Über die Einwirkung von Wasser auf Dibromide und Dichloride der Olefine

von

W. Froebe und A. Hochstetter.

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrathes Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. Juli 1902.)

Über Aufforderung des Herrn Hofrathes Prof. Ad. Lieben unternahmen wir es, die Einwirkung von Wasser auf einige Dibromide und Dichloride der Olefine zu studieren.

Amylenbromid.

In das von Kahlbaum bezogene, sogenannte käufliche Amylen (aus Fuselöl und Zinkchlorid) wurde unter Kühlung auf -20° die berechnete Menge Brom langsam eintropfen gelassen, das Product mit Wasser unter Zusatz von etwas Ätzkali gewaschen, über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und im Vacuum fractioniert. Es resultierten:

Monobromid	Siedepunkt 34° bei 20 mm,
Dibromid	» 73° bei $17\frac{1}{2}$ mm,
Tribromid	» 120 bis 128° bei $17\frac{1}{2}$ mm.

Eine im Dibromid nach Carius vorgenommene Brombestimmung ergab:

0.38975 g Bromid lieferten 0.6336 g AgBr	69.17% Br,
berechnet für $C_5H_{10}Br_2$	69.54% Br.

Kochen mit Wasser.

50 g dieses Dibromides wurden mit der 35fachen Menge Wassers am Rückflusskühler bei gewöhnlichem Drucke

40 Stunden bis zur vollständigen Zersetzung gekocht. Aus der erhaltenen wässrigen Lösung wurde ein mit Wasserdämpfen flüchtiges Öl zunächst abdestilliert, über Chlorcalcium getrocknet und fractioniert. Es zeigte einen Siedepunkt von 92 bis 94° bei gewöhnlichem Drucke, gab eine feste Bisulfitverbindung, die Jodoformreaction und ein Oxim. Ammoniakalische Silberlösung reducierte es nicht. Der Körper war identisch mit dem von Niederist¹ auf demselben Wege erhaltenen, welchen später Nägeli² als Methylisopropylketon erkannte. Um nun zu untersuchen, ob sich nicht neben dem genannten Körper eventuell auch ein mehrwertiger Alkohol gebildet hat, wurde die zurückbleibende wässrige Lösung mit Bleioxyd neutralisiert, filtriert und im Vacuum concentrirt. Die restierende dickliche Flüssigkeit wurde in Alkohol aufgenommen, vom restlichen Bromblei filtriert. Nach Abdunsten des Alkohols blieben als Rückstand wenige Tropfen einer sirupdicken, nach Bärenzucker riechenden und schmeckenden Flüssigkeit, deren Menge jedoch zu eingehenderen Untersuchungen sich als zu gering erwies.

Da es nicht ausgeschlossen sein mochte, dass das entsprechende Dichlorid sich beim Kochen mit Wasser anders verhalten würde, beziehungsweise dieselben Reactionsproducte, aber in anderen Mengenverhältnissen liefern würde, stellten wir aus dem Amylen derselben Provenienz das analoge

Amylenchlorid

durch Einleiten von Chlor in auf -20° gekühltes Amylen dar. Das erhaltene Product wurde ebenso wie das bei der Bromierung erhaltene behandelt und erwies sich bei der fractionierten Destillation im Vacuum als ein Gemenge von Monochlorid in bedeutender Menge, Dichlorid Siedepunkt 45 bis 50° bei 15 *mm* (der Hauptmenge nach), ferner höheren Substitutionsproducten in kaum nennenswerter Menge. Eine Chlorbestimmung im Dichlorid nach Carius ergab:

¹ Annalen, 196, 360.

² Berl. Ber., 16, 2983.

0·3312 g Chlorid lieferten 0·6696 g AgCl 49·99% Cl,
 berechnet für $C_5H_{10}Cl_2$ 50·31% Cl.

Kochen mit Wasser.

32 g Dichlorid wurden mit der 35fachen Menge Wassers bis zur vollständigen Zersetzung 40 Stunden lang gekocht. Die erhaltene wässrige Lösung, wie bei dem Dibromid behandelt, ergab eine verhältnismäßig geringere Menge von Methylisopropylketon, dagegen nach der Concentration im Vacuum eine etwas größere Menge eines sirupösen Körpers, der bei 190 bis 200° bei gewöhnlichem Drucke überdestillierte.

Welches Glycol, beziehungsweise welches Gemenge von Glycolen wir vor uns hatten, konnten wir auch hier wegen der geringen Menge nicht entscheiden. Ausgeschlossen ist nur Trimethyläthylenglycol, da sich beim Kochen des Trimethyläthylenchlorids mit Wasser kein solches bildet.

Isopropyläthylenbromid.

Dasselbe wurde durch Eintropfen von Brom in das auf —20° gekühlte Isopropyläthylen dargestellt, welch letzteres wir nach den Angaben von Wischnegradsky¹ durch Verseifung des Jodamyls mit alkoholischem Kali und Behandeln des erhaltenen Gemisches von Isopropyläthylen und unsymmetrischem Methyläthyläthylen mit verdünnter Schwefelsäure bei 0° erhielten. Dasselbe siedete bei 21 bis 22° unter gewöhnlichem Drucke.

Aus 70 g dieses Amylens erhielten wir nach der Behandlung mit Brom:

20 g Monobromid, Siedepunkt 33 bis 34°	} bei 15 mm
170 g Dibromid, Siedepunkt 68½ bis 69°	
30 g höhere Substitutionsproducte.	

Die Reinheit des in Verwendung gekommenen Dibromids wurde durch eine Bestimmung seines Bromgehaltes nach Carius erwiesen.

¹ Annalen, 190, 353.

0·2495 g Bromid lieferten 0·4060 g AgBr 69·23% Br,
 berechnet für $C_5H_{10}Br_2$ 69·54% Br.

Kochen mit Wasser.

170 g mussten mit der 30fachen Menge Wassers 60 Stunden lang gekocht werden, ehe sich das Öl vollständig zersetzt hatte. Hierauf wurde zunächst das mit Wasser flüchtige Product abdestilliert, das Destillat durch wiederholte Destillation concentrirt und das Öl vom Wasser abgehoben. Über Chlorcalcium getrocknet, zeigte es einen Siedepunkt von 92 bis 94° bei gewöhnlichem Drucke, gab die Jodoform- und die Bisulfitreaction und reducierte ammoniakalische Silberlösung nicht.

4 g dieses Öles wurden der Oxydation mittels Chromsäuregemisch unterworfen, die gebildete Säure in vier Fractionen in Freiheit gesetzt und aus der ersten und letzten das Silbersalz bestimmt.

I. Fraction.

0·2955 g Silbersalz enthielten 0·1915 g Ag = 64·80% Ag.

IV. Fraction.

0·30225 g Silbersalz enthielten 0·1942 g Ag = 64·25% Ag,
 berechnet für $C_2H_3O_2Ag$ = 64·66% Ag.

Das Oxydationsproduct, Essigsäure, wie auch die Reactionen des Körpers weisen auf Methylisopropylketon, von dem wir jedoch nur 6 g erhalten hatten. Der übrige Theil des Kochkolbeninhaltes, mit dem auch die mit dem Keton übergegangene Wassermenge wieder vereinigt worden war, wurde mit Pottasche übersättigt und wiederholt mit Äther ausgeschüttelt. Aus der ätherischen Lösung, die über geschmolzener Pottasche getrocknet wurde, isolierten wir bei der fractionierten Destillation neben Spuren von unverändertem Bromid einen zähflüssigen Körper, der bei 110 bis 114° bei 15 mm destillierte und dessen Elementaranalyse folgende Zahlen ergab: 0·2690 g Substanz lieferten 0·278 g Wasser und 0·565 g CO_2 , das ist in 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_{12}O_2$
H	11·48	11·54
C	57·29	57·69

Aber auch an Glycol betrug die Ausbeute nur ungefähr 3 g, und wenn auch ein großer Theil des Ketons dadurch verloren gegangen war, dass sich die Gummipropfen während des langen Kochens mit Keton vollgesaugt hatten, so war der ganze Verlust damit noch lange nicht zu erklären. Offenbar war ein sehr flüchtiger Körper entwichen, an den wir nicht gedacht hatten. Die Antwort auf diese Frage lieferte uns die analoge Behandlung des Isopropyläthylenchlorids, bei welcher dieser Möglichkeit von vornherein Rechnung getragen wurde.

Isopropyläthylenchlorid.

Kondakow¹ führte die Chlorierung des Isopropyläthylens auch bei +16° unter nahezu ausschließlicher Bildung von $C_5H_{10}Cl_2$ durch. Wir konnten jedoch nur beobachten, dass bei Einwirkung von vorgekühltem Chlor auf das noch in bedeutendem Überschusse vorhandene Amylen selbst bei -16° sich doch eine Entwicklung von Salzsäure geltend machte, weshalb zur Vermeidung von Substitution noch stärker gekühlt wurde. Das schließlich erhaltene getrocknete und destillierte Chlorid erwies sich fast quantitativ als Isopropyläthylenchlorid vom Siedepunkte 142 bis 145°. Die Chlorbestimmung nach Carius ergab:

0·279 g Chlorid lieferten 0·5665 g AgCl 50·21 % Cl,
berechnet für $C_5H_{10}Cl_2$ 50·31 % Cl.

Kochen mit Wasser.

70 g dieses Chlorids wurden mit der 30fachen Wassermenge 100 Stunden gekocht. Diesmal legten wir am oberen Ende des Rückflusskühlers eine gekühlte, mit Brom gefüllte Vorlage vor. Nach 100stündigem Erhitzen war das Brom in der Vorlage fast ganz entfärbt und das Dichlorid theilweise

¹ J. B., 1889, 756.

wenigstens zersetzt. Der Versuch wurde unterbrochen und der Inhalt der Vorlage mit kalihältigem Wasser gewaschen, das abgeschiedene Öl in Äther aufgenommen, über Chlorcalcium getrocknet und nach Entfernung des Äthers im Vacuum destilliert. Es gieng bei 173 bis 180° und einem Drucke von 20 *mm* über. Der Bromgehalt des Körpers, nach Carius bestimmt, ergab:

0·50275 *g* lieferten 0·9780 *g* AgBr83·04% Br,
 berechnet für C₅H₈Br₄.....82·46% Br.

Erhalten wurden an diesem Tetrabromid 3 *g*. Dieses Resultat lässt wohl mit Recht schließen, dass der vorliegende Körper das von Bruylants¹ beschriebene, bei 275° unter normalem Drucke siedende Tetrabromid des Isopropylacetylen sei, welche Vermuthung dadurch unterstützt wird, das der aus dem Apparate gasförmig entweichende Körper die Eigenschaft zeigte, stark ammoniakalische Silberlösung unter Bildung eines feinblättrigen krystallinischen Niederschlages zu fällen, also ein Homologes des Acetylen war. Der Geruch dieses Körpers war dem des Leuchtgases ähnlich. Nach diesen Ergebnissen dürfte wohl auch der beim Kochen des Isopropyläthylenbromides entgangene, hier aber nachgewiesene Körper als Isopropylacetylen anzusprechen sein.

Aus dem Kochkolben selbst wurde zunächst das mit Wasserdämpfen flüchtige Öl übergetrieben, aus dem Destillate isoliert, während das Wasser des letzteren wieder in den Kolben zurückgegossen wurde. Das Öl selbst, ungefähr 60 *g*, erwies sich als unverändertes Dichlorid (Siedepunkt 140 bis 145°), welchem, nach dem Geruch zu schließen, Spuren von Methylisopropylketon beigemischt waren. Weiters extrahierten wir aus dem mit Pottasche übersättigten Kolbeninhalt mittels Äther eine dickliche Flüssigkeit, die bei 120 bis 130° bei 17 *mm* siedete. Zu einer verlässlichen Analyse waren leider auch hier nicht genügende Mengen vorhanden. Da aber bei dem analogen Bromide die Bildung von Methylisopropylketon und Glycol nachgewiesen werden konnte,

¹ Berl. Ber., 8, 407.

so scheint uns über die Natur obenerwähnter nicht analysierter Reaktionsprodukte kein Zweifel zu herrschen.

Bei dem Isopropyläthylenbromid, beziehungsweise -chlorid, hatten wir somit durch Kochen mit Wasser erhalten:

1. Aus 170 g Bromid nach 60 Stunden:

6 g Methylisopropylketon,
3 g Isopropyläthylenglycol,
 x g Isopropylacetylen(?),
Spuren unveränderten Bromids.

2. Aus 70 g Dichlorid nach 100 Stunden:

Spuren von Methylisopropylketon,
» » Isopropyläthylenglycol,
0.5 g Isopropylacetylen,
60 g unverändertes Dichlorid.

Aus dem Isopropylacetylen könnte nun das Keton entstanden sein, entweder auf dem Wege über ein Dichlorid oder durch directe Wasseranlagerung an das Isopropylacetylen.

Eine andere Möglichkeit der Entstehung dieser Körper wäre die, dass sich intermediär Monohalogenamylen bildet, aus dem einerseits mit Wasser Keton, anderseits durch Abspaltung eines Molecüls Salzsäure Isopropylacetylen entstehen könnte.

Die Bildung des wenigstens beim Kochen des Isopropyläthylenbromids mit Wasser sicher nachgewiesenen Isopropyläthylenglycols entspricht der Bildungsweise z. B. des Äthylen-glycols aus Äthylenbromid oder Trimethylenglycols aus Trimethylenbromid.

Trimethyläthylenbromid.

Diesen Körper stellten wir durch Eintropfen von Brom in das von Kahlbaum bezogene, auf -20° gekühlte, reine Trimethyläthylen vom Siedepunkte 36° dar. Wir erhielten neben ganz geringen Mengen niedriger und höher siedender Körper das bei 61 bis 64° (Druck 17 mm) siedende Dibromid, dessen Brombestimmung nach Carius folgendes Resultat ergab:

0.2545 g Dibromid lieferten 0.4144 g AgBr 69.29% Br,
berechnet für $C_5H_{10}Br_2$ 69.54% Br.

Kochen mit Wasser.

200 g dieses Dibromids wurden mit der 35fachen Menge Wassers 36 Stunden bis zur vollständigen Zersetzung des Dibromids gekocht. Das flüchtige, mit Wasserdämpfen übergehende Product wurde abdestilliert, über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und fractioniert. Es zeigte einen Siedepunkt von 92 bis 94°, gab eine Bisulfitverbindung, die Jodoformreaction und reducierte ammoniakalische Silberlösung nicht. Die Oxydation mit Chromsäuregemisch gab lediglich Essigsäure. Und zwar wurde die gebildete Säure in fünf Fractionen durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und aus der ersten und fünften das Silbersalz bestimmt.

I. Fraction.

0·2960 g Silbersalz enthielten 0·1905 g Ag = 64·35% Ag.

V. Fraction.

0·2055 g Silbersalz enthielten 0·1320 g Ag = 64·23% Ag.
Berechnet für essigsäures Silber = 64·66% Ag.

Trimethyläthylenchlorid.

In das auf -20° gekühlte Amylen leiteten wir einen schwachen, vorgekühlten Chlorstrom. Trotzdem konnte die Abspaltung von Salzsäure, also Substitution, nicht vermieden werden. Thatsächlich erhielten wir bei der fractionierten Destillation zunächst bei 85 bis 86° unter gewöhnlichem Drucke ein Gemisch von gesättigtem und ungesättigtem Monochlorid, dann im Vacuum bei 17 mm das von 33 bis 35° übergehende Dichlorid und schließlich das bei demselben Drucke von 71 bis 75° übergehende Trichlorid.

Eine Chlorbestimmung im Dichlorid nach Carius ergab:

1·9625 g Dichlorid lieferten 0·399 g AgCl 50·27% Cl,
berechnet für $C_5H_{10}Cl_2$ 50·31% Cl.

Kochen mit Wasser.

66 g dieses Dichlorids wurden mit der 35fachen Menge Wassers 40 Stunden bis zur vollständigen Zersetzung gekocht.

Das mit Wasserdämpfen flüchtige Product wurde abdestilliert, getrocknet und fractioniert. Es siedete bei gewöhnlichem Drucke bei 92 bis 94°, gab eine Bisulfitverbindung, die Jodoformreaction und reducierte die ammoniakalische Silberlösung nicht; es war klar, dass sich hier ebenso wie aus dem Dibromid Methylisopropylketon gebildet hatte.

Aus dem wässerigen Kolbeninhalte konnte mit Äther kein zweiter Körper extrahiert werden, ebenso war auch bei dem vorher behandelten entsprechenden Dibromid ein solcher nicht gefunden worden. Auch war in beiden Fällen die Ausbeute an Methylisopropylketon nahezu quantitativ.

Diese Resultate stimmen auch mit jenen überein, welche Eltekow,¹ der beim Kochen des Trimethyläthylbromids mit Wasser und Bleioxyd ausschließlich Methylisopropylketon nachwies und gleicherweise Niederist² und Nägeli,³ welche mit reinem Wasser kochten, erhielten.

Die Bildung von Valerianaldehyd⁴ konnten wir nicht constatieren. Aus dem Referate der Berliner Berichte über die Arbeit Michailenko's⁴ ist auch nicht zu entnehmen, in welcher Weise derselbe den zwischen 80 und 90° übergehenden Körper als Valerianaldehyd agnoscirte, speciell ob er bei der Oxydation etwa Valeriansäure constatierte.

Symmetrisches Methyläthyläthylbromid.

Dieses stellten wir dar durch Eintropfen von Brom in auf -17° gekühltes, symmetrisches Methyläthyläthyl, welches letzteres wir nach den Angaben von Wagner und Saytzev⁵ aus dem Jodid des Diäthylcarbinols durch Verseifen mit alkoholischem Kali darstellten.

70 g dieses Amylens (Siedepunkt 36° bei gewöhnlichem Drucke) lieferten nach der Bromierung 200 g Dibromid (Siedepunkt 74° bei 17 mm) neben geringen Mengen niedriger und

¹ Berl. Ber., 10, 240.

² Annalen, 196, 360.

³ Berl. Ber., 16, 2983.

⁴ Berl. Ber., 28, 258.

⁵ Annalen, 175, 373; 179, 302.

höher siedender Körper. Eine Brombestimmung im Dibromid nach Carius ergab:

0·30025 g Dibromid lieferten 0·8975 g AgBr 69·40% Br,
berechnet für $C_5H_{10}Br_2$ 69·54% Br.

Kochen mit Wasser.

190 g dieses Körpers waren nach 24stündigem Kochen mit der 35fachen Menge Wassers bereits zersetzt. In einer vorgelegten Bromvorlage blieb das Brom unverändert. Die Isolierung der entstandenen Körper geschah ebenso wie in den früheren Fällen.

Der mit Wasserdämpfen flüchtige Körper zeigte getrocknet und fractioniert den Siedepunkt 102 bis 103° bei gewöhnlichem Drucke. Bei der Analyse gaben 0·2896 g Substanz 0·3055 g H_2O und 0·742 g CO_2 , das ist in 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_{10}O$
H	11·72	11·65
C	69·95	69·75

Der Körper gab die Jodoformreaction, eine Bisulfitverbindung und reducierte ammoniakalische Silberlösung nicht. Dieser Körper war also entweder Methylpropylketon oder Diäthylketon; beide Körper können ja entstehen oder auch ein Gemenge von beiden. Durch fractionierte Destillation war die Frage nicht zu lösen, da die Siedepunkte zu nahe beisammen liegen, und zu weiterer Untersuchung reichte die Menge der Substanz nicht aus.

Der mit Äther aus der wässrigen Lösung extrahierte Körper zeigte getrocknet und fractioniert einen Siedepunkt von 96½ bis 97° bei 17 mm Druck und hatte Sirupconsistenz. Bei der Analyse gaben 0·1738 g Substanz 0·1818 g H_2O und 0·3665 g CO_2 , das ist in 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_{12}O_2$
H	11·62	11·54
C	57·51	57·69

Nach dem Siedepunkte und dem Ergebnisse der Analyse glauben wir den Körper als symmetrisches Methyläthyläthylenglycol ansprechen zu müssen.

Die Zersetzung dieses Dibromids gieng leicht und vollständig vor sich. Bedeutend größeren Widerstand setzte der Einwirkung des Wassers entgegen das

Symmetrische Methyläthyläthylenchlorid.

Wir stellten dasselbe dar durch Einleiten von Chlor in das auf -17° gekühlte Amylen. Die Addition gieng ungemein glatt ohne Entwicklung von Salzsäure. Dieser Körper, der bis jetzt noch nicht dargestellt wurde, zeigte — gewaschen, getrocknet und fractioniert — einen Siedepunkt von 50 bis 51° bei 20 *mm*. Die Chlorbestimmung nach Carius in diesem Körper ergab:

0·3253 g Dichlorid lieferten 0·6578 g AgCl 49·99% Cl,
berechnet für $C_5H_{10}Cl_2$ 50·31% Cl.

Kochen mit Wasser.

100 g dieses Dichlorids wurden mit der 35fachen Menge Wassers, in zwei Partien getheilt, gekocht. Nach ungefähr 250stündigem Kochen war erst eine minimale Menge zersetzt. Wir fügten daher zu der einen Hälfte die berechnete Menge Pottasche, und thatsächlich zersetzte sich nun diese Partie rascher. Aus letzterer konnten wir nach der vollständigen Zersetzung einen flüchtigeren Körper isolieren, welcher dieselben Reactionen und denselben Siedepunkt zeigte wie der analoge, bei der Zersetzung des Dibromids gewonnene. Bei der Analyse gaben 0·3028 g Substanz 0·3139 g H_2O und 0·771 g CO_2 , das ist in 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_{10}O$
H	11·52	11·65
C	69·44	69·75

Er war offenbar mit dem aus Bromid gewonnenen identisch. Desgleichen war auch das aus der wässerigen Lösung mit Äther extrahierte Glycol das gleiche wie das aus dem Bromid

gewonnene: Siedepunkt $97\frac{1}{2}$ bis 98° bei 15 mm und bei der Analyse gaben 0.2159 g Substanz 0.2244 g H_2O und 0.4658 g CO_2 , das ist 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_{12}O_2$
H	11.36	11.54
C	57.88	57.69

Mittlerweile hatte sich auch die andere Partie mit Wasser allein zur Hälfte zersetzt. Das unveränderte Öl wurde abgehoben und im übrigen wie oben verfahren. Auch hier resultierten zwei Körper, und zwar das Methylpropylketon, respective Diäthylketon vom Siedepunkte 102 bis 103° bei gewöhnlichem Druck, und dann das symmetrische Methyläthyläthylenglycol vom Siedepunkte $97\frac{1}{2}$ bis 98° bei 15 mm. Bei der Analyse des Ketons gaben 0.3136 g Substanz 0.3274 g H_2O und 0.8032 g CO_2 , das ist in 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_{10}O$
H	11.60	11.65
C	69.85	69.75

Bei der Analyse des Glycols gaben 0.2452 g Substanz 0.2533 g H_2O und 0.5164 g CO_2 , das ist in 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_{12}O_2$
H	11.48	11.54
C	57.44	57.69

Abgesehen von der verschiedenen Reactionsfähigkeit, welche das Bromid und das Chlorid gegen Wasser zeigen, war das Ergebnis des Versuches in beiden Fällen dasselbe. Gleichzeitig wurde durch den Versuch demonstriert, dass die Bindung der freiwerdenden Säure auf die Endproducte ohne Einfluss war.

Methyltetramethylenbromid.

Die Darstellung dieses Bromides erfolgte nach den Angaben von Colman und Perkin¹ durch Einleiten von Brom-

¹ Berl. Ber., 22, 2570.

wasserstoff in eine siedende Lösung von γ -Pentylenglycol in Wasser, welches Glycol nach Lipp¹ durch Reduction des Acetopropylalkohols (durch Verseifung mit verdünnter Salzsäure des aus Acetessigester, Natriumalkoholat und Äthylendibromid erhaltenen Bromäthylacetessigesters erhalten) mit Natriumamalgam hergestellt wurde. Aus 65 g γ -Pentylenglycol erhielten wir 133 g Dibromid vom Siedepunkte 99° bei 14 mm. Die Brombestimmung nach Carius ergab:

0·2349 g Bromid lieferten 0·3818 g AgBr 69·16% Br,
 berechnet für $C_5H_{10}Br_2$ 69·54% Br.

Kochen mit Wasser.

120 g dieses Bromids wurden mit der 35fachen Menge Wassers 30 Stunden gekocht. Nachdem alles Öl zersetzt war, wurde der mit Wasserdämpfen flüchtige Körper (18 g) abdestilliert, getrocknet und zeigte fractioniert den Siedepunkt 77½ bis 78° bei 740 mm, reducierte ammoniakalische Silberlösung nicht, gab auch keine Bisulfitverbindung. Beim Erhitzen mit Wasser im Rohre auf 200° veränderte er sich nicht, ebenso wenig mit Ammoniak unter denselben Bedingungen. Bei der Analyse lieferten 0·3103 g Substanz 0·3250 g H_2O und 0·7902 g CO_2 , das ist in 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_{10}O$
H	11·64	11·65
C	69·45	69·75

Da das γ -Pentylenoxyd, offenbar der hier vorliegende Körper, beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure von 60 bis 65% im Rohre auf 100° wieder das Dibromid liefert, so machten wir den Versuch, das noch nicht dargestellte Chlorid ebenso herzustellen. Wir erhitzen ein Volum γ -Pentylenoxyd mit dem doppelten Volum concentrirter Salzsäure vier Stunden im Rohre auf 60° und erhielten eine klare Schichte einer Flüssigkeit vom Siedepunkte 59 bis 61° bei 17 mm, deren Chlorgehalt nach Carius bestimmt wurde:

¹ Berl. Berl., 22, I, 1197.

0·4155 g Substanz lieferten 0·8383 g AgCl 49·88% Cl,
 berechnet für $C_5H_{10}Cl_2$ 50·31% Cl.

Aus dem wässrigen Inhalte des Kochkolbens wurden nach der früher beschriebenen Weise 10 g eines dickflüssigen Körpers vom Siedepunkte 115 bis 116° bei 14 mm isoliert. Bei der Analyse gaben 0·2715 g Substanz 0·2849 g H_2O und 0·5730 g CO_2 , das ist in 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_{12}O_2$
H	11·66	11·54
C	57·56	57·69

Siedepunkt, Analyse, sowie äußere Eigenschaften dieses Körpers weisen auf das γ -Pentylenglycol, dessen Entstehen auch wohl zu erwarten war.

Im geschlossenen Rohre mit verdünnter Schwefelsäure (ein Theil Glycol, drei Theile 60procentige Schwefelsäure) zwei Stunden auf 100° erhitzt, lieferte uns das so erhaltene Glycol seinerseits wieder das oben erwähnte γ -Pentylendioxyd vom Siedepunkte 77½° bis 80°.¹

Methyltetramethylenchlorid.

Diesen Körper, den wir bei der Identificierung des γ -Pentylendioxydes aus demselben erhalten haben, stellten wir nun aus 65 g γ -Pentylenglycol analog wie das Bromid dar und erhielten 48 g Dichlorid, welche im Vacuum constant bei 58 bis 60° und 15 mm übergiengen. Die Reinheit dieses Chlorids wurde durch die Bestimmung seines Chlorgehaltes nach Carius bestätigt:

0·3815 g Chlorid lieferten 0·7707 g AgCl 49·96% Cl,
 berechnet für $C_5H_{10}Cl_2$ 50·31% Cl.

Kochen mit Wasser.

Beim Kochen des Chlorides mit Wasser zerbrach der Kolben, so dass wir nur eine geringe Menge der Substanz der weiteren Einwirkung des Wassers aussetzen konnten. Nach

¹ Lipp, Berl. Ber., 22, 2571.

60stündigem Erhitzen mit der 30fachen Menge Wassers waren 10 g des Chlorides vollständig zersetzt, und die wässrige Lösung wurde in bekannter Weise behandelt. Wir erhielten 2 g eines mit Wasserdämpfen flüchtigen Körpers, welcher getrocknet und fractioniert einen Siedepunkt von 78 bis 80° bei gewöhnlichem Drucke zeigte.

Bei der Analyse gaben 0.1975 g Substanz 0.2069 g H₂O und 0.5020 g CO₂, das ist in 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₅ H ₁₀ O
H	11.63	11.65
C	69.32	69.75

Dieser Körper war demnach mit dem aus dem Methyltetramethylenbromid erhaltenen γ -Pentylendioxyd identisch.

Durch Extraction des mit Pottasche gesättigten, wässrigen Rückstandes im Kolben mit Äther erhielten wir nur ganz geringe Mengen eines sirupösen Körpers, dessen Geruch und Geschmack auf γ -Pentylenglycol schließen ließen.

Aus den bei dem obigen Versuche sich ergebenden Resultaten ist zu schließen, dass sich bei jenen Dihalogenverbindungen der Olefine, welche das Halogenatom nicht in benachbarter Stellung, sondern in γ -, δ - u. s. w. Stellung gebunden enthalten, ähnliche Reactionsproducte nach der Einwirkung des Wassers ergeben dürften. Wir unterwarfen daher ein verhältnismäßig leicht zugängliches Homologes dieser Reihe, das δ -Hexylenbromid, der Einwirkung des Wassers und fanden auch diese Vermuthung bestätigt.

δ -Hexylenbromid.

Dieser Körper wurde dargestellt nach den Angaben von Lipp¹ durch Einleiten von Bromwasserstoff in eine heiße, wässrige Lösung von δ -Hexylenglycol, welches letzteres nach demselben Autor durch Reduction des Acetobutylalkohols (aus Natriumacetessigester und Trimethylenbromid und Verseifen des entstandenen Brompropylacetessigesters mit verdünnter

¹ Berl. Ber., 18, 3280.

Salzsäure) mit Natriumamalgam gewonnen wurde. 75 g des δ -Hexylenglycols lieferten 140 g δ -Hexylenbromid, welches gewaschen, getrocknet und fractioniert bei 115 bis 116° und 20 mm Druck siedete. Die Bromgehaltsbestimmung nach Carius ergab:

0.4635 g Bromid lieferten 0.7110 g AgBr 65.27% Br,
 berechnet für $C_6H_{12}Br_2$ 65.55% Br.

Kochen mit Wasser.

Je 70 g dieses Bromides wurden mit der 35fachen Menge Wassers gekocht, der einen Partie jedoch die zur Bindung der frei werdenden Säure berechnete Menge Pottasche zugesetzt. Nach 30 Stunden war der Versuch beendet.

Beim Kochen mit reinem Wasser erhielten wir als flüchtigeren Körper 12 g δ -Hexylenoxyd vom Siedepunkt 102 bis 104° bei normalem Druck, dessen Identität durch die Elementaranalyse und die Darstellung des Chlorhydrins nachgewiesen wurde. Bei der Analyse gaben 0.2848 g Substanz 0.3150 g H_2O und 0.7482 g CO_2 , das ist in 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{12}O$
H	12.21	12.03
C	71.65	71.98

Mit Salzsäure vom spec. Gew. 1.1 im Rohre auf 100° erhitzt, bildete sich das entsprechende Chlorhydrin, dessen Chlorbestimmung nach Carius folgendes Resultat ergab:

0.3143 g Chlorhydrin lieferten 0.3247 g AgCl 25.54% Cl,
 berechnet für $C_6H_{12}ClO$ 25.97% Cl.

Aus dem wässerigen Rückstande, welcher nach dem Abdestillieren des Oxydes verblieben war, wurden nach Übersättigung mit Pottasche und Ausschütteln mit Äther ungefähr 9 g eines Körpers isoliert, welcher bei 140 bis 141° bei 17 mm Druck siedete. Bei der Analyse gaben 0.1453 g Substanz 0.1552 g H_2O und 0.3742 g CO_2 , das ist in 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{14}O_2$
H	11·87	11·88
C	60·24	60·99

Als dieser Körper mit Schwefelsäure (60%) im Rohre auf 80° erhitzt wurde, lieferte er das oben erwähnte δ -Hexylenoxyd. Er erwies sich demnach als δ -Hexylenglycol. Die zweite Partie, welche mit Wasser unter Zusatz der berechneten Menge Pottasche gekocht wurde, lieferte dieselben Resultate. Wir erhielten einerseits Oxyd von bekannten Eigenschaften, von dem bei der Analyse 0·3315 g 0·3593 g H_2O und 0·8787 g CO_2 gaben, das ist in 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{12}O$
H	11·68	12·03
C	72·29	71·98

andererseits wieder Glycol. Bei der Analyse gaben 0·1842 g desselben 0·1946 g H_2O und 0·4097 g CO_2 , das ist in 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{14}O_2$
H	11·73	11·88
C	60·66	60·99

Zum Schlusse geben wir eine Übersicht über die in Reaction getretenen und aus denselben resultierenden Körper. Es entstanden aus:

I. Amylenbromid (Chlorid):

(Dargestellt aus dem käuflichen Amylen aus Fuselöl und $ZnCl_2$) Methylisopropylketon und Spuren eines bei 190 bis 200° siedenden Glycols.

II. Isopropyläthylbromid (Chlorid):

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ \diagup \\ CH_3 \end{array} > CH-CHX-CH_2X$$
 Methylisopropylketon, Isopropyläthylenglycol, Isopropylacetylen.

III. Trimethyläthylenbromid (Chlorid):

IV. Symmetrisches Methyläthyläthylenbromid (Chlorid):

$\text{CH}_3 - \text{CHX} - \text{CHX} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ beim Kochen mit Wasser allein, als auch bei Zusatz von Pottasche:

Methylpropylketon (Diäthylketon), symmetrisches Methyläthyläthylenglycol.

V. Methyltetramethylenbromid (Chlorid):

$\text{CH}_3 - \text{CHX} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{X}$, γ -Pentylendioxyd, γ -Pentylenglycol.

VI. δ -Hexylenbromid:

$\text{CH}_3 - \text{CHX} - (\text{CH}_2)_3 - \text{CH}_2\text{X}$, δ -Hexylenedioxyd, δ -Hexylenglycol.

Der Unterschied im Verhalten der Bromide gegenüber dem der Chloride bestand lediglich in der ungleich langsameren Zersetzlichkeit der letzteren.