I. Derivate des Pseudobutylendibromürs und Bromwasserstoffcrotonylens;von *Johannes Wislicenus* und *Paul Schmidt*.**1. Pseudobutylendibromür und Monobrompseudobutylen.**

Das zu unseren Versuchen dienende Pseudobutylendibromür war mehrmals im Laboratorium (im Ganzen mehr als 1 kg) dargestellt und zu verschiedenen Zeiten in Mengen von 500 g bis 1000 g von C. A. F. Kahlbaum bezogen worden. Die Eigenschaften waren bei allen Präparaten die gleichen.

Die Bereitung des Pseudobutylens geschah nach der Methode von Le Bel und Greene⁴⁾ durch Eintropfen von Isobutylalkohol in geschmolzenes Chlorzink. Aus den abgehenden Dämpfen wurden zunächst die weniger flüchtigen Producte (im Wesentlichen unveränderter Alkohol und Wasser) im Liebig'schen Kühler condensirt und in vorgelegter Flasche gesammelt, die Gase dann zur Absorption des mitgebildeten Isobutylens, $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}_2$, durch mehrere, mit einem Gemisch von ein Vol. Wasser und zwei Vol. englischer Schwefelsäure theilweise angefüllte Cylinder geleitet und der nicht zurückgehaltene Antheil durch vorgelegtes gekühltes Brom absorbirt. Als letzteres nahezu entfärbt war, wurde der unverbundene Rest durch Schütteln mit verdünnter Natronlauge beseitigt, das farblose schwere Oel über Chlorcalcium getrocknet und fractionirt destillirt. Es zeigte sich dabei, dass es keine ganz einheitliche Substanz, sondern im Wesentlichen ein Gemenge isomerer Verbindungen ist. Unter steter geringer Bromwasserstoffentwicklung ging die Hauptmenge bei 157° und 159° über⁵⁾, grössere Antheile noch einige Grade unterhalb und oberhalb dieser Temperatur, sehr geringe Mengen unterhalb 150° und oberhalb 165°.

⁴⁾ Bull. soc. chim. **29**, 306.

⁵⁾ Nach Würtz (diese Annalen **144**, 236) siedet das β -Butylenbromid, $\text{CH}_3\text{CHBr.CHBr.CH}_3$, bei 158°.

Viermaliges systematisches Durchfractioniren mit dem Colonnenapparate lieferte z. B. folgende Antheile:

unterhalb 150°	5 g Destillat
150—155°	50 g „
155—157°	199 g „
157—159°	613 g „
159—161°	158 g „
161—165°	128 g „
oberhalb 165°	12 g „

Das zwischen 157° und 159° Uebergegangene wurde durch neue Destillation in zwei nahezu gleiche, innerhalb je eines Grades siedende Antheile zerlegt und in denselben, wie auch in den Antheilen 155—157° und 159—161° nach längerem Verweilen im Vacuum neben Natronkalk der Bromgehalt bestimmt. Es wurden gefunden:

Fraction	
155—157° aus 0,4780 g Substanz:	0,8312 g AgBr = 74,00 pC. Br
157—158° „ 0,5377 g „	0,9364 g „ = 74,11 „ „
158—159° „ 0,5184 g „	0,9033 g „ = 74,16 „ „
159—161° „ 0,3467 g „	0,6043 g „ = 74,03 „ „
	Für C ₄ H ₈ Br ₂ berechnet sich 74,07 „ „

Weitaus die Hauptmenge besteht aus den symmetrischen *Dimethyläthylendibromüren*, CH₃.CHBr.CHBr.CH₃, die bei Behandlung mit einem Mol. Kaliumhydrat in alkoholischer Lösung ein Gemenge der geometrisch-isomeren Monobrompseudobutylene, CH₃.CBr:CH.CH₃, liefern. Daneben scheint noch ein drittes Structurisomeres, wahrscheinlich Butylendibromür,

vorhanden zu sein, da aus dem Gemenge bei der Zersetzung mit einem Ueberschusse von Aetzkali neben *Crotonylen*,

bei einer 125° nicht übersteigenden Temperatur noch geringe Mengen von Aethylacetylen, CH₃.CH₂.C:CH, gebildet werden. Die Menge dieses α,β-Butylendibromürs ist in der Hauptfrac-

⁹⁾ Nach Würtz (diese Annalen **152**, 23) bei 165,8—166° siedend.

tion indessen nur eine sehr geringe, denn sie erreicht höchstens 1,5 pC. des Gesamtgewichtes.

Zu ihrer Bestimmung wurden 5,03 g des bei 158—159° siedenden Antheiles mit 25 ccm einer in 100 ccm 15 g Kaliumhydroxyd enthaltenden alkoholischen Kalilösung (auf ein Mol. $C_4H_8Br_2$ nahezu 2,9 Mol. Kaliumhydroxyd) im zugeschmolzenen Glasrohre acht Stunden lang auf 120° bis 125° erhitzt. Nach dem Abkühlen des Rohres im Eis-Kochsalzgemische wurde die Capillare geöffnet und der Inhalt etwa zur Hälfte in eine mit alkoholischem Silbernitrat⁷⁾ beschickte, ebenfalls auf — 17° abgekühlte Vorlage abdestillirt. Der entstandene Niederschlag, $C_4H_5Ag_2NO_3$, wurde im Gooch-Tiegel auf Asbest gesammelt, mit Alkohol gewaschen, durch starke Salzsäure in Chlorsilber verwandelt und dieses gewogen. So wurden 0,0985 g AgCl gewonnen, die 0,0741 g $CH_3.CH_2.CHBr.CH_2Br$ oder 1,47 pC. des Substanzgewichtes entsprechen.

Auch zur Beurtheilung des zwischen den beiden geometrisch-isomeren symmetrischen Dimethyläthylendibromüren obwaltenden Verhältnisses liessen sich durch Ermittlungen der durch überschüssige alkoholische Kalilösung abspaltbaren Brommengen Anhaltspunkte gewinnen.

Es wurden zu diesem Zwecke abgewogene Mengen der Dibromürfraktionen 157—158° und 158—159° mit genau sechs Mol. Kaliumhydroxyd entsprechenden Quantitäten einer 15 procentigen alkoholischen Kalilösung in zugeschmolzenen Glasröhren neben einander im Thermostaten auf 100° erhitzt, dann gleichzeitig abgekühlt, die Inhalte mit Wasser verdünnt, mit Salpetersäure schwach angesäuert, mit Silbernitrat ausgefällt und das Chlorsilber gewogen.

Von dem gesammten Bromgehalte von 74,07 pC. wird die Hälfte, 37,04 pC., bei der Umwandlung in Brompseudobutylene abgespalten, so dass der diese Menge überschreitende

⁷⁾ Das beste Mittel zur Umwandlung von Acetylenkörpern in ihre unlöslichen Silberverbindungen (siehe weiter unten).

Betrag der Zersetzung von C_4H_7Br in Crotonylen, C_4H_6 , entstammen muss.

Bei einer Erhitzungsdauer von $\frac{1}{4}$ Stunde gaben

0,6087 g des Dibromürs von 157—158° Siedep.: 0,7029 g AgBr

0,5775 g „ „ „ 158—159° „ 0,6692 g „

nach halbstündigem Erhitzen dagegen

0,5957 g $C_4H_5Br_2$ von 157—158° Siedep.: 0,7042 g AgBr

0,5924 g „ „ 158—159° „ 0,7176 g „

Daraus berechnet sich für abgespaltenes Brom

beim Erhitzen während Antheil 157—158° Antheil 158—159°

$\frac{1}{4}$ Stunde 49,14 pC. 50,30 pC.

$\frac{1}{2}$ „ 49,31 pC. 51,53 pC.

Nach Abzug der 37,04 pC. für die erste Zersetzung

bleiben daher für den Betrag der zweiten

in Procenten des gesammten Bromgehaltes

Erhitzungsdauer Antheil 157—158° 158—159°

$\frac{1}{4}$ Stunde 12,10 pC. 13,26 pC.

$\frac{1}{2}$ „ 12,27 pC. 14,51 pC.

oder in Procenten des Monobromürs C_4H_7Br , dessen vollständige Zersetzung noch einmal 37,04 pC. Brom hätte liefern müssen⁸⁾,

Erhitzungsdauer Antheil 157—158° 158—159°

$\frac{1}{4}$ Stunde 32,67 pC. 35,79 pC.

$\frac{1}{2}$ „ 33,13 pC. 39,17 pC.

Daraus ergibt sich zunächst, dass die höher siedende Fraction des Pseudobutylendibromürs bei der Zersetzung durch ein Mol. Aetzkali eine grössere Menge des durch Alkali leichter spaltbaren plansymmetrischen Bromdimethylacetylens,

liefert, als der nächst niedriger siedende Antheil, dass aber in beiden das schwerer zersetzbare, centrisc-symmetrische Isomere,

⁸⁾ Unter Vernachlässigung des geringen Gehaltes an

$CH_3.CH_2.CHBr.CH_2Br$.

Wie aus weiter unten mitgetheilten Versuchen hervorgeht, spaltet sich das letztere bei einstündigem Erhitzen mit 15 procentiger alkoholischer Kalilösung nur zu etwa 15 pC., das plansymmetrische aber vollständig unter Crotonylenbildung. Man darf daher die obigen Ergebnisse dahin interpretiren, dass die *Hauptmenge des Pseudobutylendibromürs etwa zu einem Drittel in das plansymmetrische, zu zwei Dritteln in das centrisc-symmetrische Bromdimethyläthylen übergeht*. Unter der Annahme, dass alle in Betracht kommenden Vorgänge wesentlich glatt verlaufen, würde sich für das aus Isobutylalkohol und schmelzendes Chlorzink entstehende *Pseudobutylen ein Mischungsverhältniss von circa einem Drittel centrisc-symmetrischem und zwei Dritteln plansymmetrischem Dimethyläthylen* ergeben, denn

und

Danach ist die auf Grund der Hölz'schen und Pückert'schen Versuche ausgesprochene Ansicht¹¹⁾, das Pseudobutylen sei die plansymmetrische Verbindung, etwas zu modificiren.

⁹⁾ Die reine Verbindung siedet nach Henze (siehe Abschnitt II, 3) bei 161°.

¹⁰⁾ Die reine Verbindung siedet nach Henze (siehe ebenda) bei 158°.

¹¹⁾ Diese Annalen **250**, 252, 1.

Dass das durch Behandlung des Pseudobutylendibromürs mit etwas mehr als ein Mol. Kaliumhydrat entstehende Monobrompseudobutylen ein Gemisch isomerer Verbindungen ist, geht auch aus der Thatsache hervor, dass der Siedepunkt desselben niemals ein einheitlicher ist, ja dass er je nach den angewendeten relativen Ingredienzmengen, nach der Art der benutzten Reinigungsmethoden, Dauer und äusseren Bedingungen der Aufbewahrung ziemlichen Schwankungen unterworfen ist. Wir haben die Darstellung des Brompseudobutylens sehr häufig und mit so abweichenden Ergebnissen wiederholt, dass sich anfangs das Bild noch mehr verwirrte, als es an sich schon erschien.

Ich greife vier Einzelversuche, welche geeignet sind, diese Verhältnisse zu illustriren und von denen die beiden letzteren zu dem Wege führten, auf welchem schliesslich die Aufklärung gelang, aus der grossen Zahl heraus.

Versuch 1. Auf siedendem Wasserbade wurde in mit Rückflusskühler verbundenem Kolben ein Mol. Pseudobutylendibromür vom Siedep. $156-158^{\circ}$ mit 1,1 Mol. Kaliumhydrat in 15 procentiger Alkohollösung eine Stunde lang gekocht, die Flüssigkeit mit viel Wasser versetzt und im Wasserdampfstrom destillirt. Die in dem Uebergegangenen abgeschiedene schwere Oelschicht wurde noch einige Mal mit Wasser durchgeschüttelt, über Chlorcalcium und dann über etwas Phosphorsäureanhydrid getrocknet und im Colonnenapparate rectificirt. Es destillirte vollkommen zwischen 85° und 93° , die Hauptmenge bei 87° bis 88° , letztere Fraction aber bei Wiederholung grösstentheils bei $85-86^{\circ}$ (Druck 742,5 mm) über. Die Analyse ergab in 0,3650 g Substanz 0,5084 g AgBr oder 59,28 pC. Brom, während die Formel C_4H_7Br 59,26 pC. verlangt.

Versuch 2. Dasselbe Pseudobutylendibromür wurde $\frac{3}{4}$ Stunden lang am Rückflusskühler mit etwas mehr als ein Mol. Natriumäthylat in absolut alkoholischer Lösung gekocht, das Monobrompseudobutylen direct durch Wasser gefällt, noch zehnmal mit neuen Mengen desselben geschüttelt, getrocknet und direct

analysirt. Es enthielt **59,13** pC. Brom. Bei nachheriger Destillation ging weitaus die Hauptmenge zwischen 89° und 91° über und enthielt nun **59,21** pC. Brom. Bei nochmaligem Durchfractioniren wurden erhalten:

unterhalb 87°	87—88°	88—89°	89—90°	90—91°	91—92°
1,9 g	9,4 g	14 g	5 g	1,5 g	1 g

Versuch 3. Die Zersetzung des Dibromürs wurde durch 14 tägliches Stehen mit 1,1 Mol. 18 procentiger alkoholischer Kalilösung bei gewöhnlicher Temperatur durchgeführt, das mit Wasser gefällte und gewaschene Oel gab folgende Destillate:

unterhalb 88°	88—89°	89—90°	90—91°	91—92°	92—93°
0,6 g	1,2 g	6,4 g	23,0 g	11,1 g	3,1 g

Die Fraction 90—91° enthielt **59,24** pC. Brom. Nach zweimaligem Durchdestilliren ging sie beim dritten Male vollständig zwischen 86—88°, nach dem zehnten Male bei 85° bis 88° über und zeigte nun einen Bromgehalt von **59,12** pC.

Versuch 4. Ganz ebenso dargestelltes Monobromür gab bei der ersten Destillation folgende Antheile:

unterhalb 88°	88—89°	89—90°	90—91°	91—93°
0,5 g	4 g	12,5 g	17,5 g	2,0 g

Diese Versuche zeigen ausnahmslos, dass bei wiederholter Destillation der höher siedende Antheil des Bromspseudobutylens ziemlich schnell in den leichter flüchtigen übergeht.

2. Das reine centrisc symmetrische Bromdimethyläthylen.

Um aus dem Gemische der Isomeren diese Verbindung,

zu isoliren, benutzt man ihre Eigenschaft, von Alkali weit schwerer als die stereoisomere Modification angegriffen zu werden.

Wir gelangten zum Ziele, als wir Pseudobutylendibromür vom Siedep. 158—159° in Druckflaschen mit 1½ Mol. Aetzkali in 15 procentiger alkoholischer Lösung versetzten und die sich von selbst unter Abscheidung von Bromkalium erwärmende

Reactionsflüssigkeit noch eine Stunde lang auf 100° erhitzten. Nachdem das Gefäß stark abgekühlt war, wurde es geöffnet und bei gelinder Wärme die ganze Menge der entstandenen Gase in eine auf -17° abgekühlte alkoholische Silbernitratlösung abdestillirt.

Dem noch stark alkalisch reagirenden Rückstande wurde viel Eiswasser hinzugefügt, das abgeschiedene, schwere, angenehm riechende Oel mehrmals gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet.

Eine nicht destillierte Probe gab nach einstündigem Erhitzen mit einem Mol. Aetzkali in 15 procentiger alkoholischer Lösung auf 100° im zugeschmolzenen Glasrohre nach oben beschriebenen Verfahren einen Zersetzungsbetrag von 5,69 pC.

Darauf wurde das Oel unter einem Drucke von 200 mm destillirt. Es hatte sich dabei nicht verändert, denn der Zersatzbetrag wurde, genau wie vor der Destillation ermittelt, jetzt zu 5,76 pC. gefunden. Da 0,3980 g bei der Analyse 0,5538 AgBr gaben, also 59,21 pC. Br enthielten, so entsprach die Zusammensetzung auch hier genau der Formel C_4H_7Br (59,26 pC. Br). Die Flüssigkeit hatte bei 26° das specifische Gewicht 1,3206 gegen Wasser von 4° . Bei der Rectification unter gewöhnlichem Druck begann das Sieden erst bei 92° . Bis 93° gingen nur wenige Tropfen über, darauf aber folgte die ganze Menge bis 94° , so dass *der Siedepunkt des reinen centrisc-symmetrischen Bromdimethyläthylens sicherlich nicht tiefer liegt als $93-94^{\circ}$.*

Wiederholtes Destilliren drückt auch hier den Siedepunkt herunter und macht ihn unscharf, während gleichzeitig die Beträge der Zersetzung beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilösung grösser werden.

Bei der zweiten Destillation ging die Hauptmenge schon zwischen 90° und 91° über. Ein Mol. Aetzkali in nur 12,5 procentiger Alkohollösung bewirkte jetzt bei einstündigem Erhitzen auf nur 74° bereits eine Zersetzung von 16,04 pC., nach der dritten Destillation in der jetzt zwischen 88° und 90° über-

gehenden Hauptfraction sogar einen Zersatzungsbetrag von 27,37 pC.

Diese Aenderungen der reinen Verbindung finden übrigens wie bei der Destillation, so auch bei längerem Stehen des Präparates bei gewöhnlicher Temperatur statt. Schon äusserlich zeigen sie sich darin, dass in beiden Fällen freie Bromwasserstoffsäure auftritt¹²⁾ und der Geruch des Oeles ein unangenehmer wird. *Dabei macht sich eine wesentliche Beschleunigung der Umwandlung durch Tages- oder Sonnenlicht bemerkbar.*

So gab z. B. einstündiges Erhitzen mit einem Mol. 15 procentiger alkoholischer Kalilösung an dem möglichst reinen, nicht destillirten und bei dem einmal unter 200 mm Druck destillirten Präparate folgende Zersatzungsbeträge in Procenten.

Tabelle I.

Präparat frisch hergestellt		nicht destillirt	unter 200 mm Druck destillirt	
		5,69 (neutral)	5,76 (spurweise sauer)	
		tagüber hellen	nebeneinander zerstreuten Lichte	im Dunkeln
nach 30 Stunden		6,22	43,15	7,22
„ 72 „		18,65	74,46	12,10
„ 174 „		30,66	76,03	16,93
„ 240 „		35,28	77,00	17,15
„ 528 „		47,39	78,10	17,14
„ 1½ Jahren ¹³⁾		80,69	—	—

Die auffallenden Unterschiede im Verhalten des nicht destillirten und des einmal unter vermindertem Drucke rectificirten Präparates im Lichte liessen sich bei der sonstigen Gleichheit aller Bedingungen von vornherein nur darauf zurückführen, dass das erstere beim Anfange der Bestimmungen völlig neutral, das destillirte dagegen spurweise sauer reagirte.

In der That zeigte sich denn auch der die Umwandlung wesentlich beschleunigende Einfluss freier Bromwasserstoffsäure in einer besonderen Versuchsreihe sehr deutlich.

¹²⁾ Vor allen Bestimmungen des Halogengehaltes und Zersatzungsbetrages musste dieselbe durch Waschen vollständig beseitigt werden.

¹³⁾ Bei auf 85—87° gesunkenem Siedepunkte.

Ein frisch dargestelltes Brompseudobutylen, welches bei der Destillation eines Theiles fast vollständig zwischen 92° und 93° übergang und ursprünglich neutral reagirte, war nach 96 stündigem Stehen, tags im hellen zerstreuten Lichte, schwach sauer geworden und zeigte einen Zersetzungsbetrag von 26,24 pC. bei einstündigem Erhitzen mit 15 procentiger alkoholischer Kalilösung auf 100° . In die eine Hälfte des Präparates wurden darauf einige Blasen Bromwasserstoffgas eingeleitet, die andere dagegen mit einigen Tropfen Kalilösung bis zu deutlich basischer Reaction versetzt. Beide blieben neben einander in verschlossenen Gläsern in der Nähe des Fensters stehen. Von Zeit zu Zeit wurden aus beiden Proben entnommen und auf ihre Zersetzungsbeträge (wie oben einstündiges Erhitzen mit 15 procentigem Aetzkali auf 100°) untersucht. Dieselben zeigten in Procenten die Werthe:

Tabelle II.

	bei Anwesenheit	
	von HBr	von KOH
nach 116 Stunden	56,90	28,13
„ 139 „	—	27,47
„ 241 „	75,46	27,12
„ 548 „	82,41	27,53

Diese Versuchsreihen beweisen, dass das *centrisch-symmetrische Bromdimethyläthylen* sich bei Anwesenheit von etwas freier Bromwasserstoffsäure auch bei gewöhnlicher Temperatur in die leichter spaltbare plansymmetrische Verbindung umlagert, und zwar im Lichte bedeutend schneller als im Dunkeln.

Es ist darnach vollkommen verständlich, wie das ursprünglich zwischen 90° und 91° destillirende Hölz'sche Monobrompseudobutylen nach fast zweijährigem Stehen auf den Siedep. $87-88^{\circ}$ herunter gegangen sein konnte.

Selbstverständlich ist zur Darstellung des reinen centrisch-symmetrischen Bromdimethyläthylens auch ein nicht durch fractionirte Destillation gereinigtes Pseudobutylendibromür verwendbar. Beim Kochen mit $1\frac{1}{2}$ Mol. alkoholischem Aetzkali, Versetzen mit Wasser, Abdestilliren der Gase C_4H_6 in stark

abgekühlte alkoholische Silbernitratlösung bleibt das Hauptproduct im Rückstande als anfangs wohlriechendes Oel, das zwischen 92° und 94° siedet und im frischen Zustande nur sehr geringe Zersetzungsbeiträge mit Alkali aufweist. Nur bei Anwesenheit von etwas freier Basis lässt es sich im Dunkeln längere Zeit ohne starke Aenderung aufbewahren. Bei öfterem Destilliren oder im Lichte dagegen geht es, namentlich wenn es etwas freie Bromwasserstoffsäure enthält, wenigstens grösstentheils in das niedriger siedende plansymmetrische Isomere über.

3. *Aethylacetylen und Dimethylacetylen aus Pseudobutylendibromür.*

Wie schon oben mitgetheilt wurde, werden aus dem rohen Pseudobutylendibromür beim Erhitzen mit mehr als einem Mol. Aetzkali in alkoholischer Lösung stets gewisse Mengen der Kohlenwasserstoffe C_4H_6 im Wesentlichen *Dimethylacetylen* oder „*Crotonylen*“, $CH_3.C \equiv C.CH_3$, mit geringen Mengen von *Aethylacetylen*, $C_2H_5.C \equiv CH$, gewonnen.

Ihre Abscheidung und Trennung geschieht auf folgendem Wege:

Das in Einschmelzröhren oder Druckflaschen gewonnene Reaktionsgemisch wird durch Eis-Kochsalzgemisch abgekühlt, dann erst das Gefäss geöffnet, der Inhalt mit eiskaltem Wasser versetzt und nun aus lauwarmem Wasserbade das Gasgemenge in vorgelegte, ebenfalls auf -17° abgekühlte alkoholische Silbernitratlösung abdestillirt. Die Flüssigkeit wird — am besten unter geringem Ueberdruck — von dem sofort gebildeten Niederschlage des Aethylacetylen Silbernitrats, $C_2H_5 : C.Ag_2NO_3$ ¹⁴⁾, abfiltrirt und letzteres mit Alkohol und Wasser gewaschen.

Die vereinigten, in feuchtem Zustande gehaltenen Niederschläge von einer grösseren Zahl von Einzeldarstellungen haben wir durch gelindes Erwärmen mit starker, aber nicht rauchender Salzsäure zersetzt, das freiwerdende Gas durch 25° warmes

¹⁴⁾ Der Niederschlag lieferte bei Zersetzung mit Salzsäure 65,12 pC. Silber, während die Formel 65,26 pC. verlangt.

Wasser gewaschen, über Chlorcalcium geleitet und in stark abgekühlten Einschmelzröhren condensirt. Wir erhielten auf diese Weise das Aethylacetylen als farblose, äusserst leicht bewegliche Flüssigkeit, welche zwischen 17° und 18° vollständig destillirt und in ammoniakalischer Chlorsilber- und alkoholischer Silbernitratlösung explosive Niederschläge erzeugt.

Aus der von der ersten Silbernitratfällung abfiltrirten alkoholischen Lösung wird dann nach Wasserzusatz das Dimethylacetylen abdestillirt, durch lauwarmes Wasser gewaschen und in stark gekühlten, mit Chlorcalcium beschickten Kölbchen condensirt. Nach mehrtägigem Trocknen wird aus lauem Bade das Dimethylacetylen abdestillirt und ebenfalls in Einschmelzröhren gesammelt. Es siedete jetzt vollkommen zwischen $27,2^{\circ}$ und $27,6^{\circ}$.

Grössere Mengen haben wir auch aus dem Monobrompseudobutylene dargestellt, und zwar durch Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren mit zwei Mol. Aetzkali in 18 procentiger Alkohollösung auf $170-180^{\circ}$ während 18–20 Stunden. Bei dieser Temperatur soll nach Faworsky¹⁵⁾ alles Aethylacetylen binnen wenigen Stunden in Dimethylacetylen umgewandelt werden. Die letztere Angabe ist nicht absolut richtig, denn das nach Wasserzusatz abdestillirte, mit Chlorcalcium getrocknete leichte Oel fängt bereits unterhalb 25° an zu sieden und giebt, wenn auch vielleicht nicht mehr mit ammoniakalischer Silberlösung, doch in alkoholischem Silbernitrat sofort einen Niederschlag von Aethylacetylen Silbernitrat. Auf letztere Weise gereinigt siedete das nun condensirte Dimethylacetylen bei $27,2-27,6^{\circ}$.

Eine vollkommene Trennung beider Isomeren durch ammoniakalische Chlorsilberlösung ist überhaupt nicht durchführbar, am wenigsten wenn dieselbe einen grossen Ammoniaküberschuss enthält, oder gar wenn man aus der nicht filtrirten Flüssigkeit — wie wir es anfangs versuchten — das Dimethylacetylen abdestillirt. Es geht dabei immer Aethylacetylen mit über, da

¹⁵⁾ Journ. f. pract. Chem. [2] **37**, 325.

seine Silberverbindung in ammoniakhaltigem Wasser nicht unlöslich ist und beim Erhitzen mit Ammoniak allmählich unter Entwicklung alles Aethylacetylen vollkommen in Lösung geht. Aethylacetylen Silbernitrat dagegen ist in Alkohol unlöslich und wird auch durch Erwärmen mit diesem nicht wesentlich verändert.

Die Ausbeute an reinem Dimethylacetylen ist, wenn man sorgfältig arbeitet, nach diesem Verfahren eine sehr gute, da aus 350 g Monobrompseudobutylen 96 g des Kohlenwasserstoffes gewonnen wurden, d. h. etwas mehr als 65 pC. der Theorie.

4. *Plansymmetrisches Bromdimethyläthylene.*

Diese von Hölz zuerst dargestellte und Bromwasserstoffcrotonylen genannte Verbindung entsteht leicht, wenn in verschliessbaren Flaschen ein Volumen Crotonylen mit drei Volumen bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure etwa eine Stunde lang unter fleissigem Schütteln in Reaction gebracht wird. Es wird dann mit Wasser verdünnt, das abgeschiedene Oel noch einige Mal mit Eiswasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt. Man erhält so nur wenig des bei 144—145° siedenden *Aethylmethylketendibromids*, $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CBr}_2\cdot\text{CH}_3$ ¹⁶⁾; die Hauptmenge des Productes geht unterhalb 90°, nach nochmaliger Destillation bei 83,5—84,5° über und ist dann das möglichst reine *plansymmetrische Bromdimethyläthylene*,

Sie hat bei 26° das spec. Gew. 1,3152 gegen Wasser von 4° und gab bei der Analyse aus 0,4977 g Substanz 0,6932 AgBr und einen Bromgehalt von 59,27 pC. gegen 59,26 pC. für die Formel $\text{C}_4\text{H}_7\text{Br}$. Frisch dargestellt riecht das neutrale Oel

¹⁶⁾ Ich bezeichne die Kohlenwasserstoffradicale der zweierwerthigen Alkohole als *Alkene* ($\text{CH}_2:\text{CH}_2$ Aethen u. s. w.), diejenigen der Aldehyde als *Aldene* (z. B. $\text{CH}_3\cdot\text{CH}:$ Methylalden; $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:$ Phenylalden) und die der Ketone als *Ketene* (z. B. $(\text{CH}_3)_2:\text{C}:$ Dimethylketen) u. s. w.

angenehm. Bei längerem Stehen, namentlich im Lichte, spaltet es etwas Bromwasserstoff ab und nimmt dabei einen unangenehmen Geruch an. *Dabei tritt — umgekehrt wie bei dem centriscb-symmetrischen Isomeren — bemerkbare Erhöhung des Siedepunktes und abnehmende Zersetzbarkeit durch Alkali ein.*

Bei einstündigem Erhitzen mit 15 procentiger Kalilösung auf 100° wird das frisch dargestellte reine Präparat vollständig in Bromwasserstoff und Dimethylacetylen gespalten. Beim Destilliren und längeren Stehen im Lichte entsteht die schwerer zersetzbare Verbindung, wie die folgende Zusammenstellung zeigt, bei der in der letzten Columne die Zersatzungsbeträge der centriscb-symmetrischen Modification aus Tabelle I noch einmal des Vergleiches wegen aufgeführt sind ¹⁷⁾.

Tabelle III.

Beschaffenheit des Präparates	Zeitdauer des Erhitzens mit einem Mol. KOH in 15 procentiger Lösung	Procentischer Zersatzungs- betrag für	
		$\text{CH}_3\text{.C.H}$ $\text{CH}_3\text{.C.Br}$	$\text{CH}_3\text{.C.H}$ Br.C.CH_3
frisch, nicht destillirt	1/2 Stunde	98,64	—
„ „	1 „	99,99	5,69
destillirt, sofort	1 „	89,56	5,76
nach 72 Stunden	1 „	89,00	18,65
„ 174 „	1 „	84,63	30,66
„ 240 „	1 „	84,63	35,28
„ 528 „ ¹⁸⁾	1 „	84,98	47,39

Noch schneller sinkt der Zersatzungsbetrag, wenn dem Präparate sofort etwas Bromwasserstoff hinzugefügt wurde.

¹⁷⁾ Die Bestimmungen wurden an beiden Modificationen neben einander ausgeführt.

¹⁸⁾ Siedep. 85—86°.

Tabelle IV.

Aufbewahrungszeit nach Zusatz von etwas HBr	Zeitdauer des Erhitzens mit einem Mol. KOH in 15 procentiger Lösung	Procentischer Zersetzungs- betrag für	
		$\text{CH}_3\text{.CH}$ $\parallel$ $\text{CH}_3\text{.C.Br}$	$\text{CH}_3\text{.CH}$ ¹⁹⁾ $\parallel$ Br.C.CH_3
nach 116 Stunden	1 Stunde	—	56,90
„ 241 „	1 „	85,17	75,46
„ 548 „	1 „	84,14	82,41

Aus diesen Versuchen erhellt, dass *beide Stereoisomeren bei längerem Stehen an hellem Orte, namentlich wenn ihnen noch etwas freier Bromwasserstoff zugesetzt wurde, sich theilweise in einander umwandeln, und zwar die centr.-symmetrische höher siedende Modification bedeutend reichlicher in die leichter flüchtige, als letztere in erstere*. Die Mischungsverhältnisse nähern sich dabei einem Gleichgewichtszustande, der zwischen

liegen dürfte. Diese Gemenge sieden — gleichgültig, aus welcher der reinen Verbindungen sie erhalten wurden — bei etwa 85—86° und geben bei gleichlangem Erwärmen (eine Stunde) mit einem Mol. Aetzkali auch in verdünnter Lösung und bei niedrigerer Zersetzungstemperatur als in den Tabellen I—IV angewendet wurde, nahezu gleiche Zersetzungs beträge.

Die Präparate waren durch monatelanges Stehen stark verändert und destillirten beide zwischen 84° und 86°.

Tabelle V.

Erhitzung auf	Concentration der Kalilösung	Präparat aus	
		$\text{CH}_3\text{.CH}$ $\parallel$ $\text{CH}_3\text{.C.Br}$	$\text{CH}_3\text{.CH}$ $\parallel$ Br.C.CH_3
80°	3,6 pC.	32,82	32,02
60°	12,5 pC.	11,85	11,12

¹⁹⁾ aus Tabelle II.

5. Bromverbindungen des Dimethylacetylens.

Schon O. Hölz hat diese Verbindungen dargestellt und beschrieben. Wir haben sie zur definitiven Festlegung ihrer Siedepunkte nochmals bereitet und auf ihre Zersetzbarkeit durch Zinkstaub untersucht.

a. *Plansymmetrisches Dimethylacetylendibromür* wurde durch Eintröpfeln von einem Mol. Brom, welches mit dem vierfachen Volum Schwefelkohlenstoff verdünnt war, in eine ebensolche durch Eis gekühlte und dunkel gehaltene Lösung von reinem Dimethylacetylen gewonnen,

und das nach dem Abdestilliren des Verdünnungsmittels zurückbleibende Oel rectificirt. Es ging unter einem Druck von 740 mm ohne Zersetzung fast ohne Vor- und Nachlauf zwischen 146° und 146,5° über (Hölz 146—147° Siedep.) und enthielt 74,64 pC. Brom (berechnet für $\text{C}_4\text{H}_6\text{Br}_2$ 74,77 pC.).

Mit einem Ueberschusse von Brom verband es sich leicht zu *Dimethylacetylentetrabromür*,

welches nach Faworsky bei 230° schmelzen soll²⁰⁾. Die reine Verbindung, die leicht durch Umkrystallisiren aus Aether oder Petroläther erhalten werden kann, verflüssigt sich erst, und zwar scharf, bei 243°. Sie zeigte einen Bromgehalt von 85,21 und 85,59 pC., während die Formel $\text{C}_4\text{H}_6\text{Br}_4$ 85,56 pC. verlangt.

b. *Centrisch-symmetrisches Dimethylacetylendibromür*,

wurde durch Behandeln einer alkoholischen Lösung des Tetrabromürs mit Zinkstaub gewonnen. Die Einwirkung tritt von

²⁰⁾ Journ. f. pract. Chem. **42**, 144.

selbst unter starker Erwärmung ein und wird durch kurzes Erhitzen vollendet. Aus der filtrirten Lösung fällt Wasser das nach der Gleichung

entstandene Dibromür als schweres Oel, welches nach dem Waschen und Trocknen fast vollständig bei 149—150° (ebenso bei Hölz), also etwa 3° höher als das Isomere, destillirt. Mit Brom vereinigt es sich leicht zu dem festen Tetrabromür, das ebenfalls bei 243° schmilzt.

Auch die zweite Darstellungsweise Hölz's wurde wiederholt. Durch Verbindung von Monobrompseudobutylen mit Brom in Schwefelkohlenstofflösung wurde das Tribromür bereitet,

welches beim Abspalten von Bromwasserstoff das plansymmetrische, aus der begünstigteren Configuration

dagegen das centrisch-symmetrische Dibromür — letzteres jedenfalls in grösserem Ueberschusse — liefern sollte.

Das Tribromür, $\beta\beta\gamma$ -Tribrombutan, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CBr}_2 \cdot \text{CH}_3$, welches nach Hölz unter geringer Zersetzung zwischen 204° und 208° siedet, destillirte im Vacuum unter 11 mm Druck zwischen 83° und 85° und enthielt 80,87 pC. und 80,95 pC. Brom statt 81,34 pC.

Bei langsamem Eintropfen in die Lösung von genau einem Mol. Natriumäthylat trat Abspaltung von Bromnatrium ein, welche durch einstündiges Erwärmen im Wasserbade vollendet wurde. Durch Wasser abgeschieden und gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet, destillierte das Oel nicht ganz scharf aber grösstentheils zwischen $147,5^{\circ}$ und 149° (nach Hölz 146° bis 147°); es scheint demnach thatsächlich ein Gemisch der beiden stereoisomeren Modificationen zu sein.

c. *Einwirkung von Zinkstaub auf die beiden Dimethylacetylendibromüre.* Hölz hat bereits nachgewiesen, dass die beiden Modificationen unter möglichst gleichen Bedingungen verschieden leicht durch Zinkstaub ihres Bromgehaltes beraubt werden und zwar die plansymmetrische schneller als die centrisch-symmetrische. Da er als letztere das aus dem Tribromür dargestellte, von 146 — 147° siedende, also nicht ganz reine Dibromür anwendete, waren die Unterschiede nicht sehr gross, sondern bezifferten sich auf etwa 99,61 pC. resp. 60,64 pC. Zersetzungsbetrag.

Wir haben die Versuche daher mit den möglichst reinen Verbindungen wiederholt, indem wir gewogene Mengen derselben mit dem doppelten Volum Alkohol und relativ gleichen Quantitäten gereinigtem Zinkstaub (meist 2 g auf 1 g $C_4H_6Br_2$) in Glasröhren einschmolzen und dieselben paarweise neben einander und gleich lange im Thermostaten erhitzten. Sie wurden dann abgekühlt, geöffnet, der Inhalt mit Wasser verdünnt, mit Salpetersäure schwach angesäuert und mit Silbernitrat ausgefällt. Aus den Bromsilbergewichten wurden die Zersetzungsbeträge in Procenten berechnet.

Dabei ergaben z. B. beim Erwärmen auf 55 — 56° :

	a.	b.
	$CH_3.C.Br$ $\parallel$ $CH_3.C.Br$	$CH_3.CBr$ $\parallel$ $BrC.CH_3$
während $\frac{1}{2}$ Stunde	76,79 pC.	49,35 pC.
„ $\frac{3}{4}$ „	90,86 „	74,71 „
„ 1 „	95,76 „	78,93 „
„ 1 „	95,18 „	76,65 „
„ 2 „	95,83 „	83,73 „

bei 80° dagegen, mit der doppelten Zinkmenge:

	a.	b.
während $\frac{1}{4}$ Stunde	96,56 pC.	—
„ $\frac{1}{2}$ „	96,27 „	83,20 pC.
„ 1 „	99,75 „	97,91 „
bei 100°:		
während $\frac{1}{2}$ Stunde	98,40 pC.	85,25 pC.

Es ist indessen bei diesen Versuchen wohl zu beachten, dass das Verfahren mit beträchtlich grösseren Unsicherheiten behaftet ist, als dasjenige zur Ermittlung der Zersetzungsbeträge der beiden Bromdimethyläthylene, $\text{CH}_3\text{CH}:\text{CBrCH}_3$, mittels alkoholischer Kalilösung. Im letzteren Falle kommen homogene Lösungen der Ingredienzien in Anwendung, während hier der die Abspaltung bewirkende Zinkstaub sich mit der zu zersetzenden organischen Verbindung nicht gleichförmig mischen lässt.

Die Versuche sollen gelegentlich womöglich unter gleichartigen Bedingungen wiederholt und dann besondere Sorgfalt auf die jedesmalige Benutzung ganz frischer Präparate verwendet werden, um zu ermitteln, ob nicht auch die Dimethylacetylendibromüre, die sich ja bei längerem Stehen ebenfalls etwas verändern, theilweise etwas in einander übergehen.

II. Darstellung der geometrisch-isomeren symmetrischen Dimethyläthylene aus der Tiglinsäure und Angelicasäure;

nach Versuchen von *H. P. Talbot* und *M. Henze*.

In meinem Laboratorium zu verschiedenen Zeiten ausgeführte Versuche, Halogensubstitutionsproducte geometrisch-isomerer ungesättigter Kohlenwasserstoffe der allgemeinen Formel

durch nascirenden Wasserstoff in diese selbst überzuführen, sind bisher meist erfolglos geblieben. Abgesehen von ganz