

Diese Versuche zeigen, dass das Aethylacetylen, welches bei Bearbeitung mit Schwefelsäure kein Hexamethylbenzol giebt und mit ammoniakalischen Kupferchlorür- und Silbernitratlösungen reagirt, durch Erwärmen mit weingeistigem Alkali in einen Kohlenwasserstoff umgewandelt wird, der die Eigenschaften des Dimethylacetylens zeigt, mit Schwefelsäure Hexamethylbenzol giebt und keine Kupfer- und Silberverbindungen bildet.

Auf diese Weise konnte die Thatsache der Isomerisation des Aethylacetylens als festgestellt gelten; es blieb noch übrig, den Verlauf der Reaction nach Möglichkeit aufzuklären. Da nun einerseits die zur Verfügung stehenden Thatsachen diesem Zwecke nicht genügten, und andererseits die Eigenschaften des Aethylacetylens (Siedep. 17°) und die Schwierigkeit seiner Darstellung viele experimentelle Unbequemlichkeiten boten, so wurde beschlossen, die Untersuchung auf das normale Propylacetylen zu übertragen, in der Voraussetzung, dass alle monosubstituirten Acetylene normaler Structur sich zu weingeistigem Alkali bei 170° analog dem Aethylacetylen, d. h. unter Bildung von bisubstituirten Acetylenen verhalten werden.

b) Einwirkung von weingeistiger Alkalilösung auf Propylacetylen.

Als Ausgangsmaterial zur Untersuchung diente von Kahlbaum bezogenes Methylpropylketon. Alle Präparate, die ich in Arbeit bekam, waren sehr gut und siedeten, nach vorhergehendem Trocknen mit geschmolzener Pottasche, fast ohne Rückstand bei 100° — 102° . Die Bearbeitung des Methylpropylketons, sowie auch anderer Ketone (Methyläthylketon und Pinakolin), mit Phosphorpentachlorid wurde auf folgende Weise vorgenommen, wobei sich die grösste Ausbeute an Chlorid ergab. Eine an einen Rückflusskühler angeschmolzene Retorte wurde mit einer ein wenig mehr als theoretischen Quantität Phosphorpentachlorid beschickt, das Keton langsam, tropfenweise zugegossen, die Retorte während der ganzen Dauer des Versuches mit Schneewasser abgekühlt. Bei Einhaltung dieser Bedingungen verläuft die Reaction ruhig, und die Entwicklung von Chlorwasserstoff, welche bei Bearbeitung aller Ketone mit Phosphorpentachlorid stattfindet und durch die Zersetzung des sich bildenden Chloracetols bedingt wird, ist mässig, was directen und grossen Einfluss auf die Ausbeute der Chloride hat. Je schwächer die Entwicklung von Chlorwasserstoff, desto grösser ist die Ausbeute, und umgekehrt; das freiwerdende Chlorwasserstoffgas reisst bei stürmischer Entwicklung einen grossen Theil des Chlorides mit sich fort, welches letztere theilweise wieder aufgefangen werden kann, indem man das Gas aus dem Kühler über Schneewasser streichen lässt. Wenn die ganze Quantität des Ketons eingegossen ist, wird die Retorte noch 3 — 4 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen, und darnach ihr Inhalt in einen Kolben mit Schnee oder Eis ausgegossen. Die Zersetzung des Phosphoroxychlorids geht bei vorsichtigem Schwenken des Kolbens ruhig vor sich. Nach einiger Zeit sammelt sich an der Oberfläche eine Oelschicht, die von der sauren Flüssigkeit durch ein nasses Filter getrennt, 3 — 4 Mal mit Wasser gewaschen und mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet wird. Das auf diese Weise bereitete

Chlorür des Methylpropylketons siedete gewöhnlich zwischen 80° und 130° . Die Ausbeute beträgt im besten Falle 100 Grm. Chlorür aus 100 Grm. Keton.

Zur Darstellung des Propylacetylen folgte ich den Angaben Friedel's.¹⁾ Das Chlorür wurde 10—12 Stunden in zugeschmolzenen Röhren mit weingeistigem Alkali auf 120° erwärmt, danach der Röhreninhalt in einen Kolben mit Schneewasser gegossen, und die aufschwimmende Oelschicht mit Thermometer über einer kleinen Flamme bis 70° abdestillirt. Das mit Wasser gewaschene Destillat wurde mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung bearbeitet, die Kupferverbindung zuerst mit schwacher Ammoniakflüssigkeit, dann mit wässrigem Weingeist gewaschen, zwischen Fliesspapier getrocknet und mit schwacher Salzsäure zersetzt. Das auf diese Weise dargestellte Propylacetylen siedete bei 48° — 50° und wurde in zugeschmolzenen Röhren mit weingeistigem Alkali 24 Stunden auf 170° erwärmt; der isolirte Kohlenwasserstoff erwies sich mit ammoniakalischen Kupferchlorür- und Silbernitratlösungen als reactionsunfähig und siedete, sorgfältig mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet, bei $55,5^\circ$ — 56° .

Letzterer Versuch zeigt, dass Propylacetylen bei Erwärmung mit weingeistigem Alkali auf 170° sich ebenso wie Aethylacetylen isomerisirt, und sich dabei in Methyläthylacetylen umwandelt. Derselbe Kohlenwasserstoff mit dem Siedepunkte $55,5^\circ$ — 56° entsteht auch an Stelle von Propylacetylen bei directer Einwirkung von weingeistigem Alkali bei 170° auf das Chlorür des Methylpropylketons.

Eine Dampfdichtebestimmung des Kohlenwasserstoffs vom Siedepunkte $55,5^\circ$ — 56° im Apparat von V. Meyer gab folgende Resultate:

Substanz	0,0645 Grm.
Volumen der verdrängten Luft	23,6 Ccm.
Temperatur des Wasserbades	18° .
Barometerhöhe	737,4 Mm.
Wasserdampfspannung bei 18°	15,357 Mm.
Temperatur der Quecksilbersäule im Barometer	14° .

Gefundene Dampfdichte 34,12; die Formel C_5H_8 verlangt 34.

¹⁾ Z. Chem. 1869, S. 124.

388 Faworsky: Isomerisationserscheinungen der

Zur Bestimmung der Structur des Kohlenwasserstoffs wurde seine Oxydation mit Chromsäuregemisch im zugeschmolzenen Rohr bei 110° vorgenommen. Nach 48 stündigem Erhitzen wurden die Röhren geöffnet, die Oxydationsprodukte abdestillirt, das saure Destillat in zwei Hälften getheilt, die eine Hälfte mit Soda gesättigt, mit der anderen Hälfte vermischt und zur Trockne abdestillirt. Die fractionirte Fällung des Destillats mit Silbercarbonat und die Untersuchung der Silbersalze gab folgende Resultate:

Erste Fällung. Substanz . . .	0,202 Grm.
Gewonnen metallisches Silber . .	0,1225 Grm. oder 60,64 %.
Zweite Fällung. Substanz . . .	0,207 Grm.
Gewonnen metallisches Silber . .	0,1265 Grm. oder 61,11 %.
Berechnet für propionsaures Silber	59,66 %.

Der Trockenrückstand des Natriumsalzes wurde mit Schwefelsäure zersetzt und destillirt. Die fractionirte Fällung des Destillats mit Silbercarbonat und die Untersuchung der Niederschläge ergab:

Erste Fällung. Silbersalz . . .	0,294 Grm.
Gewonnen metallisches Silber . .	0,1865 Grm. oder 63,40 %.
Zweite Fällung. Silbersalz . . .	0,3585 Grm.
Gewonnen metallisches Silber . .	0,2265 Grm. oder 63,17 %.
Die Formel des essigsauren Silbers verlangt	64,67 % Silber.

Die angeführten Zahlen zeigen deutlich genug, dass als Oxydationsprodukte des Kohlenwasserstoffs vom Siedepunkte 55,5°—56° Essigsäure und Propionsäure auftreten.

Die Bearbeitung des Kohlenwasserstoffs mit Schwefelsäure (1 Thl. Säure und 5 Thle. Wasser) im zugeschmolzenen Rohre gab als Produkt Methylpropylketon, welches bei 101°—104° siedete und mit saurem schwefligsaurem Natrium zu einem charakteristischen Krystallbrei erstarrte.

Die Oxydation des Kohlenwasserstoffs und sein Verhalten zu Schwefelsäure, im Zusammenhange mit seiner Unfähigkeit Metallderivate zu bilden, veranlassen, demselben die Formel des Methyläthylacetyls:

zu geben.

Zu Gunsten dieser Formel spricht auch die Uebereinstimmung der Siedepunkte dieses Kohlenwasserstoffs mit

einem anderen, welchen ich aus den Produkten der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Diäthylketon isolirt hatte:

Auf diese Weise kann der Charakter der Endprodukte der Reaction von weingeistigem Alkali auf monosubstituirte Acetylene und Chloracetole bei 170° als festgestellt angenommen werden.

Irgend welche Zwischenprodukte zu isoliren, welche die Möglichkeit geben könnten, den Vorgang der Umwandlung, von der die Rede ist, in seinem ganzen Umfange kennen zu lernen, ist nicht gelungen. Als Resultat aller in dieser Richtung vorgenommenen Versuche stellte sich nur heraus, dass die Isomerisation der monosubstituirten Acetylene nicht nur mit alkoholischer Kalilösung vor sich geht, sondern auch mit alkoholischem Natron und Natriumalkoholat, wobei die Concentration der Alkalilösung oder des Alkoholats keine wichtige Rolle spielt und nur auf die Schnelligkeit der Umwandlung von Einfluss ist. Wenn die Reaction mit reinem Kohlenwasserstoff vorgenommen wird, so treten als Endprodukte nur der isomerisirte Kohlenwasserstoff und das gewonnene weingeistige Alkali auf; bei Chloracetol findet sich noch eine gewisse Menge des unzersetzten Chlorürs nach der Reaction vor. Diese Thatsachen ermöglichen, eine Analogie zwischen der besprochenen Reaction und den sogenannten „katalytischen“ Reactionen aufzustellen. Die Wirkung des weingeistigen Alkali ist hier gleich derjenigen der Schwefelsäure bei der Aetherificirung oder der des Stickoxyds bei der Bildung von Schwefelsäure. Der Unterschied ist nur der, dass in den beiden letzten Fällen unter Einwirkung des Katalysators complicirtere Moleküle sich bilden, während in unserem Falle der Katalysator — weingeistiges Alkali — eine isomere Umwandlung hervorruft.

390 Faworsky: Isomerisationserscheinungen der

Was die Temperatur betrifft, bei der eine Isomerisation möglich ist, so liegt für Propylacetylen ihr Minimum zwischen 130° — 140° ; bei niedrigeren Temperaturen muss die Isomerisation, wenn sie überhaupt stattfinden sollte, äusserst langsam vor sich gehen; mit Steigerung der Temperatur wird sie beschleunigt.

Da genaue Angaben zur Erklärung der Reaction nicht zu haben sind, so ist man genöthigt, ein Schema zu Hülfe zu nehmen. Angesichts der Fähigkeit monosubstituierter Acetylene, mit Alkalimetallen und Salzverbindungen einiger anderen Metalle zu reagiren, konnte man annehmen, dass dieselben unter gewissen Bedingungen auch mit Kaliumalkoholat, dessen Existenz in alkoholischer Kalilösung anzunehmen ist, in Verbindung treten können. Ein Molekül Alkoholat bei 170° bindend, bildet monosubstituirtes Acetylen eine Kalium enthaltende Verbindung, welche mit dem überschüssig vorhandenen Alkohol unter Rückbildung von Alkoholat und Bildung eines unbeständigen tertiären ungesättigten gemischten Aethers reagirt; letzterer zersetzt sich in Alkohol und einen vom ursprünglichen verschiedenen Kohlenwasserstoff. Die Reaction des Aethylacetyls und anderer complicirter monosubstituierter Acetylene mit primären Radicalen verläuft in zwei Phasen. Der in der ersten Phase entstehende Kohlenwasserstoff vom Typus des Allens bindet nochmals ein Molekül Alkoholat, und es folgt eine nochmalige weitere Umwandlung der entstehenden Verbindung.

Die totale Umwandlung des Aethylacetyls zum Beispiel würde sich durch folgende Gleichungen ausdrücken lassen:

Dass die Umwandlung nicht in der ersten Phase stehen bleibt, folgt aus der Untersuchung der Eigenschaften der Endprodukte der Reaction.

Um das Schema zu controlliren und ihm eine factische Grundlage zu geben, war man auf die Untersuchung solcher monosubstituierter Acetylene angewiesen, in denen das substituierende Radical nicht ein primäres ist, wie in den beiden untersuchten Fällen, sondern ein secundäres oder tertiäres, weshalb der Untersuchung in dieser Richtung Isopropylacetylen und Hexoylen (aus Pinakolin) unterworfen wurden.

Wenn das Schema dem Thatbestande entsprechen sollte, so war zu erwarten, dass bei dem Isopropylacetylen die Umwandlung unter dem Einfluss von weingeistigem Alkali sich auf die erste Phase beschränken würde:

d. h. als Endprodukt der Umwandlung müsste Dimethylallen auftreten. In der zweiten Phase müsste sich ausser Dimethylallen ein Kohlenwasserstoff mit geschlossener Atomverkettung bilden — ein sehr wenig wahrscheinlicher Fall.

Auf Hexoylen aus Pinakolin, in welchem ein tertiäres Radical enthalten ist, muss auf Grund derselben Folgerungen weingeistiges Alkali ganz ohne Wirkung sein.

c) Einwirkung von weingeistigem Alkali auf Isopropylacetylen.

Isopropylacetylen wurde durch Einwirkung von trockenem Aetzkali auf Amylenbromid (aus dem Jodür des Gährungsamylalkohols erhalten) im zugeschmolzenen Rohre bei 100°

392 Faworsky: Isomerisationserscheinungen der

dargestellt. Der so gewonnene Kohlenwasserstoff, sorgfältig gereinigt, siedete vollständig bei 28° — 29° und gab mit ammoniakalischen Kupferchlorür- und Silbernitratlösungen charakteristische Niederschläge; er wurde mit weingeistigem Kali im zugeschmolzenen Rohre während sechs Stunden auf 150° erhitzt. Die Temperatur von 170° konnte man hier nicht anwenden, weil das zu erwartende Produkt, das Dimethylallen, sich unter diesen Bedingungen stark polymerisirt, wie durch vorläufige Versuche erwiesen wurde. Der nach dem Erhitzen aus dem Rohre abdestillirte Kohlenwasserstoff reagirte nicht mit ammoniakalischen Lösungen von Kupferchlorür und Silbernitrat und bestand aus einer bei 40° siedenden Fraction und höher siedenden Condensationsprodukten.

Eine Dampfdichtebestimmung der bei 40° siedenden Fraction, nach V. Meyer's Verfahren, gab folgende Resultate:

Substanz	0,0718 Grm.
Volumen der verdrängten Luft	26 Cem.
Temperatur des Wasserbades	20° .
Barometerhöhe	751,3 Mm.
Temperatur der Quecksilbersäule im Barometer	$18,5^{\circ}$.
Wasserdampfspannung bei 20°	17,4 Mm.

Gefundene Dichte = 34,2; die Formel C_5H_8 verlangt 34.

Beim Erhitzen des Kohlenwasserstoffs mit metallischem Natrium im zugeschmolzenen Rohr auf 100° entsteht ein weisses Pulver einer natriumorganischen Verbindung, aus welcher Wasser oder Alkohol Isopropylacetylen frei macht, welches leicht Metallderivate bildet und bei Erwärmen mit Sublimatlösung Methylisopropylketon giebt.

Nach dem Vorhergehenden muss dieser bei 40° siedende Kohlenwasserstoff zur Classe der Allenkohlenwasserstoffe gehören: er musste nämlich das Dimethylallen sein. Da nun das letztere an und für sich auch so ziemlich ununtersucht ist, so wurde es zum Vergleich mit dem isomerisirten Isopropylacetylen aus Trimethyläthylenbromid dargestellt. Das erste Molekül Bromwasserstoff wurde mit weingeistiger Kalilösung in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben

entzogen, das zweite Molekül im zugeschmolzenen Rohre bei 160° . Das so dargestellte Dimethylallen erwies sich nach seinem Siedepunkte (39° — 40°) und seinem Verhalten zu metallischem Natrium als identisch mit dem isomerisirten Isopropylacetylen.

Auf Grund dessen muss man zugestehen, dass das Isopropylacetylen beim Erhitzen mit weingeistigem Alkali sich in Dimethylallen isomerisirt, und die oben gemachte Voraussetzung dadurch bestätigt wird:

d) Wirkung von weingeistigem Alkali auf Hexoylen aus Pinakolin.

Pinakolin, nach Fittig¹⁾ aus Pinakon dargestellt, bei 104° — 106° siedend, wurde mit Phosphorpentachlorid auf dieselbe Art, wie auch andere Ketone, bearbeitet. Bei Abscheidung der Produkte vom Phosphoroxychlorid im Kolben mit Schneewasser sammelten sich an der Oberfläche Krystalle des Dichlorids, welche aus der sauren Flüssigkeit mit Wasserdampf abdestillirt und zwischen Fliesspapier getrocknet wurden. Ein Theil davon wurde mehrere Male zwischen Uhrgläsern sublimirt; die reinen sublimirten Krystalle stellten schöne, schneeartige Sterngruppen vor, waren schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr flüchtig und verflüchtigten sich beim Erwärmen ohne zu schmelzen. Beim Erhitzen im zugeschmolzenen Capillarrohr schmolzen die Krystalle bei 151° und wurden bei $150,5^\circ$ wieder fest.

Eine Chlorbestimmung nach Carius ergab:

0,1289 Grm. Substanz gaben 0,237 Grm. AgCl, gleich 0,0587 Grm. oder 45,53% Cl; die Formel $C_6H_{12}Cl_2$ verlangt 45,8%.

Zur Darstellung des Kohlenwasserstoffes wurde das

¹⁾ Ann. Chem. 114, 56.

394 Faworsky: Isomerisationserscheinungen der

Chlorür mit weingeistigem Alkali in zugeschmolzenen Röhren 12 Stunden auf 140° erhitzt. Der abgeschiedene Kohlenwasserstoff reagierte mit ammoniakalischen Kupferchlorür- und Silbernitratlösungen und war folglich ein monosubstituiertes Acetylen. Aus der Structur des Pinakolins abgeleitet, ist die Formel des Kohlenwasserstoffes:

Der gereinigte Kohlenwasserstoff siedete bei 39° und stellte eine leicht bewegliche Flüssigkeit mit einem an Trimethyläthylen erinnerndem Geruch vor.

Eine Dampfdichtebestimmung nach V. Meyer gab folgende Resultate:

Substanz	0,078 Grm.
Volumen der verdrängten Luft	23,4 Cem.
Barometerhöhe	762,5 Mm.
Temperatur der Quecksilbersäule des Barometers	19,5°.
Temperatur des Wasserbades	21,5°.
Wasserdampfspannung	18,5 Mm.

Gefundene Dampfdichte 40,75, berechnet für C_6H_{10} : 41.

Nach dem oben angegebenen Schema zu urtheilen, muss dieses Hexoylen bei Bearbeitung mit weingeistigem Alkali unverändert bleiben oder andernfalls einen Kohlenwasserstoff mit geschlossener Kohlenstoffbindung bilden. Das Hexoylen wurde also in zugeschmolzenen Röhren mit weingeistigem Alkali während 8 Stunden auf 170° erhitzt; nach dieser Zeit abgeschieden, zeigte es sich unverändert: es siedete bei 38° — 39° und reagierte mit ammoniakalischen Kupferchlorür- und Silbernitratlösungen. Um die Unfähigkeit dieses Hexoylens, mit weingeistigem Alkali zu reagiren, endgültig festzustellen, wurde der Kohlenwasserstoff nochmals mit weingeistigem Alkali in ein Rohr eingeschmolzen und 16 Stunden auf 200° erhitzt. Aus dem Produkte abgeschieden, hatte er die Fähigkeit, Metallderivate zu bilden, behalten. Die Siedetemperatur des Kohlenwasserstoffs konnte im letzteren Falle wegen Mangel an Substanz nicht bestimmt werden.

Auf diese Weise stimmen auch im eben besprochenen Falle die Thatsachen mit den aus dem Schema abgeleiteten Folgerungen überein; es ist deshalb mit genügender Genauigkeit anzunehmen, dass das Schema den wirklichen Verlauf der untersuchten Reactionen vorstellt.

Schliesslich kann man auf Grund alles Gesagten die Folgerungen machen, dass

1. die Fähigkeit monosubstituierter Acetylene, sich unter Wirkung von weingeistigem Alkali zu isomerisiren, von ihrer Structur abhängt; monosubstituirte Acetylene, die an Stelle von einem Wasserstoffatom des Acetylens ein primäres Radical enthalten, geben bisubstituirte Acetylene; solche mit einem secundären Radical, wie das Isopropylacetylen, bilden unsymmetrisch bisubstituirte Allene, und endlich Acetylene mit einem tertiären Radical bleiben beim Erhitzen mit weingeistigem Alkali unverändert.

2. Bei der Einwirkung von weingeistigem Alkali auf Chloracetole der Formel $R-CX_2-CH_3$, Aethylidenchloride und Haloidderivate monosubstituierter Aethylene kann man nach Belieben, je nach der Temperatur der Reaction, entweder monosubstituirte Acetylene — bei 120^0-130^0 — oder, bei höheren Temperaturen, die entsprechenden Isomerisationsprodukte erhalten. Im letzteren Falle hängt die Temperatur der Isomerisation augenscheinlich vom Molekulargewicht des monosubstituirten Acetylens, des normalen Reactionsproduktes ab, wie z. B. Capryliden¹⁾ mit Leichtigkeit bei 150^0 erhalten wird, während Aethylacetylen und Propylacetylen sich bei dieser Temperatur schon stark isomerisiren.

Die Arbeit ist im Laboratorium des verstorbenen Prof. A. M. Butlerow ausgeführt worden.

¹⁾ A. Béhal, Bull. [n. ser.] 47, 33.