XIV.

Ueber die directe Verbindung der Wasserstoffsäuren mit den Kohlenwasserstoffen der Alkohole.

Von

Berthelot.

(Compt. rend. 1857. t. XLIV. (No. 26.) p. 1350.)

1) In einer frühern Abhandlung (dies. Journ. Bd. LXV, pag. 274) habe ich gezeigt, dass das ölbildende Gas die Elemente von Wasser aufnehmen kann und sich dadurch Alkohol bildet: $C_4H_4 + 2HO = C_4H_6O_2$. Das Propylen kann dieselbe Umwandlung erleiden und bildet dann Propylalkohol, $C_6H_8O_2$ (a. a. O. p. 277). Bei Ausdehnung derartiger Versuche auf andere den Alkoholen entsprechende Kohlenwasserstoffe habe ich die früher angewendete Schwefelsäure durch Wasserstoffsäuren ersetzt und bin zu den schönsten Resultaten gelangt. Die Umbildung des ölbildenden Gases in Alkohol oder des Propylens in Propylalkohol gelang allein vollständig bei Anwendung von Schwefelsäure, dagegen konnte ich diese Säure nicht anwenden bei Kohlenwasserstoffen von höherem Aequivalente, da auf diese die Schwefelsäure zu energisch reagirt, sie verkohlt dieselben entweder, oder sie bildet sie in isomere Körper um. Das Caprylen, $C_{16}H_{16}$, z. B. giebt mit concentrirter Schwefelsäure gemischt unter grosser Wärmeentwicklung eine homogene Flüssigkeit, aus der sich aber bald ein modificirter Kohlenwasserstoff auf der Oberfläche abscheidet, während die Säure dann nur noch Spuren von organischer Substanz gelöst enthält. Diese Erscheinungen erinnern an die Wirkung der Schwefelsäure auf das Terpenhinöl.

Ich versuchte nun, ob die Umbildung der Kohlenwasserstoffe in Aether und in Alkohole nicht nach einer noch allgemeineren Methode durch Vermittlung der Wasserstoffsäuren gelingen würde.

2) Schon früher (dies. Journ. LXV, p. 279) hatte ich beobachtet, dass das Propylen, während 70 Stunden mit einer wässrigen Lösung von Chlorwasserstoffgas auf 100° erwärmt, davon vollkommen absorbiert und endlich in Chlorwasserstoffpropyläther umgewandelt wird. Dieser Körper entsteht durch Vereinigung gleicher Volumina von Propylen und von Chlorwasserstoffgas:

Die Verbindung entsteht auch bei gewöhnlicher Temperatur, aber nach viel längerer Zeit, ihre Bildung wird nicht beschleunigt durch längeres Schütteln.

Unter denselben Umständen gelang es mir, durch Verbindung der Bromwasserstoff- oder Jodwasserstoffsäure mit Propylen den Bromwasserstoffpropyläther und Jodwasserstoffpropyläther darzustellen.

Diese Versuche lassen sich ausführen, indem man in einem zugeschmolzenen Ballon die gasförmigen Kohlenwasserstoffe mit in der Kälte gesättigter wässriger Lösung der Wasserstoffsäure auf 100° erhitzt und letztere hiebei in grossem Ueberschuss anwendet. Man reinigt die Aether durch Destillation, nachdem man sie mit Kalilauge behandelt hat.

3) Diese Resultate können auch verallgemeinert werden. So vereinigt sich das Amylen, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}$, mit der Chlorwasserstoff- und Bromwasserstoffsäure unter denselben Umständen, obwohl langsamer und nicht so vollständig, und giebt die folgenden Verbindungen:

4) Das Caprylen, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}$, zeigt dieselben Reactionen, jedoch gelingt ein Verbinden selbst während 100stündigem Contact bei 100° nur unvollständig. Die entstanden Aether werden durch Destillation gereinigt und man erhält den Chlorwasserstoffcapryläther, $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{Cl}$, und den Bromwasserstoffcapryläther, $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{Br}$.

Bringt man Caprylen mit Chlorwasserstoffgas bei gewöhnlicher Temperatur in Contact, so wird letzteres augenblicklich in 7—8fachen Volumen absorbiert, hierauf nimmt die Absorption allmählich ab, ohne durch Schütteln be-

schleunigt zu werden. Nach 2 Stunden waren 20 Vol. absorbirt worden, nach 5 Tagen bis 12 Vol., nach 11 Tagen 13 Vol., nach 17 Tagen 14 Vol., nach 23 Tagen 15 Vol. etc.

5) Das Aethalen, $C_{32}H_{32}$, verhält sich bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 100° ähnlich. Bei 100° hat sich im Verlauf von 100 Stunden die Hälfte des Carbürs mit der Brom- oder Chlorwasserstoffsäure zu einer neutralen Verbindung verbunden. Die entstandenen Aether konnten nicht vom überschüssigen Carbür getrennt werden, weil sie sich bei der Destillation zersetzten.

6) Das ölbildende Gas, C_4H_4 , endlich wird bei 100° während 100 Stunden von einer in der Kälte gesättigten wässrigen Lösung von Bromwasserstoffsäure vollständig absorbirt. Es bildet sich eine neutrale Flüssigkeit, welche ähnlich oder identisch mit dem Bromwasserstoffäther ist. Die Chlorwasserstoffsäure gab unter denselben Umständen nur Spuren einer gechlorten und neutralen Verbindung.

Es können sich also die verschiedenen Kohlenwasserstoffe, welche gleiche Aequivalente Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten und den Alkoholen entsprechen, mit ihren gleichen Volumen Wasserstoffsäure verbinden und Chlorwasserstoff- oder Bromwasserstoffäther bilden. Hierin zeigt sich eine neue Annäherung zwischen den Aethern und den Ammoniaksalzen.

Man weiss andererseits, dass die Bromwasserstoffäther, bei ihrer Zersetzung durch Silbersalze, zusammengesetzte Aether und folglich Alkohole liefern. Durch die beschriebene Methode kann man daher im Allgemeinen die Kohlenwasserstoffe in ihre entsprechenden Aether und Alkohole umbilden.