Untersuchung über die Beziehungen des Isopropylalkohols zum Propylglycol und zum Glycerin;

von *Ed. Linnemann.*

Das in manchen Fällen eigenthümliche Verhalten des von Friedel aufgefundenen Isopropylalkohols, welches diesem Alkohole eine von dem Baue der normalen Alkohole verschiedene innere Construction zuzusprechen scheint, versprach einer Untersuchung über die Natur der sich von diesem einatomigen Alkohol ableitenden mehratomigen Alkohole einen lohnenden Erfolg.

Es hat sich auch wirklich die interessante Thatsache ergeben, daß der Isopropylalkohol mit besonderer Leichtigkeit in mehratomige Alkohole übergeführt werden kann; und ferner, daß der sich von diesem einatomigen Alkohol ableitende zweiatomige Alkohol identisch mit dem gewöhnlichen Propylglycol ist, eben so wie der von dem Isopropylalkohol sich ableitende dreiatomige Alkohol identisch mit dem Glycerin ist.

Die Ueberführung des Isopropylalkohols in Propylglycol und in Glycerin ergänzt die Versuche von Wurtz und Erlenmeyer, welcher erstere den Propylglycol und letzterer das Glycerin zu Isopropylalkohol reducirt haben.

Ehe ich in dem Nachfolgenden die Einzelheiten zusammenstelle, schicke ich einen Bericht voraus über den von mir eingeschlagenen Weg zur Darstellung und Reinigung des Isopropylalkohols, so wie über die Eigenschaften einiger Aetherarten desselben.

Das zur Darstellung des Alkohols dienende Aceton war ein reines, aus seiner Verbindung mit saurem schwefligsaurem

Natron abgeschiedenes; der Siedepunkt desselben lag bei 56 bis 56⁰,5 *).

Zu einem Gemenge von einem Volumtheile Aceton und fünf Volumtheilen Wasser wurde nach und nach so viel Natriumamalgam[■] zugefügt, bis in Folge des starken Alkaligehaltes der Flüssigkeit sich eine leichte Schicht absonderte. Man goß das Flüssige vom Quecksilber ab und destillirte, worauf das brennbare Destillat abermals mit der fünffachen Volummenge Wasser verdünnt und mit Amalgam behandelt wurde. Diese Operationen wurden mehrmals wiederholt, bis das Amalgam viel freies Gas entwickelte. Dieser Punkt schien bei Einhaltung obiger Verhältnisse nach sechsmaliger Behandlung mit Amalgam erreicht.

Das so erhaltene brennbare Destillat, zur Hauptsache aus Isopropylalkohol bestehend, wurde nach dem Entwässern mit kohlsaurem Kali zunächst durch mehrmalige Destillation von den über 100⁰ siedenden Beimengungen befreit, nach welcher Reinigung der Alkohol nur noch etwas Aceton enthielt.

Der hier eingeschlagene Weg zur Trennung beider Körper beruht auf dem Umstande, daß der Isopropylalkohol mit Chlorcalcium leicht eine feste Verbindung eingeht, was bei dem Aceton nicht der Fall ist, und in Folge dessen letztere Substanz vermöge ihrer Flüchtigkeit leicht von der Chlorcalcium-Verbindung des Alkohols getrennt werden kann. Man reibt fein gepulvertes, scharf ausgetrocknetes Chlorcalcium mit so viel des rohen Alkohols zusammen, daß ein dicker Brei entsteht; es tritt Erwärmung ein, und nach Kurzem erstarrt das Ganze. Die gröblich gepulverte Masse, die noch immer ein feuchtes Ansehen hat und noch nach

*) Bei Anwendung von rohem Aceton erhält man höher siedenden Alkohol.

Aceton riecht, bringt man über Schwefelsäure in's Vacuum. Bei häufigem Auspumpen und wiederholtem Pulvern der Masse erhält man zuletzt ein staubtrockenes, geruchloses Pulver *). Durch eine bei mäßiger Wärme über freiem Feuer vorgenommene Destillation erhält man den Alkohol als eine bei 80 bis 88° siedende Flüssigkeit, während das Chlorcalcium im Destillationsgefäß zurückbleibt. Durch fractionirte Destillation läßt sich die so erhaltene Flüssigkeit leicht in drei Theile zerlegen: in eine Fraction 80 bis 82° ($\frac{2}{8}$ der ganzen Menge betragend), in eine Fraction 82 bis 84° ($\frac{5}{8}$ der ganzen Menge betragend) und in eine Fraction 84 bis 89° ($\frac{1}{8}$ der ganzen Menge betragend). Durch wiederholte Destillation der Fraction 82 bis 84° über Natrium wurde der reine wasserfreie Isopropylalkohol gewonnen.

Ueber die Eigenschaften des Alkohols und einiger seiner Verbindungen kann ich Folgendes mittheilen:

„Isopropylalkohol“, C_3H_8O . Dieser Alkohol stellt eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit dar, die einen schwachen alkoholartigen Geruch besitzt. Er siedet unter einem Quecksilberdrucke von 0,739 Meter bei 83 bis 84°. Das spec. Gewicht wurde bei + 15° zu 0,791 gefunden. Der Alkohol wird bei - 20° noch nicht fest, dreht die Schwingungsebene des polarisirten Lichtstrahles nicht und ist nach allen Verhältnissen in Wasser auflöslich. Die Reinheit des Präparates, dessen Siedepunkt auch bei wiederholter Destillation über Natrium nicht mehr geändert wurde, wurde durch nachfolgende Analysen controlirt.

1) 0,3560 Grm. gaben 0,7823 CO_2 und 0,4340 HO .

2) 0,4062 Grm. gaben 0,8920 CO_2 und 0,4938 HO .

*) Der Zutritt von Feuchtigkeit zu der Chlorcalciumverbindung des Alkohols muß möglichst vermieden werden, da die Verbindung durch Wasser zerlegt wird.

	berechnet		gefunden	
			1)	2)
G ₂	36	60,00	59,93	59,89
H ₈	8	13,33	13,54	13,50
Θ	16	26,67	—	—
	60	100,00.		

Es scheinen mehrere Hydrate des Isopropylalkohols zu bestehen; es sind wenigstens drei derselben beobachtet :

$3 \text{ C}_3\text{H}_8\Theta + 2 \text{ H}_2\Theta$. Dieses Hydrat wird erhalten, wenn man wässrigen Isopropylalkohol vorsichtig aus dem Wasserbade destillirt. Es siedet unter 0,738 Meter Quecksilberdruck bei 78 bis 80° und besitzt bei + 15° ein spec. Gewicht von 0,832. Es wird bei — 20° nicht fest.

Die Analyse ergab :

0,2875 Grm. gaben 0,5225 CO₂ und 0,3460 HO.

	berechnet		gefunden
G ₉	108	50,00	49,56
H ₂₈	28	12,96	13,37
Θ ₅	80	37,03	—
	216	100,00.	

$2 \text{ C}_3\text{H}_8\Theta + \text{H}_2\Theta$. Dieses Hydrat ist bereits von Erlenmeyer *) beobachtet worden; es entsteht bei unvollständigem Entwässern des erstgenannten Hydrates mit kohlensaurem Kali. Es siedet bei 80°.

$3 \text{ C}_3\text{H}_8\Theta + \text{H}_2\Theta$. Dieses Hydrat scheint der bei 81° siedende Theil eines mit wasserfreiem Kupfervitriol entwässerten Isopropylalkohols darzustellen. Das spec. Gewicht dieses Hydrates wurde bei + 15° zu 0,800 gefunden **).

Die Analyse ergab :

*) Diese Annalen CXXVI, 308.

**) Der von Berthelot beschriebene, aus Propylen gewonnene und bei 81 bis 82° siedende Isopropylalkohol, dessen spec. Gewicht bei + 17° = 0,817 gefunden wurde, scheint dieses Hydrat gewesen zu sein.

0,2455 Grm. gaben 0,4875 CO₂ und 0,2963 HO.

	berechnet		gefunden
C ₉	108	54,54	54,15
H ₂₀	26	13,13	13,40
O ₄	64	32,32	—
	198	100,00.	

„Isopropylbromür“, C₃H₇Br. Dieser Aether wurde durch sechs- bis achtstündiges Erhitzen von mit Bromwasserstoffsäuregas gesättigtem Isopropylalkohol auf 150° dargestellt. Bei dieser Einwirkung bildete sich bei ganz schwacher Verkohlung eine geringe Menge eines mit leuchtender Flamme brennenden Gases, wahrscheinlich Propylengas.

Das Isopropylbromür ist eine farblose, leicht bewegliche, dem Bromoform ähnlich riechende, ziemlich flüchtige Flüssigkeit. Es siedet unter 0,739 Meter Quecksilberdruck bei 60 bis 63°. Das spec. Gewicht desselben wurde bei + 13° zu 1,320 gefunden, verglichen mit Wasser von derselben Temperatur. Mit Wasser gemischt und aus dem Wasserbade destillirt siedet es bei 54 bis 55°.

Die Analyse ergab :

0,6630 Grm. gaben 1,0140 AgBr.

0,6095 Grm. gaben 0,6525 CO₂ und 0,3180 HO.

	berechnet		gefunden
C ₃	36	29,27	29,19
H ₇	7	5,69	5,79
Br	80	65,03	65,08
	123	100,00.	

„Isopropyljodür“, C₃H₇Jd. Durch Destillation des Alkohols mit concentrirter Jodwasserstoffsäure dargestellt bildet es eine farblose Flüssigkeit, die unter 0,735 Meter Quecksilberdruck bei 89 bis 90° siedet und bei + 15° das spec. Gewicht von 1,70 besitzt.

„Isopropylchlorür“, C₃H₇Cl. Zur Darstellung dieser Substanz wurden gleiche Volumina Isopropylalkohol und concen-

trirter Salzsäure gemischt, diese Mischung mit Salzsäuregas gesättigt und das Ganze in geschlossenen Röhren mehrere Stunden auf 120 bis 130° erwärmt. Auch hierbei bildete sich eine kleine Menge eines brennbaren Gases.

Das Isopropylchlorür stellt eine leichte, farblose, sehr flüchtige und leicht bewegliche Flüssigkeit dar. Es siedet unter 0,741 Meter Quecksilberdruck bei 36 bis 38° und besitzt bei + 10° das spec. Gewicht von 0,874.

Eine Chlorbestimmung ergab :

0,3970 Grm. gaben 0,7345 AgCl.

	berechnet		gefunden
C ₃	36	45,85	—
H ₈	5	8,91	—
Cl	35,5	45,22	45,07
	76,5.		

Die Eigenschaften des Isopropylalkohols und seiner Derivate sind von verschiedenen Beobachtern nicht ganz übereinstimmend angegeben. Ich füge nachfolgende Tabelle bei, welche diese Angaben zusammenstellt, und welche gleichzeitig die Muttersubstanzen anzeigt, aus welchen das betreffende Präparat dargestellt war.

<i>Isopropylalkohol.</i>			
Muttersubstanz :	Siedepunkt :	spec. Gew :	Beobachter :
Aceton	86 bis 88°	—	Friedel ¹⁾
Aceton	83 " 84	0,791 bei +15°	Linnemann
Propylen	81 " 82	0,817 " +17°	Berthelot
Glycerin, Jodpropyl . .	82 " 85	—	Erlenmeyer ²⁾
Jodallyl, Jodpropyl . .	85 " 88	—	Simpson ³⁾
<i>Isopropyljodür.</i>			
Aceton-Isopropylalkohol	90 bis 95°	—	Friedel ⁴⁾
Aceton-Isopropylalkohol	89 " 90	1,70 bei +15°	Linnemann
Glycerin	89°	1,714 " +16°	Erlenmeyer ⁵⁾

¹⁾ Diese Annalen CXXIV, 324.

²⁾ Daselbst CXXVI, 309.

³⁾ Daselbst CXXIX, 128.

⁴⁾ Daselbst CXXIV, 324.

⁵⁾ Daselbst CXXVI, 309.

Isopropyljodür.

Muttersubstanz :	Siedepunkt :	spec. Gew. :	Beobachter :
Glycerin	89 bis 90°	1,710 bei +15°	Linnemann ¹⁾
Glycerin-Jodallyl *)	92 „ 94	1,73	Simpson ²⁾
Glycerin-Acroleïn-Isopropylalkohol	89 „ 90	1,69 bei +15°	Linnemann ³⁾
Propylen-Propylglycol	93°	1,725 „ + 0°	Wurtz ⁴⁾

Isopropylbromür.

Aceton-Isopropylalkohol	60 bis 63°	—	Friedel ⁵⁾
Aceton-Isopropylalkohol	60 „ 63	1,32 bei +13°	Linnemann
Aceton-Isopropylalkohol	60 „ 62	1,33 „ +21°	Linnemann ⁶⁾

Isopropylchlorür.

Aceton-Isopropylalkohol	36 bis 38°	0,874 bei +10°	Linnemann
Propylen	gegen 40°	—	Berthelot

1) Diese Annalen Supplementbd. III, 267.

2) Daselbst CXXIX, 128.

3) Daselbst CXXIX, 265.

4) Daselbst CXXIX, 265.

5) Compt. rend. LX, 346.

6) Diese Annalen CXXXIII, 133.

Die Untersuchung über die Wirkung des Broms auf Isopropylalkohol war Gegenstand der ersten Versuche, welche ich in der bereits im Eingange ausgesprochenen Absicht anstellte.

Es war hier möglich, einen „zweifach-gebromten Isopropylalkohol“ zu erhalten, vielleicht identisch mit dem Dibromhydrin. Ich habe früher diese Vermuthung schon ausgesprochen **) und dann später in einer vorläufigen Notiz †)

*) Das von Simpson beschriebene Isopropyljodür enthält, wie aus der Analyse, dem Siedepunkte und dem spec. Gewichte hervorgeht, noch etwas Jodallyl. Der von ihm beschriebene Isopropylalkohol also gleichfalls etwas Allylalkohol, wodurch sich der höhere Siedepunkt erklärt. Auch für die Abweichung in den Beobachtungen anderer Beobachter mag der Grund eher in der Gegenwart geringer Mengen fremder Substanzen gesucht werden, als in einer wirklichen Verschiedenheit der hier verglichenen Substanzen; so enthielt z. B. Berthelot's Alkohol noch Wasser.

**) Diese Annalen CXXXIII, 11.

†) Daselbst CXXXIII, 133.

mitgetheilt, dafs man kein Dibromhydrin oder eine gleich zusammengesetzte Substanz erhält, sondern dafs die Wirkung des Broms auf den Isopropylalkohol in einem anderen Sinne verläuft. Ich lasse hier die Einzelheiten dieser Untersuchung nachfolgen.

Reiner wasserfreier Isopropylalkohol wurde allmählig mit der fünffachen Gewichtsmenge Brom versetzt. Diese Gewichtsverhältnisse entsprachen 2 Moleculen Brom auf 1 Molecul Alkohol. Sobald das Brom nicht mehr merklich einwirkte, was bei Zusatz der ersten Mengen Brom unter Erwärmung ziemlich lebhaft geschah, wurde das Ganze im Wasserbade erwärmt; hierbei entwich Bromwasserstoffsäure, es destillirte eine flüchtige Flüssigkeit, der Rest des Broms verschwand und das im Destillationsgefäfs Zurückbleibende trennte sich in zwei Schichten. Das Destillat wurde mit dem Zurückgebliebenen vereinigt, das Ganze mit Wasser versetzt und das sich abscheidende Oel gewaschen und getrocknet.

Die so erhaltene Flüssigkeit besitzt einen heftig zu Thränen reizenden Geruch, fängt unterhalb 60° an zu sieden und bei fortgesetzter Destillation steigt der Siedepunkt allmählig bis gegen 200° ; bei 160° tritt jedoch schon Verkohlung ein, unter gleichzeitiger Entwicklung von Bromwasserstoff.

Die riechenden, höher siedenden und bei der Destillation sich zersetzenden Theile werden durch concentrirte Kalilauge, unter Erwärmung und schwacher Bräunung zerstört, indem die niedriger siedenden Theile, unzersetzt, als eine angenehm ätherartig riechende Flüssigkeit zurückbleiben.

Diese Flüssigkeit liefs sich durch Destillation in zwei verschiedene Körper zerlegen: in eine unter 100° siedende und in eine bei 140 bis 145° siedende Substanz. Die erstere war „Isopropylbromür“. Es stellt eine farblose, leichtbewegliche, bei 60 bis 62° siedende Flüssigkeit dar, deren spec. Gewicht bei $+21^{\circ}$ zu 1,33 gefunden wurde.

Die Analyse ergab :

0,8000 Grm. gaben 1,2250 AgBr.

0,5325 Grm. gaben 0,5665 CO₂ und 0,2898 HO.

	berechnet		gefunden
C ₃	36	29,27	29,01
H ₇	7	5,69	6,04
Br	80	65,03	65,01
	123	100,00.	

Die bei 140 bis 145° siedende Flüssigkeit liefs sich durch Destillation nicht weiter zerlegen; sie besafs den Geruch und näherungsweise auch die Zusammensetzung des „Bromoforms“.

Eine Brombestimmung ergab folgendes Resultat :

I. 0,5065 Grm. gaben 1,0730 AgBr.

II. 1,2500 Grm. gaben 2,6406 AgBr.

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
C	12	—	—	—
H	1	—	—	—
Br ₃	240	94,85	90,12	89,84
	253.			

Das Bromoform war demnach mit einer anderen Substanz verunreinigt.

Wäre unter den Producten der Einwirkung von Brom auf Isopropylalkohol Dibromhydrin gewesen, so hätte dieses bei der Behandlung mit Kalilauge in Epibromhydrin übergehen müssen, eine Substanz, die bei 140° siedet. Das bei 140 bis 145° siedende Bromoform (und reines Bromoform siedet etwas über 145°) konnte also möglicherweise Epibromhydrin enthalten. Dann hätte aber, bei Behandlung der Fraction 140 bis 145° mit rauchender Salzsäure, wenigstens eine kleine Menge des bei 197° siedenden Chlorbromhydrins entstehen müssen; diefs war nicht der Fall. Es hätte bei Destillation der Fraction 140 bis 145° über festes Aetzkali wenigstens eine geringe Menge von über 100° siedender Substanz zu-

rückbleiben sollen, da Bromoform unter dieser Bedingung leicht, Epibromhydrin aber nur wenig zersetzt wird; auch dieß war nicht der Fall.

Dagegen wurde bei Destillation der Fraction 140 bis 145° über festes Aetzkali unter Zerstörung des Bromoforms eine neue, und zwar unter 100° siedende Substanz erhalten. Diese Substanz konnte zwar nicht ganz vollkommen gereinigt werden, aber so viel wurde, mit Sicherheit ermittelt, daß sie nichts anderes als „Monobrompropylen“ war.

Die das oben beschriebene, bei 140 bis 145° siedende „Bromoform“ verunreinigende Substanz war demnach nichts anderes als „Propylenbromid“, welches im reinen Zustande bei etwa 141° siedet, und welches ja bei Destillation über Aetzkali unter Bildung von „Monobrompropylen“ zerlegt wird.

Die Bildung des Propylenbromids läßt sich bei directer Einwirkung des Broms auf Isopropylalkohol durch folgende Gleichung ausdrücken :

sie läßt sich aber auch erklären aus einer substituierenden Wirkung des Broms auf bereits gebildetes Isopropylbromür, wobei, wie ich später zeigen werde, allerdings leicht Propylenbromid entsteht.

Was nun das Bromoform selbst anbetrifft, so entsteht dieß offenbar erst bei Zerstörung des gebromten Acetons durch Kalilauge und scheint kein directes Product der Einwirkung von Brom auf Isopropylalkohol zu sein.

Destillirt man das durch Einwirkung von Brom auf Isopropylalkohol entstandene Oel aus dem Wasserbade, so verflüchtigt sich das Isopropylbromür und das „gebromte Aceton“ bleibt im Destillationsgefäß zurück, gemischt mit etwas Propylenbromid. Aus dem Verhalten der hier zurückbleibenden Flüssigkeit bei fortgesetzter Destillation geht hervor, daß man es nicht mit einem einzigen Bromsubstitutionsproducte

des Acetons zu thun hat, denn der Siedepunkt steigt ohne Unterlaß, unter gleichzeitiger, von Bromwasserstoffsäure-entwicklung begleiteter Verkohlung.

Am Längsten erhält sich bei wiederholter Destillation das „einfach-gebromte Aceton“, welches ich als eine stark zu Thränen reizende, bei 135 bis 150° siedende Flüssigkeit erhielt. Diese Flüssigkeit verkohlte noch bei jeder Destillation; sie konnte außerdem nicht rein sein, denn sie enthielt, von anderen Verunreinigungen abgesehen, Propylenbromid.

Dafs hier jedoch wirklich ein Substitutionsproduct des Acetons vorlag, geht aus dem Umstande hervor, dafs bei Behandlung dieser Substanz mit Salzsäure und Zink Aceton erhalten wurde; Aceton, dem alle Eigenschaften des gewöhnlichen Acetons eigen waren.

Die Producte der Einwirkung von Brom auf Isopropylalkohol sind also folgende: Isopropylbromür, Propylenbromid und einfach- und mehrfach-gebromtes Aceton. Das Brom entzieht einem Theile des Alkohols Wasserstoff, unter gleichzeitiger Bildung von Aceton und Bromwasserstoffsäure, und durch gegenseitige Einwirkung der nunmehr vorhandenen Substanzen entstehen schliesslich die genannten Endproducte.

Das Auffinden des Propylenbromids unter den Einwirkungsproducten von Brom auf Isopropylalkohol veranlafste, die Wirkung des Broms und des Chlors auf den Chlor-, Jod- und Bromwasserstoffsäure-Aether des Alkohols näher zu untersuchen.

Das Isopropylchlorür wird weder von Brom, noch von Chlor hinreichend angegriffen, als dafs es mir gelungen wäre, bestimmte Substitutionsproducte dieses Aethers zu erhalten.

Auf Isopropyljodür wirkten jedoch die genannten Halöide sehr leicht ein, das Brom sogar sehr heftig. Ein besonderes Interesse bietet die Wirkung der Chlors dar.

Sei es, daß man Chlorgas in Isopropyljodür einleite (bei Gegenwart von Wasser), oder daß man das Jodür mit Salzsäure und chlorsaurem Kali behandle, in beiden Fällen erhält man mit besonderer Leichtigkeit eine Substanz von der Zusammensetzung des „zweifach-gechlorten Isopropylchlorürs“, die identisch mit dem „Trichlorhydrin“ ist.

Das zwischen 90 und 170° siedende Rohproduct der Einwirkung von Chlor auf Isopropyljodür wird durch Destillation in eine unter 130° siedende, nicht weiter zerlegbare und etwa die Hälfte des Ganzen betragende Fraction *) und in eine zwischen 130 und 170° siedende Flüssigkeit zerlegt. Aus der letzteren Fraction wird zunächst die Hauptmenge als bei 150 bis 160° siedend gewonnen, und aus dieser Flüssigkeit durch wiederholte Destillation schliesslich die reine Substanz erhalten.

Das so gewonnene Trichlorhydrin stellt eine farblose, schwach riechende Flüssigkeit dar, die unter 0,739 Meter Quecksilberdruck bei 154 bis 159° siedet und deren spec. Gewicht bei + 15° zu 1,417 gefunden wurde.

Die Analyse ergab :

I. 0,9805 Grm. gaben 0,8735 CO₂ und 0,2997 HO.

0,4510 Grm. gaben 1,3145 AgCl.

II. 0,5025 Grm. gaben 1,4670 AgCl.

berechnet				gefunden	
				I.	II.
G ₃	36	24,5		24,29	—
H ₅	5	3,41		3,39	—
Cl ₃	106,5	72,01		72,08	72,22
	147,5.				

*) Wie aus dem Verhalten dieser Fraction gegen Kali hervorzugehen scheint, ist sie ein Gemenge von Isopropylchlorür, einfach-gechlortem Isopropylchlorür (Propylenchlorid?) und Trichlorhydrin; sie enthält außerdem noch etwas Jod.

Außer der Uebereinstimmung, welche sich in Bezug auf Siedepunkt und spec. Gewicht zwischen dem aus Isopropyljodür erhaltenen Trichlorhydrin und dem direct aus Glycerin dargestellten bemerklich macht, zeigt die hier beschriebene Substanz auch dasselbe Verhalten gegen Natrium und gegen Aetzkali, wie das aus Glycerin dargestellte Chlorid selbst. Bei Einwirkung auf Natrium wurde das stark riechende, auf Wasser schwimmende, gegen 60° siedende Allyl erhalten; bei Einwirkung auf Kali der zweifach-chlorwasserstoffsäure Glycidäther. Die letztere Substanz wurde im nicht ganz reinen Zustande als eine zwischen 90 und 115° siedende Flüssigkeit erhalten, die sich aber, wie der zweifach-chlorwasserstoffsäure Glycidäther, direct mit Brom vereinigte, zu einer über 200° siedenden Flüssigkeit.

Der Uebergang vom Isopropyljodür zum Trichlorhydrin, von einem Derivate des Isopropylalkohols zu einem Abkömmlinge des Glycerins, ist in Bezug auf die Synthese des Glycerins von großem Interesse.

Leider ist bis jetzt kein Weg bekannt, um aus dem Trichlorhydrin wieder Glycerin zu regeneriren. Nach Berthelot soll diese Umwandlung zwar durch Silberoxyd und Wasser bewerkstelligt werden können, allein in neuester Zeit von Geuther *) angestellte Versuche haben diese Angabe nicht bestätigen können. Das Verhalten des aus Isopropyljodür dargestellten Trichlorhydrins gegen Silberoxyd und Wasser wurde bis jetzt noch nicht geprüft, da es an genügendem Materiale gebrach und von einem Versuche im Kleinen kein sicheres Resultat erwartet wurde.

Es dürfte übrigens ein anderer Weg zur Darstellung des Glycerins aus Trichlorhydrin geeignet sein. Ich ver-

*) Zeitschrift für Chemie und Pharmacie, achter Jahrgang, Heft 1, Bd. I (neue Folge), S. 29.

muthe, dafs sich der durch Einwirkung von Natriumäthylat auf Trichlorhydrin zu erhaltende „Diäthylglycidäther“ mit Salzsäure zu „diäthylchlorwasserstoffsäurem Glycerinäther“ vereinigen dürfte, und dafs man dann durch weitere Einwirkung dieser Substanz auf Natriumäthylat den Triäthylglycerinäther erhalten könnte. Ich werde diese Vermuthung in Kürze einer näheren Prüfung unterwerfen.

Ich will hier noch auf einen auffallenden Unterschied zwischen sonst analogen Chlor- und Bromderivaten aufmerksam machen.

Das Tribromhydrin, das Tribromallyl, das zweifachgebromte Isopropylbromür und das Monobrompropylenbromid sind sämmtlich unter einander verschieden; das Trichlorhydrin, das Trichlorallyl, das zweifachgechlornte Isopropylchlorür und das Monochlorpropylenchlorid sind sämmtlich unter einander identisch.

Die Identität des Dreifach-Chlorallyls mit dem Trichlorhydrin ist unlängst von Oppenheim *) nachgewiesen worden; die Identität des Monochlorpropylenchlorids kann ich auf Grund eines eigenen Versuches als höchst wahrscheinlich bezeichnen **). Die Uebereinstimmung der Eigenschaften des aus Isopropyljodür, aus Jodallyl und aus Glycerin gewonnenen Trichlorhydrins geht aus folgender Zusammenstellung hervor :

*) Diese Annalen CXXXIII, 384.

**) Dieser Versuch wurde mit einem zwischen 20 und 40° siedenden, durch Einwirkung von PCl_5 auf Aceton erhaltenen Monochlorpropylen angestellt. Dieses Chlorür verbindet sich begierig mit Chlor zu einer zwischen 60 und 170° siedenden Flüssigkeit, die einer Zerlegung durch fractionirte Destillation eine besondere Schwierigkeit entgegensetzt. Ein grosser Theil der Flüssigkeit siedet in der Umgegend von 100°; aus den höher siedenden Antheilen wurde eine Fraction 140 bis 150, eine Fraction 150 bis 160° und eine Fraction 160 bis 170° abgeschieden. Die

Trichlorhydrin :

	Siedepunkt	spec. Gewicht
Aus Glycerin	155°	1,40 bei + 8°
„ Jodallyl	154 bis 157°	1,41 „ + 0°
„ Isopropyljodür . .	154 „ 159°	1,417 „ + 15°.

Während, wie wir hier sehen, das Chlor vorwiegend substituierend auf das Isopropyljodür einwirkt, beschränkt sich die Wirkung des Broms mehr darauf, einfach nur das Jod zu verdrängen, indem Isopropylbromür gebildet wird. Diese Umwandlung erfolgt unter heftiger Reaction und fast vollständiger Abscheidung des Jods. Das durch Einwirkung von Brom auf Isopropyljodür erhaltene Isopropylbromür besitzt denselben Siedepunkt und dasselbe spec. Gewicht, wie das direct aus dem Alkohol dargestellte Bromür. Neben Isopropylbromür entsteht gleichzeitig eine kleine Menge von „einfach-gebromtem Isopropylbromür“, nämlich „Propylenbromid“.

Dieses Resultat veranlafste mich, nunmehr die Bromsubstitutionsproducte des Isopropylbromürs zu untersuchen.

Ich beschreibe zunächst das „einfach-gebromte Isopropylbromür“, welches ich durch Erwärmen gleicher Molecule Brom und Isopropylbromür darzustellen versuchte. Erwärmt man ein nach den angegebenen Verhältnissen dargestelltes Gemenge beider Substanzen bei Gegenwart von Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf 140 bis 150°, so ist das Brom schon nach Verlauf der ersten halben Stunde vollständig

Fraction 160 bis 170° enthält 74,03 pC. Chlor, 150 bis 160° 71,85 pC. Chlor, 140 bis 150° 71,10 pC. Chlor. Die Fraction 150 bis 160° nähert sich also in ihrer Zusammensetzung dem Trichlorhydrin, dieses verlangt 72,01 pC. Chlor. Das spec. Gewicht der Fraction 150 bis 160° wurde bei + 15° zu 1,410 gefunden, das spec. Gewicht des Trichlorhydrins bei + 8° zu 1,40. In Uebereinstimmung hiermit characterisirte auch das Verhalten gegen Natrium und Aetzkali jene Fraction 150 bis 160° als Trichlorhydrin, wenn auch der aus ihr gewonnene zweifach-chlorwasserstoffsäure Glycidäther nicht ganz rein war.

verschwunden. Unter diesen Bedingungen findet jedoch keine glatte Reaction statt, in dem Sinne, daß alles Isopropylbromür in einfach-gebromtes Bromür übergeführt würde; ein nicht unbeträchtlicher Theil geht in mehrfach-gebromtes Bromür über, während dem ein entsprechender Theil des Isopropylbromürs unzersetzt bleibt. Zur Absonderung des einfach-gebromten Isopropylbromürs scheidet man zunächst alles unter 180° Siedende ab, schüttelt dieses Destillat mit concentrirter Kalilauge und gewinnt aus dem hierbei unzersetzt Zurückbleibenden durch oft wiederholtes Fractioniren die Substanz rein.

Das „einfach-gebromte Isopropylbromür“ stellt eine farblose öartige Flüssigkeit dar, von schwachem laugenartigem Geruche. Es siedet unter einem Quecksilberdrucke von 0,740 Meter bei 140 bis 143° . Das spec. Gewicht desselben wurde bei $+15^{\circ}$ zu 1,954 gefunden, verglichen mit Wasser von gleicher Temperatur.

Die Analyse ergab Folgendes :

- I. 0,4920 Grm. gaben 0,9155 AgBr.
 0,6255 Grm. gaben 0,4018 CO_2 und 0,1690 HO.
 II. 0,5135 Grm. gaben 0,9572 AgBr.

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
C_3	36	17,82	17,51	—
H_6	6	2,97	3,00	—
Br_2	160	79,20	79,16	79,33
	202	100,00.		

Ich mache zunächst darauf aufmerksam, daß der hier angeführte Siedepunkt des einfach-gebromten Isopropylbromürs, dessen Identität mit dem Propylenbromid ich bereits erwähnt habe, etwas abweicht von dem Siedepunkt des Propylenbromids, so wie man diesen in Lehrbüchern aufzeichnet findet, nämlich zu 145° . Allein die Angaben ver-

schiedener Beobachter entbehren durchaus genügender Uebereinstimmung, als dafs man gerade 145° als den richtigen Siedepunkt des Propylenbromids annehmen dürfte. Ich stelle die Angaben verschiedener Beobachter vergleichend zusammen, und füge noch eine eigene Beobachtung hinzu über die Eigenschaften eines Propylenbromids, welches aus einem mit Hülfe von Jodallyl gewonnenem Propylengas dargestellt war.

Propylenbromid.			
Muttersubstanz :	Siedepunkt :	spec. Gewicht :	Beobachter :
Valeriansäure . . .	143 bis 145° *)	—	Hofmann ¹⁾
Pelargonsäure . . .	143 „ 144° *)	—	Cahours ²⁾
Pelargonsäure . . .	145°	1,974	Cahours ³⁾
Amylalkohol . . .	143° *)	1,70 bei $+ 20^{\circ}$	Reynolds ⁴⁾
Amylalkohol . . .	140 bis 144° †)	—	Wurtz ⁵⁾
Isopropylbromür . . .	140 „ 143°	1,954 bei $+ 15^{\circ}$	Linnemann
Jodallyl	140 „ 142°	1,950 „ $+ 16^{\circ}$	Linnemann

1) Diese Annalen LXXVII, 162.

2) Jahresber. für Chemie u. s. w. für 1850, 402.

3) Dasselbst für 1850, 496.

4) Diese Annalen LXXVII, 120.

5) Dasselbst CIV, 245.

Das reine Propylenbromid siedet demnach jedenfalls niedriger als bei 145° .

Die nachfolgenden Versuche stellten die Identität des einfach-gebromten Isopropylbromürs und des Propylenbromids fest.

„Das einfach-gebromte Isopropylbromür wird von essigsaurem Silberoxyd bei Gegenwart von Eisessig schon bei 100° leicht unter Bildung von Bromsilber und Diacetylpropyl-

*) Abgeschieden aus einem zwischen 130 und 160° siedenden Gemenge mehrerer durch die allgemeine Formel $C_nH_{2n}Br_2$ ausgedrückten Verbindung.

†) Die Hauptmenge ging bei etwa 140° über. Die Analyse der Fraction 140 bis 144° enthielt noch etwas zu viel Kohlenstoff.

glycol zerlegt. Gleichzeitig entsteht jedoch eine nicht unbedeutende Menge von Monobrompropylen (C_3H_5Br). Der genannte Aether des Propylglycols wurde als eine schwach gelbliche, ölige, bei 180 bis 185° siedende Flüssigkeit erhalten, die schwerer als Wasser und in demselben unlöslich war.“

„Auf frisch gefälltes Silberoxyd wirkt das einfach-gebromte Isopropylbromür unter keiner Bedingung ein, dagegen leicht auf eine alkoholische Lösung von salpetersaurem Silberoxyd *). Auf andere Weise dargestelltes Propylenbromid verhält sich ganz gleich“.

„Alkoholische Kalilösung zerlegt das einfach-gebromte Isopropylbromür leicht in Bromwasserstoffsäure und „Monobrompropylen“. Zweckmäßiger ist es, diese letztere Substanz durch wiederholte Destillation über fein gepulvertes Aetzkali darzustellen“.

Das solcherweise aus dem einfach-gebromten Isopropylbromür dargestellte „Monobrompropylen“ ist eine farblose, leicht bewegliche, sehr flüchtige Flüssigkeit, von eigenthümlich laugenartigem Geruche. Es siedet unter 0,743 Meter Quecksilberdruck bei 56 bis 58°. Das spec. Gewicht wurde bei + 13° zu 1,40 gefunden. Es verbindet sich direct mit Brom. Die Analyse führte zu folgenden Resultaten :

0,5955 Grm. gaben 0,9260 AgBr.

0,5785 Grm. gaben 0,6245 CO_2 und 0,2340 HO.

	berechnet		gefunden
C_3	36	29,75	29,43
H_5	5	4,13	4,40
Br	80	66,11	66,16
	121	100,00.	

*) Auch Bromäthylen wirkt in alkoholischer Lösung so leicht auf salpetersaures Silberoxyd ein. Was bei dieser Reaction aus den Bromiden wird, ist bis jetzt noch nicht ermittelt.

Auch in Bezug auf die Eigenschaften des Monobrompropylens weichen die Angaben von einander ab, wie folgende Zusammenstellung verräth :

Monobrompropylen.

Muttersubstanz :	Siedepunkt :	spec. Gewicht :	Beobachter :
Pelargonsäure - Propylen-Propylenbromid	62°	1,472	Cahours ¹⁾
Amylalkohol-Propylen-Propylenbromid	55 bis 56°	—	Reynolds ²⁾
Isopropylbromür-Propylenbromid . . .	56 „ 58°	1,410 bei + 14°	Linnemann
Jodallyl-Propylen-Propylenbromid *) . .	56 „ 59°	1,400 „ + 13°	Linnemann

¹⁾ Jahresber. für Chemie u. s. w. für 1850, S. 496.

²⁾ Diese Annalen LXXVII, 123.

Ich habe das aus einfach-gebromtem Isopropylbromür gewonnene Monobrompropylen ferner mit Brom verbunden und so Brompropylenbromid erzeugt : C_3H_5Br, Br_2 .

Ich erhielt diese Substanz als eine farblose, nicht ganz ohne Zersetzung siedende Flüssigkeit. Unter 0,745 Meter Quecksilberdruck ging sie vollkommen zwischen 194 und 196° über. Das spec. Gewicht wurde bei + 10° zu 2,390 gefunden. Die Substanz wird bei — 25° noch nicht fest. Aus nachfolgender Zusammenstellung geht hervor, daß sie identisch ist mit dem von Wurtz dargestellten einfach-gebromten Propylenbromid und Brompropylenbromid.

*) Dieses Monobrompropylen war aus dem früher besprochenen, vermittelt Jodallyl gewonnenen, bei 140 bis 142° siedenden Propylenbromid durch Destillation über gepulvertes Aetzkali dargestellt. Das Product ist eine zwischen 50 bis 70° siedende Flüssigkeit, von welcher die Hauptmenge zwischen 56 bis 59° übergeht.

Muttersubstanz :	Bezeichnung der Entstehung nach	Siedep. :	spec. Gewicht :	Beobachter :
Monobrompropylen (Brompropylenbromid)		195 ⁰	2,392 bei + 23 ⁰	Wurtz ¹⁾
Propylenbromid (einf.-gebromtes Propylenbromid)		195 ⁰	2,392 „ + 23 ⁰	Wurtz
Propylenbromid (einf.-gebromtes Propylenbromid)		192 ⁰	2,336 .	Cahours ²⁾
Isopropylbromür (Brompropylenbromid)		194bis196 ⁰	2,390 „ + 10 ⁰	Linnemann

¹⁾ Diese Annalen CIV, 246.

²⁾ Jahresber. für Chemie u. s. w. für 1850, 496.

Die bis nun hier beschriebenen Versuche beweisen zur Genüge die Identität des einfach-gebromten Isopropylbromürs mit dem Propylenbromid.

Propylenbromid, Monobrompropylen und Brompropylenbromid sind also Substanzen, die wir vom Isopropylalkohol ausgehend künstlich darstellen können; es schien defshalb nicht uninteressant, etwas weiter zu verfolgen, welche andere Substanzen, namentlich aus dem Monobrompropylen und aus dem Brompropylenbromid weiterhin noch darstellbar sind. Das Resultat einiger in dieser Richtung angestellten Versuche ist in dem Nachfolgenden enthalten.

Das Brompropylenbromid : $C_3H_5 \cdot Br \cdot Br_2$, wirkt in alkoholischer Lösung leicht auf Silberoxyd ein, eben so leicht bei Gegenwart von Eisessig auf essigsaures Silber. Ich habe vorläufig nur die letztere Reaction verfolgt.

98,5 Grm. Brompropylenbromid wurden mit der doppelten Volummenge Eisessig und etwas mehr an essigsaurem Silber, als drei Moleculen auf ein Molecul Bromid entspricht, während 36 Stunden unter Luftdruck auf 110 bis 120⁰ erwärmt. Nach Verlauf dieser Zeit war alles Brompropylenbromid zerlegt, der Eisessig wurde von dem Bromsilber abfiltrirt und alles unter 130⁰ Siedende abdestillirt. Der stark braun gefärbte Rückstand wurde auf Glycerin untersucht

und zu diesem Zwecke direct mit Aetzbaryt verseift. Es wurde wirklich neben einem braun gefärbten Harz eine syrupförmige Substanz erhalten, deren Menge jedoch zu gering war, um mit Sicherheit festzustellen, ob es wirklich Glycerin war. Das Hauptproduct der Einwirkung von Brompropylenbromid auf essigsaures Silber war in dem vorliegenden Versuche mit dem Eisessig überdestillirt. Man gewinnt diese Substanz durch Verdünnen des Eisessigs mit Wasser und theilweise Neutralisation der Essigsäure, wobei sie sich als eine schwere farblose Flüssigkeit absondert. Die Analyse führte zu der Formel: $C_3H_4Br_2$, so dafs also die Wirkung des essigsauren Silbers auf Brompropylenbromid durch nachfolgende Gleichung ausgedrückt ist:

Nach der Reinigung wurde die gedachte Bromverbindung als eine bei 127 bis 131° siedende Flüssigkeit erhalten, deren spec. Gewicht bei + 15° zu 1,98 gefunden wurde.

Die Analyse ergab:

I. 0,9072 Grm. gaben 1,7070 AgBr.

II. 0,2640 Grm. gaben 0,4965 AgBr.

berechnet			gefunden	
			I.	II.
C_3	36	—	—	—
H_4	4	—	—	—
Br_2	160	80,00	79,95	80,02
	<hr/> 200.			

Beim Erhitzen mit Natrium lieferte dieses Bromid ein stark riechendes, mit leuchtender Flamme brennendes Gas, welches durch eine ammoniakalische Kupferchlorürlösung geleitet die Bildung eines gelben Niederschlags verursachte, der alle Eigenschaften des so wohl characterisirten Allylenkupfers besafs.

Das beschriebene, aus Monobrompropylenbromid erhaltene, durch die Formel $C_3H_4Br_2$ ausgedrückte Bromid ist

somit nichts anderes als „Allylenbromid“, dessen Siedepunkt und dessen spec. Gewicht es außerdem auch besitzt *).

Ich kann hier auf Grund angestellter Versuche ausdrücklich bemerken, daß das aus Isopropylbromür erhaltene Brompropylenbromid unter dem Einflusse von essigsaurem Silberoxyd gleichfalls in Allylenbromid übergeführt wird.

Dieses Resultat, daß man bei Austritt von Bromwasserstoff aus dem Brompropylenbromid eine mit dem Allylenbromid identische Substanz erhält, steht nicht ganz im Einklange mit früheren Versuchen von Cahours, der durch den Einfluß einer alkoholischen Kalilösung auf Brompropylenbromid eine mit dem Allylenbromid gleich zusammengesetzte, von ihm als Dibrompropylen bezeichnete und bei 120° siedende Substanz erhielt. Ob diese von Cahours erhaltene Substanz wirklich verschieden war, oder nur ein unreines Allylenbromid darstellte, wird späteren Versuchen zu entscheiden bleiben. Ich glaube hier nur das hervorheben zu können, daß es auch gerade Cahours' Angaben über den Siedepunkt des Monobrompropylens und des Brompropylenbromids sind, die von allen anderen Angaben am Meisten abweichen. Ein genaues vergleichendes Studium der Isomeren des Glycerinbromids wird künftighin gewiß noch Manches ergänzen und neue Gesichtspunkte aufdecken. Eine rasche Fortentwicklung wird überhaupt durch Nichts mehr gefördert werden können, als durch ein eingehend vergleichendes Studium isomerer Substanzen **).

*) Nach neueren Versuchen siedet das Allylenbromid bei 131° und besitzt bei + 15° ein spec. Gewicht von 2,00.

**) Daß diese Bemerkungen gerade besonderen Bezug auf die Isomeren des Glycerinbromids haben, dafür will ich nur ein Beispiel angeben. Das Tribromallyl, welches nach den schönen Versuchen von Wurtz so leicht bei Berührung mit essigsaurem Silber in Triacetin übergeht, wird in alkoholischer Lösung gleich-

Ich theile hier nun noch eine Reihe von Versuchen mit, die ich in derselben Absicht, welche Veranlassung war das Verhalten des Brompropylenbromids gegen essigsäures Silber zu untersuchen, mit dem Monobrompropylen angestellt habe.

Man hat diese Substanz und das Bromallyl vielfach für ein und denselben Körper gehalten. Cahours und Hofmann*) erachten das aus Allylalkohol dargestellte Bromür**) für identisch mit Monobrompropylen; ja L. Dusart***) erwähnt, bei Einwirkung von Monobrompropylen auf Rhodankalium Senföl erhalten zu haben.

Eine derartige Umwandlung des Monobrompropylens in eine Allylverbindung wäre von großem Interesse, nicht nur wegen der Beziehung, welche alsdann zwischen dem Propylglycol und dem Allylalkohol aufgedeckt würde, sondern auch in so fern, als damit ein Mittel gefunden wäre, von dem Isopropylalkohol zu dem nächst wasserstoffärmeren Alkohol,

falls sehr leicht, schon bei mehrstündigem Erhitzen auf 100°, von Silberoxyd vollkommen zersetzt. Es treten hierbei Bromsilber und metallisches Silber und so weit dieß durch einen vorläufigen Versuch bis jetzt ermittelt wurde wenigstens drei neue organische Substanzen auf, jedoch kein Glycerin. Die Producte sind eine kleine Menge Allylenbromid, eine nicht unbedeutende Menge einer öligen, bei — 20° noch nicht fest werdenden, gegen — 200° siedenden Flüssigkeit, deren Natur bis jetzt noch nicht ermittelt ist, und endlich ein in Wasser leicht lösliches, sich leicht unter Abscheidung von Silber reducirendes Silbersalz, welches bei einer Silberbestimmung 51,05 pC. Silber ergab. Ein Silbersalz von der Zusammensetzung des glycerinsauren Silberoxydes verlangt 50,70 pC. Silber. Die Bildung eines derartigen Silbersalzes ließe sich durch folgende Gleichung verstehen, mit welcher auch die Beobachtung einer reichlichen Silberabscheidung übereinstimmt:

*) Compt. rend. XLII, 217.

**) Leider liegen bis jetzt über die Eigenschaften des Bromallyls sonst keine Angaben vor.

***) Diese Annalen XCVII, 127.

dem Allylkohol, überzugehen, und endlich auch in Bezug auf die Synthese des Glycerins aus Propylengas bei Passirung des Allylkohols als Zwischenstation.

Die von mir angestellten Versuche ergaben nachfolgende Resultate, und ich kann auf Grund angestellter Versuche ausdrücklich bemerken, daß sich das aus Isopropylbromür gewonnene Monobrompropylen in jeder Beziehung ganz gleich verhält wie ein aus anderen Substanzen dargestelltes.

„Das Monobrompropylen erleidet in Berührung mit Silberoxyd unter keiner Bedingung eine Veränderung.“

„Es erleidet keine Veränderung beim Erhitzen mit oxalsaurem Silberoxyd und Aether auf 100°.“

„Es erleidet keine Veränderung beim Erhitzen mit Rhodansilber auf 100°.“

„Es erleidet keine Veränderung bei mehrtägigem Erhitzen mit essigsaurem Silber und Eisessig auf 120 bis 130°.“

„Es erleidet keine Veränderung bei mehrtägigem Erhitzen mit essigsaurem Kali oder Natron auf 150 bis 200°.“

„Es geht nicht in Senföl über, wenn man es mit einer alkoholischen Lösung von Rhodankalium mehrere Tage auf 120° erwärmt. (Es bildet sich hier nur eine sehr geringe Menge einer äußerst unangenehm nach Mercaptan riechenden, unter Verkohlung gegen 200° siedenden Flüssigkeit; die Hauptmenge des Monobrompropylens bleibt ganz unverändert.)“

„Beim Erhitzen mit alkoholischem Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium sprangen die Röhren in vier Fällen jedesmal.“

„Das Monobrompropylen geht unter keiner Bedingung, weder in Berührung mit Jodsilber, noch in Berührung mit Jodkalium oder Jodammonium in Jodallyl über.“

Aus diesen Versuchen folgt, daß das Monobrompropylen nicht in Allylkohol übergeführt werden kann; die Frage nach der Identität des Monobrompropylens mit dem Allylbromür ist durch diese Versuche nicht entschieden worden.

Nach diesen, von der ursprünglichen Versuchsreihe sich etwas entfernenden und im Anhang an das einfach-gebromte Isopropylbromür mitgetheilten Versuchen kehre ich zu den Substitutionsproducten des Isopropylbromürs zurück.

Es ist bereits erwähnt worden, daß bei Einwirkung von Brom auf Isopropylbromür mit besonderer Leichtigkeit mehrfach-gebromte Substitutionsproducte entstehen. Auch habe ich bereits in einer kurzen Notiz *) mitgetheilt, durch Einwirkung von Brom auf Isopropylbromür eine Flüssigkeit erhalten zu haben, deren Zusammensetzung den angewandten Mengen beider ursprünglichen Substanzen nach durch die Formel $C_3H_5Br_3$ ausgedrückt schien (eine Brombestimmung ergab 83,5 pC. Brom, die Rechnung verlangt 85,4 pC. Brom), und welche Substanz bei Einwirkung auf Silberoxyd unter anderen Producten Glycerin lieferte.

Eine nähere Untersuchung hat zunächst festgestellt, daß man beim Erhitzen solcher Mengen von Brom und Isopropylbromür, wie sie die Darstellung eines zweifach-gebromten Productes erfordert, das gedachte Substitutionsproduct nicht rein erhält; sondern neben etwas unzersetztem Isopropylbromür ein Gemenge von einfach-, zweifach- und dreifach-gebromtem Substitutionsproduct.

Die nachfolgenden Versuche wurden mit einer Substanz angestellt, welche durch Einwirkung von 2 Moleculen Brom auf 1 Molecul Isopropylbromür bei Gegenwart von Wasser erhalten war. Die Einwirkung wurde in zugeschmolzenen Röhren vorgenommen und theils durch 6- bis 8stündiges Erwärmen auf 110° , theils durch kürzeres Erhitzen auf 150° bewerkstelligt. Das erhaltene Product wurde mit Wasser gewaschen und getrocknet. Es stellt eine farblose, oder schwach gelbliche, in Wasser untersinkende, etwas erstickend

*) Diese Annalen CXXXIII, 134.

riechende, bei höherer Temperatur an der Luft schwach rauchende Flüssigkeit dar, leicht löslich in Aether, Weingeist und Benzol und bei -40° noch nicht fest werdend. Die Analyse verschiedener Proben ergab nachfolgendes Resultat :

- I. Bei 110° dargestellt, gewaschen und getrocknet :
- 1) 0,7410 Grm. gaben 1,4200 AgBr.
 - 2) 1,2670 Grm. gaben 2,4280 AgBr.
- II. Bei 110° dargestellt und zur Entfernung von etwas C_3H_7Br längere Zeit im Wasserbad erwärmt :
- 1) 0,7660 Grm. gaben 0,4043 CO_2 und 0,1430 HO.
 - 2) 0,5185 Grm. gaben 1,0185 AgBr.
- III. Bei 150 bis 160° dargestellt und wie II behandelt :
- 0,3525 Grm. gaben 0,6965 AgBr.

berechnet			gefunden *)			
			I, 1)	I, 2)	II.	III.
C_3	36	12,81	—	—	14,39	—
H_5	5	1,78	—	—	2,07	—
Br_3	240	85,40	81,54	81,53	83,58	84,06
	281	100,00.				

Nach diesen Analysen war die Substanz kein reines zweifach-gebromtes Isopropylbromür. Die weitere Untersuchung ergab, daß, wenn man die Substanz zu destilliren versucht, man zunächst etwas Isopropylbromür erhält; dann steigt der Siedepunkt rasch auf 138° , zwischen 138 und 145° geht etwas Propylenbromid über; von 145° erhebt sich der Siedepunkt allmählig auf 160° , dann rascher auf 180° und bei dieser Temperatur fängt auch schon die Zersetzung der Flüssigkeit an; es entwickelt sich Bromwasserstoff und Brom und unter einer stärker eintretenden Verkohlung geht die Flüssigkeit allmählig zwischen 180 und 230° über.

Hat man Alles unter 180° Siedende abdestillirt, so be-

*) Das zu diesen Versuchen gebrauchte Brom war nicht ganz frei von Jod und Chlor.

steht der Destillationsrückstand aus zweifach- und dreifach-gebromtem Isopropylbromür.

Ueberläßt man diesen Destillationsrückstand, in flachen Gefäßen der Luft dargeboten, bei einer niederen Temperatur (-3° bis -5°) mehrere Wochen sich selbst, so verdunsten etwa 30 pC. desselben, und es krystallisirt dabei das „dreifach-gebromte Isopropylbromür“ so reichlich aus, daß das Ganze zu einem dicken Brei erstarrt. Man presst die ölige Mutterlauge, welche das noch unreine „zweifach-gebromte Isopropylbromür“ darstellt, zwischen Papier ab, zieht die vom Papiere aufgesaugte Flüssigkeit wieder mit Benzol aus, und verdunstet das Benzol, wobei eine schwach braun gefärbte, etwas erstickend riechende Flüssigkeit zurückbleibt.

Diese Flüssigkeit stellt das „zweifach-gebromte Isopropylbromür“, $C_3H_5Br_2$, dar. Es gelang mir bis jetzt nicht, die Substanz vollkommen zu reinigen. Nach oft wiederholter Destillation und Abscheidung der über 200° siedenden Theile erhält man sie als eine schwach gelbliche, in Wasser unter-sinkende, ölige Flüssigkeit, die zwischen 180 und 200° siedet. Die Analyse führte zu folgendem Resultate :

I. 0,3090 Grm. gaben 0,6220 AgBr.

II. 0,2505 Grm. gaben 0,5057 AgBr.

berechnet			gefunden	
			I.	II.
C_3	36	—	—	—
H_5	5	—	—	—
Br_2	240	85,40	85,63	85,86
281.				

Wird das zweifach-gebromte Isopropylbromür in mit Wasser verdünntem Weingeist gelöst und mit frisch gefälltem Silberoxyd im siedenden Wasserbade erwärmt, so bildet sich Bromsilber, etwas metallisches Silber, ein leicht lösliches Silbersalz, eine ölige, in Wasser unlösliche, über 150° siedende Flüssigkeit und Glycerin.

Nach Ausfällen des in der alkoholischen Lösung vorhandenen Silbers mit Schwefelwasserstoff und nach dem Verdunsten des Alkohols erhält man das Glycerin als schwach braun gefärbten Syrup. Die bis jetzt erhaltenen Mengen von Glycerin waren zu gering, um die Substanz vollkommen zu reinigen; doch läßt das Verhalten dieses Syrups gegen Jodphosphor und gegen saures schwefelsaures Kali kaum einen Zweifel, daß es Glycerin ist.

Derselbe glycerinhaltige, Jodallyl und Acrolein liefernde Syrup wird bei Einwirkung von Silberoxyd auf den oben erwähnten „Destillationsrückstand“ (zweifach- und dreifachgebromtes Isopropylbromür) erhalten, wenn auch nur in geringerer Menge. Die Menge des bei Einwirkung von Silberoxyd auf zweifach-gebromtes Isopropylbromür sich bildenden Glycerins ist verhältnißmäßig sehr gering; die nebenbei entstehenden Producte sind so schwer zu reinigen, daß es mir bis jetzt nicht gelang, ihre Natur zu ermitteln; ich mußte dies späteren Versuchen überlassen, die noch Manches zu vervollständigen haben.

Das bromreichste Product, welches bei Einwirkung von Brom auf Isopropylbromür entsteht, ist das dreifach-gebromte Isopropylbromür *). Diese Substanz krystallisirt unter den bereits erwähnten Bedingungen aus dem Destillationsrückstand des rohen mehrfach-gebromten Isopropylbromürs aus und wurde durch Umkrystallisiren aus Weingeist rein erhalten.

Das reine „dreifach-gebromte Isopropylbromür“, $\text{C}_3\text{H}_4\text{Br}_3$, stellt eine in weißen Nadeln krystallisirende Substanz dar.

*) Diese Substanz hielt ich anfangs für „Fünffach-Bromaceton“, mit welchem sie fast gleichen Bromgehalt besitzt. Auch die Schmelzpunkte beider Substanzen liegen sich ziemlich nahe. Die Bildung des „Fünffach-Bromacetons“ wäre bei vorhergehender Bildung von Isopropylalkohol durch Einwirkung des Isopropylbromürs auf Wasser denkbar.

Es besitzt namentlich im geschmolzenen Zustande einen scharfen beissenden Geruch; es löst sich leicht in Aether, Chloroform und Benzol, wenig in kaltem Weingeist, mehr in siedendem, und läßt sich demnach aus siedendem Weingeiste umkrystallisiren. Es schmilzt bei $+69^{\circ}$ zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten wieder erstarrt; ohne starke Zersetzung läßt es sich nicht destilliren. Es geht unter Entwicklung von Brom und Bromwasserstoffsäure bei eintretender Verkohlung zwischen 230 bis 240° über.

Die Analyse bietet Schwierigkeit, da beim Erhitzen der Substanz eine bromhaltige Kohle entsteht, die selbst nach dem Rothglühen beim Kochen mit Schwefelsäure noch Bromwasserstoff entwickelt.

I. 0,3205 Grm. gaben 0,6600 AgBr.

II. 0,7255 Grm. gaben 1,4880 AgBr.

b) 0,3950 Grm. gaben 0,8085 AgBr.

0,3645 Grm. gaben $0,1255 \text{ CO}_2$ und $0,0325 \text{ HO}$.

	berechnet		gefunden		
	I.	II.	I.	II.	b)
C_3	36	10,00	—	9,39	—
H_4	4	1,11	—	0,99	—
Br_4	320	88,88	87,41	87,26	87,09
	360	100,00.			

Das dreifach-gebromte Isopropylbromür wird von concentrirter Kalilauge unter heftiger Reaction, schwacher Bräunung und ohne Gasentwicklung vollkommen gelöst. In alkoholischer Lösung wird es von Silberoxyd sehr leicht unter Abscheidung von Silber und Bildung eines leicht reducirbaren Silbersalzes zersetzt. Bei Gegenwart von Eisessig zersetzt dieses Bromid essigsäures Silber ganz außerordentlich leicht, indem nur Bromsilber, kein metallisches Silber entsteht. 20 Grm. dreifach-gebromtes Isopropylbromür in Eisessig gelöst, mit 40 Grm. essigsäurem Silberoxyd versetzt, waren schon bei $\frac{1}{2}$ stündigem Erwärmen im Wasserbade vollkommen

zersetzt. Es gelang mir bei diesem Versuche nicht zu ermitteln, was eigentlich aus der ursprünglichen Substanz geworden; ein in Wasser unlöslicher ätherartiger Körper bildete sich nicht; der Ueberschuß des Eisessigs erschwerte das Auffinden der nun gebildeten Substanz.

Ich hoffe, das dreifach-gebromte Isopropylbromür, welches vielleicht identisch mit dem Bromide des kürzlich von Carius aufgefundenen Propyl-Phycits sein dürfte, unter anderen Bedingungen in reichlicherer Menge zu erhalten. Diese Substanz ist verschieden von allen bis jetzt bekannten Körpern, deren Zusammensetzung durch dieselbe Formel $C_3H_4Br_4$ ausgedrückt ist :

		spec. Gew.
Zweifach-gebromtes Propylenbromid *)	bei 226° siedende Flüssigkeit	2,26
Bromverbindung des zweifachbromwasserstoffsäuren Glycidäthers **)	bei 250-252° „ „	2,64
Vierfach-Bromallylen ***)	bei 225-230° „ „	2,94
Dreifach-gebromtes Isopropylbromür	feste, bei + 69° schmelzende Substanz	

Es ist gewiss auffallend, daß das dreifach-gebromte Isopropylbromür nicht identisch ist mit dem zweifach-gebromten Propylenbromid, da das einfach-gebromte Isopropylbromür doch nichts anderes als Propylenbromid ist. Es ist dieß ein auffallendes Beispiel, wie von einander verschiedene, aber gleich zusammengesetzte Substitutionsproducte desselben Körpers entstehen können, dadurch, daß in dem einen Falle von den zu ersetzenden Wasserstoffatomen eins nach dem

*) Cahours, Jahresber. für Chemie u. s. w. für 1850, 496.

**) Reboul, diese Annalen Supplementbd. I, 232.

***) Oppenheim, diese Annalen CXXXII, 126.

andern ersetzt wird, in dem anderen Falle aber alle auf einmal ersetzt werden.

Durch Einwirkung von Brom auf Isopropylbromür lassen sich demnach zwei Reihen von Substitutionsproducten gewinnen, deren Parallelglieder zwar gleiche Zusammensetzung, aber verschiedene Eigenschaften aufweisen.

Isopropylbromür

Erste Reihe :

1f.-gebromtes Isopropylbromür $\text{C}_3\text{H}_6 \cdot \text{Br}_2$

2f.-gebromtes Isopropylbromür $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}_2 \cdot \text{Br}$

3f.-gebromtes Isopropylbromür $\text{C}_3\text{H}_4\text{Br}_3 \cdot \text{Br}$

Zweite Reihe :

identisch mit

$\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}_2$ Propylenbromid

verschieden von

$\text{C}_3\text{H}_5\text{Br} \cdot \text{Br}_2$ 1f.-gebromtes Propylenbromid

verschieden von

$\text{C}_3\text{H}_4 \cdot \text{Br}_2 \cdot \text{Br}_2$ 2f.-gebromtes Propylenbromid.

Ja für die durch die Formel $\text{C}_3\text{H}_4\text{Br}_4$ ausgedrückte Substanz ergibt sich sogar, dafs man, von dem einen Isopropylbromür ausgehend, drei unter einander verschiedene, gleich zusammengesetzte Körper erhalten kann. Erstens : das „dreifach-gebromte Isopropylbromür“, und zwar durch directe Einwirkung von Brom auf Isopropylbromür. Zweitens : das „zweifach-gebromte Propylenbromid“, durch vorläufige Darstellung von Propylenbromid aus Isopropylbromür. Drittens : das „Vierfach-Bromallylen“, indem man zunächst Propylenbromid, aus diesem Monobrompropylen und Brompropylenbromid darstellt und letztere Substanz dann auf essigsaures Silber einwirken läfst, wobei man Allylenbromid erhält, welches sich dann mit Brom zu Vierfach-Bromallylen vereinigt.

Wir haben in dem Vorhergehenden gesehen, wie man, vom Aceton ausgehend, durch den Isopropylalkohol zum Propylenbromid, zum Monobrompropylen, zum Brompropylenbromid, zum Allylenbromid und schliesslich zum Allylen ge-

langen kann *). Wir haben so auf einem weiteren Wege dieselbe Substanz, das Allylen aus dem Aceton dargestellt, welches Borsche und Fittig **) auf kürzerem Wege, und noch früher Friedel ***) aus dem Aceton gewonnen haben.

Einer späteren Untersuchung bleibt es vorbehalten, den Weg vom Allylen wieder zurück zum Isopropylalkohol und zum Aceton aufzusuchen.

Sollte es einmal gelingen, das Allylen direct mit Jodwasserstoff zu verbinden und so Jodallyl zu erzeugen †) :

so wäre somit auch der Uebergang vom Monobrompropylen zum Allylalkohol und zum Glycerin gefunden.

Ich habe in dem Vorliegenden gezeigt, wie man vom Aceton ausgehend zum Propylglycol gelangen kann. Das Umgekehrte hiervon, die Ueberführung des Propylglycols in Aceton, ist durch die von Wurtz ††) ausgeführte Reduction des Propylglycols zu Isopropyljodür ermöglicht; man hat nur dieses Jodür in Alkohol umzuwandeln, um aus diesem bei Oxydation Aceton zu erhalten. Da der Propylglycol eine Substanz ist, die sich künstlich erzeugen läßt, so kann man somit auch Isopropylalkohol und Aceton künstlich darstellen.

Wir hätten, von der Kohle ausgehend, dieselbe nur nach und nach in folgende Substanzen umzuwandeln, um schließlich zum Aceton zu gelangen : Kohle, Kohlenoxyd, Ameisen-

*) Wie Sawitsch gezeigt hat, kann man vom Monobrompropylen direct, also mit Ueberspringung der hier angeführten Zwischenglieder, zum Allylen gelangen.

**) Diese Annalen CXXXIII, 111.

***) Wahrscheinlich unter gleichzeitiger Bildung von Isopropyljodür.

†) Compt. rend. LIX, 294.

††) Diese Annalen Supplementbd. I, 381.

säure, ameisensaurer Baryt, Propylen, Propylenbromid, Diacetylpropylglycol, Propylglycol, Isopropyljodür, Isopropylalkohol, Aceton.

In so fern ich aber gezeigt habe, daß man, vom Aceton ausgehend, mit Hülfe des Isopropylbromürs und seines Bromsubstitutionsproductes Glycerin erhalten kann, wäre also auch das Glycerin der Reihe derjenigen organischen Körper beizuzählen, welche man bis jetzt aus den Elementen darzustellen gelernt hat.

Ja die Synthese des Glycerins dürfte auf einem noch viel kürzeren Wege ausgeführt werden. Von dem künstlich darstellbaren Propylengase ausgehend läßt sich durch Vereinigung dieser Substanz mit Jodwasserstoffsäure direct Isopropyljodür gewinnen; dieses liefert aber beim Behandeln mit Chlor Trichlorhydrin und von diesem letzten Körper führt sicherlich ein kurzer Weg zum Glycerin.

Für die Gruppe von Alkoholen, welche drei Atome Kohlenstoff im Molecul enthalten, ist der Uebergang von dem einatomigen zum zweiatomigen und zum dreiatomigen Alkohol, zum Glycerin hin und von diesem wieder zurück zum Isopropylalkohol nunmehr aufgefunden.

Lemberg, October 1864 - Februar 1865; eingeschickt
am 24. Mai 1865.

Ein Vorlesungsversuch; von K. Kraut.

Man wickelt einen Platindraht von 0,5 Millimeter Dicke 15 bis 20 Mal um eine Bleifeder, so daß eine Spirale entsteht, mit deren einem Ende man einen langen Flaschenkork der Quere nach durchsticht und umwickelt. Diese Spirale