Ueber eine Methode zur Bestimmung der Constitution von gesättigten und ungesättigten Halogenderivaten, resp. Kohlenwasserstoffen;

von

Mejer Wildermann.

Während die Halogenderivate des Methans, Aethans, Propan's zahlreich dargestellt und ihrer Constitution nach bestimmt worden sind, ist dies bei den höheren Kohlenwasserstoffen, schon von den Butanen an, nicht mehr der Fall; hier sind nur noch die Halogenderivate mit ein und zwei Atomen Halogen ihrer Constitution nach bestimmt worden, die mit höherem Halogengehalt, sind nur ihrer empirischen Zusammensetzung, nicht ihrer Constitution nach, bekannt. Noch mehr ist dies der Fall mit den ungesättigten Verbindungen: die ungesättigten Kohlenwasserstoffe, resp. ungesättigten Halogenderivate mit einer Doppelbindung, oder mit einer dreifachen Bindung sind ihrer Constitution nach ermittelt worden, dagegen ist die Constitution von ungesättigten Kohlenwasserstoffen, resp. ungesättigten Halogenderivaten mit mehreren doppelten (schon von zwei an) oder dreifachen Bindungen nur in seltenen Fällen ermittelt worden. Der Grund davon liegt bekanntlich darin, dass die wichtigsten uns zur Verfügung stehenden Methoden zur Constitutionsbestimmung, wie die Oxydation von ungesättigten Kohlenwasserstoffen, resp. von ungesättigten Halogenderivaten, sowie die Einführung von Hydroxyl-Carboxylgruppen an Stelle der Halogene u. s. w. nicht ausreichen, um die Constitution solcher Verbindungen zu bestimmen. Bei der grossen Wichtigkeit, welche die Kenntniss der Constitution in der organischen Chemie für uns hat, scheint es mir von Interesse zu sein, eine Methode der Constitutionsbestimmung anzugeben, welche dort noch gute Dienste leisten kann, wo die anderen, wichtigsten uns zur Verfügung stehenden Methoden der Constitutionsbestimmung schon versagen, und mittelst welcher man auch die Constitution von ungesättigten Verbindungen mit mehreren doppelten und dreifachen Bindungen, sowie die Constitution von Halogenderivaten mit höherem Halogengehalt bestimmen kann.

Die Grundlage der vorliegenden Methode bildet ein längst bekanntes mathematisches Princip; sie besteht darin, dass man die Zahl der für die Constitution der betreffenden gesättigten oder ungesättigten Verbindung theoretisch möglichen Combinationen bis auf eine theoretisch einzig mögliche zu reduciren sucht; die vorliegende Methode selbst besteht darin, dass sie diese Reduction der Combinationen durch successive Anlagerung von Brom bis zur Sättigung und Maximalabspaltung von Bromwasserstoff direct und indirect durchführt.

Die systematische Reduction der theoretisch - möglichen Combinationen gelingt auf folgende Weise:¹

Haben wir z. B. die Constitution eines gesättigten oder ungesättigten Halogenderivates, resp. Kohlenwasserstoffs zu bestimmen, welches aus einer ungesättigten Verbindung durch Anlagerung von ein, zwei, drei u. s. w. Molekülen Brom oder aus einer gesättigten Verbindung durch Abspaltung von ein, zwei, drei u. s. w. Molekülen Bromwasserstoff entstanden ist, so berechnen wir zuerst, welche Combinationen für die Constitution der betreffenden Verbindung möglich sind. Angenommen, wir untersuchen die ungesättigte Verbindung, die durch Abspaltung von drei Mol. Bromwasserstoff aus einer Verbindung von bestimmter Constitution entstanden ist, und die theoretischen Combinationen für die betreffende Verbindung seien *A, B, C, D, E, F, G*. Zuerst suchen wir auf Grund der uns zur Zeit zu Gebote stehenden physikalischen und chemischen Hilfsmittel die Zahl der Combinationen direct zu reduciren. Unterscheiden sich z. B. die Combinationen *A, B, C, D* von den Combinationen *E, F, G* durch die Art der Bindungen, d. h. enthalten z. B. die ersteren drei doppelte Bindungen, die letzteren eine doppelte und eine dreifache, so können wir die Combinationen *A, B, C, D* von den Combinationen *E, F, G* auf Grund der Verbrennungswärme mit Sicherheit unterscheiden, wenn unsere Verbindung (eine offene Kette) ein ungesättigter Kohlenwasserstoff oder ein ungesättigtes Halogenderivat mit niederem Halogengehalt, mit ein oder zwei Halogenen, ist.¹)

¹) Vergl. Thomsen, Therm. Unters. 4; die Kritik von Brühl, dies. Journ. [2] 35, 182—185; die Antwort Thomsen's, Z. phys. Ch. 1, Heft 7,

Ergiebt sich, dass die noch theoretisch möglichen Combinationen *E*, *F*, *G* sind, und unterscheidet sich *E* von *F*, *G* dadurch, dass das erstere ammoniakalisches Kupferchlorür fällt, die anderen nicht, so untersuchen wir unsere ungesättigte Verbindung auf ihr Verhalten gegen ammoniakalisches Kupferchlorür u. s. w.

Kann man die noch als theoretisch möglich übrig gebliebenen Combinationen *A*, *B*, *C*, *D* oder *F*, *G* auf Grund der uns zu Gebote stehenden chemischen und physikalischen Hilfsmittel nicht mehr direct reduciren, so setzt man die weitere Ausschliessung von Combinationen indirect fort. Der Möglichkeit, durch eine indirecte Untersuchung die Zahl der Combinationen weiter zu reduciren, ist es zu verdanken, dass vorliegende Methode anwendbar wird. Diese indirecte Untersuchung besteht darin, dass man die betreffende ungesättigte Verbindung in seinem Halogenadditionsprodukte oder in dem aus dem Halogenadditionsprodukte entstandenen neuen ungesättigten Halogenderivat, resp. ungesättigten Kohlenwasserstoff weiter untersucht.

Angenommen, es sind noch die Combinationen *A*, *B*, *C*, *D* (mit drei doppelten Bindungen) als theoretisch möglich übriggeblieben, derart, dass wir sie direct nicht weiter reduciren können. Wir addiren dann an die betreffende Verbindung Brom bis zu voller Sättigung und bewirken das Maximum der Bromwasserstoffabspaltungen. Da die theoretischen *A*, *B*, *C*, *D* der Constitution nach verschieden sind, so kann es sehr gut vorkommen, dass sie Halogenadditionsprodukte geben werden, welche der Constitution nach auch verschieden sind und nicht dieselbe Zahl von Mol. Bromwasserstoff abspalten können; und aus der Zahl der Bromwasserstoffatome, die unser Halogenderivat in der Wirklichkeit abspalten kann, lässt sich daher oft der Rückschluss ziehen, welche dieser theoretischen Halogenadditionsprodukte unserem Halogenderivat noch zukommen können. Haben wir auf diese Weise eine Reihe von Combinationen aus der

Zahlder für das Halogenadditionsprodukt theoretisch-möglichen Combinationen ausgeschlossen, so ist dadurch gleichzeitig indirect eine Reihe von Combinationen aus der Zahl der theoretischen Combinationen, welche unserem ungesättigten Halogenderivat, aus welchem das Halogenadditionsprodukt entstanden ist, zukommen können, auch ausgeschlossen. Können dagegen die theoretischen Halogenadditionsprodukte dieselbe Zahl von Mol. Bromwasserstoff abspalten, so müssen doch, mit wenigen Ausnahmen, die aus verschiedenen constituirten theoretischen A , B , C , D nach Anlagerung von Brom bis zur Sättigung und Maximalabspaltung von Bromwasserstoff entstandenen neuen ungesättigten Verbindungen theoretisch der Constitution nach auch verschieden sein. Zuerst berechnen wir die Combinationen, die aus jedem der Combinationen A , B , C , D nach Anlagerung von Brom und Abspaltung von Bromwasserstoff entstehen können. Angenommen, aus A können theoretisch a' , a'' , a''' , aus Bb' , aus Cc' , c'' , c''' , aus Dd' und d'' entstehen. Wir suchen jetzt auf Grund der uns zur Verfügung stehenden chemischen und physikalischen Hilfsmittel die Combinationen a' , a'' , a''' , b' , c' , c'' , c''' , d' , d'' auf ein Minimum direct zu reduciren. Die nach dieser Reduction für die neue ungesättigte Verbindung noch als theoretisch möglich übrig gebliebenen Combinationen dürfen aber nicht aus allen Combinationen A , B , C , D entstanden sein. Angenommen, dass die directe Untersuchung der neuen ungesättigten Verbindung gezeigt hat, dass für diese letztere nur noch die Combinationen a' , a'' , c' , c'' , d' , d'' theoretisch möglich sind, so wird dadurch aus den theoretisch-möglichen Combinationen A , B , C , D für die erste ungesättigte Verbindung indirect die theoretische Combination B ausgeschlossen. Die directe Reduction der Combinationen für die neue ungesättigte Verbindung hat uns somit ermöglicht, indirect die Zahl der theoretischen Combinationen für die erste ungesättigte Verbindung weiter zu reduciren. Ebenso, wie wir die Combinationen A , B , C , D indirect durch Anlagerung von Brom und Abspaltung von Bromwasserstoff auf A , C , D reducirt haben, werden wir weiter die Combinationen a' , a''' , c' , c'' , d' , d'' durch eine neue Anlagerung von Brom und Abspaltung

von Bromwasserstoff auf a' , d' , d'' reduciren können; das bedeutet aber in zweiter Linie indirect die Combinationen A , C , D auf A und D zu reduciren. Auf diese Weise können wir, ausgehend von einem und demselben Körper, durch successive Anlagerung von Brom bis zur Sättigung und Maximalabspaltung von Bromwasserstoff die Zahl der für die betreffende ungesättigte Verbindung theoretisch möglichen Combinationen bis auf ein Minimum reduciren.

Wir erhalten auf diese Weise, ausgehend von einem bestimmten Körper, eine Reihe von gesättigten und ungesättigten Verbindungen, welche sich successiv aus einander durch Anlagerung von Brom bis zur Sättigung und Maximalabspaltung von Bromwasserstoff gebildet haben. Aus dem innigen Zusammenhange, in welchem sich diese Verbindungen befinden, folgt, dass wir nicht nur die gesuchte Constitution der ersten Verbindung, von welcher wir ausgingen, bestimmen werden, sondern gleichzeitig auch die Constitution der meisten anderen Glieder dieser Reihe bei dieser Constitutionsbestimmung des ersten Gliedes erkennen werden.

Es kann aber vorkommen, dass während der successiven Anlagerung von Brom und Abspaltung von Bromwasserstoff Umlagerungen, Zersetzungen oder andere Hindernisse entstanden sind, so dass es nothwendig oder wünschenswerth wäre, die Reduction der Combinationen durch die successive Untersuchung eines Körpers nur bis zu einem gewissen Stadium durchzuführen, die weitere Reduction der Combinationen aber auf irgend eine andere Art fortzusetzen. Eine solche zweite Art Reduction der Combinationen ist in der That auch möglich.

Angenommen, aus irgend welchen Gründen könnten wir die Combinationen A , B , C , D , E , F , G nur bis auf A und C reduciren. Die theoretischen Combinationen A und C , welche ($X-3\text{BrH}$) sind, unterschieden sich aber dadurch, dass die Stellung der einen, zwei oder sogar aller drei doppelten (resp. dreifachen) Bindungen in ihnen eine verschiedene ist. Angenommen, die theoretische Combination A enthielte die Doppelbindungen in α -, γ -, δ -Stellung, die theoretische Combination C dagegen in β -, δ -, ε -Stellung, so kann ($X-1\text{BrH}$), wenn unser Körper ($X-3\text{BrH}$) A ist, die Doppelbindung nur in einer der

Stellungen α , γ , δ enthalten; und $(X-1\text{BrH})$ kann die Doppelbindung nur in einer der Stellungen β , δ , ϵ enthalten, wenn $(X-3\text{BrH})$ C ist. Ergiebt sich nun in der Wirklichkeit, dass in $(X-1\text{BrH})$ die Doppelbindung in der α - oder γ -Stellung sich befindet, so kann die Constitution des $(X-3\text{BrH})$ nur A und nicht C sein; ergiebt sich, dass im $(X-1\text{BrH})$ die Doppelbindung in der β - oder γ -Stellung sich befindet, so kann $(X-3\text{BrH})$ nur C und nicht A sein; dagegen wird $(X-3\text{BrH})$ immer noch A und C sein können, wenn $(X-1\text{BrH})$ die Doppelbindung in δ -Stellung enthalten wird. In diesem letzten ungünstigen Falle werden wir weiter noch $(X-2\text{BrH})$ untersuchen, um die Constitution des $(X-3\text{BrH})$ näher zu bestimmen. $(X-2\text{BrH})$ kann α und γ , α und δ , γ und δ sein, wenn $(X-3\text{BrH})$ A ist, und β und δ , δ und ϵ sein, wenn $(X-3\text{BrH})$ D ist. Unter allen Umständen müssen die Combinationen A und B für $(X-3\text{BrH})$ auf A oder B reducirt werden, wenn wir einmal die Constitution des $(X-2\text{BrH})$ kennen werden. Aber angenommen, aus irgend welchen Gründen gelang es uns nicht, die Constitution des $(X-2\text{BrH})$, $(X-1\text{BrH})$ zu erkennen, dann kann es gelingen, beim nächst höher liegenden ungesättigten Gliede der Reihe, $(Y-a\text{BrH})$ auf Grund der Erkennung der Constitution von $(Y-1\text{BrH})$, $(Y-2\text{BrH})$ u. s. w. seine Combinationen [d. h. des $(Y-a\text{BrH})$] weiter zu reduciren; das wird aber bedeuten, die Combinationen von $(Y-a\text{BrH})$ nach der zweiten Art der Reduction direct zu reduciren und die Combinationen von $(X-3\text{BrH})$ gleichzeitig indirect zu reduciren. Gelingt diese Art Reduction der Combinationen beim nächst höher liegenden ungesättigten Gliede der Reihe nicht, so kann es beim zweitnächst höher liegendem Gliede der Reihe gelingen; dadurch werden die Combinationen von $(Y-a\text{BrH})$ indirect reducirt, und die Combinationen von $(X-3\text{BrH})$ in zweiter Linie indirect reducirt werden.

Es ist daher klar: 1. Wir werden bei der Benutzung der ersten und zweiten Art von Reduction der Combinationen zu der gesuchten, theoretisch einzig allein möglichen Constitutionsformel für den betreffenden Körper gelangen. 2. Durch die Möglichkeit, diese Reduction auch nach der zweiten Art zu vollenden, sind wir in Stand gesetzt, die Reduction der Combinationen nach der ersten und zweiten Art so zu leiten,

dass die von einem gewissen Stadium der successiven Untersuchung desselben Körpers an entstandenen technischen Hindernisse, Umlagerung, Zersetzungen uns doch nicht hindern werden, die gesuchte Constitutionsformel zu finden. 3. Wir können auf mehreren verschiedenen Wegen zu derselben Constitutionsformel für den betreffenden Körper gelangen, und auf diese Weise die erzielten Resultate controlliren; stimmen die nach zwei verschiedenen Wegen erzielten Resultate nicht überein, so sind entweder Umlagerungen vorgekommen oder irgendwo ist bei der Reduction der Combinationen oder bei der technischen Ausführung der Arbeit ein Fehler begangen worden. Vorliegende Methode, im Unterschiede zu den anderen bisherigen, enthält in sich selbst genügende Mittel, um die nach ihr erzielten Resultate zu controlliren und somit die Constitution von Körpern mit absoluter Sicherheit zu bestimmen.

Die hier besprochene Methode: Reduction der theoretischen Combinationen bis auf eine einzig theoretisch-mögliche wird vor der Hand hauptsächlich zur Bestimmung der Constitution von gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen, resp. Halogenderivaten der Fettreihe benutzt werden können. Es ist aber, vielleicht, die Zeit nicht ferne, wo wir sie auch zur Bestimmung der Constitution von gesättigten und ungesättigten Halogenderivaten anderer Körperklassen, wie z. B. der Fettsäuren, zu benutzen im Stande sein werden, d. h. dass wir sie überall benutzen werden, wo die gesättigten und ungesättigten Halogenderivate der anderen Körperklassen analog, wie bei den Kohlenwasserstoffen der Fettreihe, erhalten werden.

Durch die Berechnung einer Reihe von Beispielen, welche beliebig aus den normalen und Isoverbindungen genommen wurden, werde ich zeigen, dass vorliegende Methode mit sehr gutem Erfolg und in weiten Grenzen zur Bestimmung der Constitution der Körper benutzt werden kann. Da aber die Untersuchung nach der zweiten Art darin besteht, dass wir zur Erkennung der Constitution eines Körpers die Constitution anderer Körper durch successive Anlagerung von Brom und Abspaltung von Bromwasserstoff untersuchen, so scheint es mir von Interesse, zu zeigen, was wir auf Grund der successiven Anlagerung von Brom und Abspaltung von Bromwasser-

stoff, ausgehend von einem und demselben Körper, ohne uns zu der zweiten Art der Reduction zu wenden, schon erreichen können.

Beispiel 1.

Es soll die Constitution des Kohlenwasserstoffs C_7H_{12} bestimmt werden, welchen man durch Abspaltung von zwei Mol. Bromwasserstoff mittelst alkoholischen Kalis aus $C_7H_{14}Br_2$ von der Constitution $CH_3 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot (CH_2)_3CH_3$ erhält.

Das ungesättigte Halogenderivat C_7H_{12} kann nur eine der folgenden Formeln besitzen:

1. $CH_2=CH \cdot CH=CH \cdot CH_2 \cdot CH_3$.
2. $CH_2=C=CH \cdot (CH_2)_3CH_3$.
3. $CH_3 \cdot CH=C=CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$.
4. $CH_3 \cdot C \equiv C \cdot (CH_2)_3CH_3$.

Auf Grund der Verbrennungswärme von C_7H_{12} kann man sehr gut bestimmen, ob dieses letztere zwei doppelte oder eine dreifache Bindung enthält, denn C_7H_{12} mit einer dreifachen Bindung wird eine um ca. 13000° höhere Verbrennungswärme besitzen, als C_7H_{12} mit zwei doppelten Bindungen. Ergiebt sich aus der Verbrennungswärme des C_7H_{12} , dass dieses eine dreifache Bindung enthält, so ist seine Constitution — 4, d. h. $CH_3 \cdot C \equiv C \cdot (CH_2)_3CH_3$. Ergiebt sich aber aus der Verbrennungswärme des C_7H_{12} , dass dieses zwei doppelte Bindungen enthält, so sind nur noch die Combinationen 1, 2, 3 möglich. Da wir keine Mittel haben, diese drei Combinationen direct weiter zu reduciren, so setzen wir die weitere Ausschliessung indirect fort: wir addiren theoretisch zu den Combinationen 1, 2, 3 Brom bis zur Sättigung, bewirken das Maximum der Bromwasserstoffabspaltungen und untersuchen, wie früher, das neu erhaltene ungesättigte Halogenderivat:

1. $CH_2=CH \cdot CH=CH \cdot CH_2 \cdot CH_3$.
2. $CH_2=C=CH \cdot (CH_2)_3CH_3$.
3. $CH_3 \cdot CH=C=CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$.
- I. $CH_2Br \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot (CH_2)_2 \cdot CH_3$.
- II. $CH_2Br \cdot CBr_2 \cdot CHBr \cdot (CH_2)_3CH_3$.
- III. $CH_3 \cdot CHBr \cdot CBr_2 \cdot CHBr \cdot (CH_2)_2 \cdot CH_3$.
- 1'. $CH \equiv C \cdot C \equiv C \cdot (CH_2)_2 \cdot CH_3$.
- 1''. $CH \equiv C \cdot CH=C=CH \cdot CH_2 \cdot CH_3$.
- 1'''. $CH_2Br \cdot C \equiv C \cdot CH=CH \cdot CH_2 \cdot CH_3$.

Verlaufen nun in der Wirklichkeit bei unserem Körper $\text{C}_7\text{H}_{12} \cdot \text{Br}_4$ die Bromwasserstoffabsaltungen in der Weise, dass man nur zu $\text{C}_7\text{H}_9\text{Br}$ gelangen kann, so kann die Constitution dieses letzteren theoretisch nur $1'''$, 1^V , 1^{VI} , und $2'$, $2''$ sein, und die Combinationen $1'$, $1''$, 1^{IV} und $3'$ sind aus der Zahl der theoretisch möglichen ausgeschlossen; erhält man dagegen C_7H_8 , so sind nur noch die Combinationen $1'$, $1''$, 1^{IV} und $3'$ möglich, und die übrigen müssen aus der Zahl der möglichen Combinationen ausgeschlossen sein. Wie man sieht, kann man auf Grund der Zahl von Bromwasserstoffatomen, die $\text{C}_7\text{H}_{12} \cdot \text{Br}_4$ abspaltet, schon die Zahl der Combinationen für C_7H_{12} von 1, 2, 3 auf 1 und 2 oder auf 1 und 3 reduciren.

A) Angenommen, wir sind zu $\text{C}_7\text{H}_9\text{Br}$ gelangt, so sind für dieses letztere theoretisch noch die Combinationen $1'''$, 1^V , 1^{VI} und $2'$, $2''$ möglich, für C_7H_{12} sind nur noch die Combinationen 1 und 2 möglich. Um die Combinationen 1 und 2 für C_7H_{12} weiter indirect zu reduciren, müssen wir die Combinationen $1'''$, 1^V , 1^{VI} von $2'$, $2''$, mit der Formel: $\text{C}_7\text{H}_9\text{Br}$ unterscheiden können. Wir untersuchen daher $\text{C}_7\text{H}_9\text{Br}$:

Ergiebt sich aus der Verbrennungswärme des erhaltenen $\text{C}_7\text{H}_9\text{Br}$, dass dieses letztere eine doppelte und eine dreifache Bindung enthält, so sind für dasselbe theoretisch die Combinationen $1'''$ und $2'$ möglich, die Combinationen 1^V , 1^{VI} und $2''$ müssen aus der Zahl für $\text{C}_7\text{H}_9\text{Br}$ theoretisch möglichen Combinationen ausgeschlossen werden.

Um nun zu entscheiden, welche dieser Combinationen $1'''$ und $2'$ $\text{C}_7\text{H}_9\text{Br}$ in Wirklichkeit zukommt, addiren wir Brom bis zur Sättigung und bewirken das Maximum der Bromwasserstoffabsaltungen:

- I'. $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CBr}_2 \cdot \text{CBr}_2 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$.
 II'. $\text{CBr}_3 \cdot \text{CBr}_2 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CH}_3$.
 1^{VI} . $\text{CBr} \equiv \text{C} \cdot \text{CBr}_2 \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$.
 1^{VIII} . $\text{CBr} \equiv \text{C} \cdot \text{CBr} \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{CH} \cdot \text{CH}_3$.
 $2'''$. $\text{CBr}_3 \cdot \text{CBr} \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$.
 2^{IV} . $\text{CBr}_3 \cdot \text{CBr}_2 \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CH}_3$.

Gelangt man zu $\text{C}_7\text{H}_5\text{Br}_3$ oder zu $\text{C}_7\text{H}_4\text{Br}_2$, so ist das erstere 1^{VII} , das zweite 1^{VIII} ; die Constitution des $\text{C}_7\text{H}_9\text{Br} \cdot \text{Br}_6$ ist I', $\text{C}_7\text{H}_9\text{Br}$ ist $1'''$, $\text{C}_7\text{H}_{12} \cdot \text{Br}_4$ ist I, und die gesuchte Constitution des C_7H_{12} ist 1, d. h.

Gelangt man dagegen zu $\text{C}_7\text{H}_7\text{Br}_5$ oder $\text{C}_7\text{H}_6\text{Br}_4$, so ist das erstere 2^{IV} , das zweite $2'''$, $\text{C}_7\text{H}_9\text{Br} \cdot \text{Br}_6$ ist II', $\text{C}_7\text{H}_9\text{Br}$ ist $2'$, $\text{C}_7\text{H}_{12} \cdot \text{Br}_4$ ist II, und die gesuchte Constitution des C_7H_{12} ist 2, d. h. $\text{CH}_2 \text{---} \text{C} \text{---} \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CH}_3$.

Ergiebt sich aus der Verbrennungswärme des $\text{C}_7\text{H}_9\text{Br}$, dass dieses letztere drei doppelte Bindungen enthält, so sind für $\text{C}_7\text{H}_9\text{Br}$ theoretisch noch die Combinationen 1^{V} , 1^{VI} und $2''$ möglich, die Combinationen $1'''$ und $2'$ sind aus der Zahl der theoretisch möglichen ausgeschlossen. Aus diesen Combinationen sind aber 1^{V} und $2''$ identisch. Daraus folgt, dass nur in dem Falle, wenn bei der ersten Untersuchung sich die Combination 1^{VI} für $\text{C}_7\text{H}_9\text{Br}$ ergeben wird, die Combinationen 1 und 2 für C_7H_{12} auf die einzige mögliche Combination 1 reducirt sein wird; wird sich für $\text{C}_7\text{H}_9\text{Br}$ aber die Constitutionsformel 1^{V} (oder $2''$) ergaben, so werden wir die Combinationen 1 und 2 für C_7H_{12} hier nicht weiter reduciren können. Wir untersuchen $\text{C}_7\text{H}_9\text{Br}$:

- 1^{V} (oder $2''$). $\text{CHBr} \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CH}_3$.
 1^{VI} . $\text{CHBr} \text{---} \text{C} \text{---} \text{CH} \cdot \text{CH} \text{---} \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$.
 I''. $\text{CHBr}_2 \cdot \text{CBr}_2 \cdot \text{CBr}_2 \cdot \text{CHBr} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CH}_3$.
 I'''. $\text{CHBr}_2 \cdot \text{CBr}_2 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$.
 a. $\text{CBr}_2 \text{---} \text{CBr} \cdot \text{CBr} \text{---} \text{C} \text{---} \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3 = \text{C}_7\text{H}_8\text{Br}_4$.
 b. $\text{CBr}_2 \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{CH} \cdot \text{CH}_3 = \text{C}_7\text{H}_4\text{Br}_5$.
 b'. $\text{CBr}_2 \text{---} \text{CBr} \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{CH} \text{---} \text{CH} \cdot \text{CH}_3 = \text{C}_7\text{H}_5\text{Br}_3$.
 b''. $\text{CBr}_2 \text{---} \text{C} \text{---} \text{CBr} \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3 = \text{C}_7\text{H}_5\text{Br}_3$.

Erhalten wir $C_7H_6Br_4$, so ist die Constitution dieses letzteren α , $C_7H_6Br \cdot Br_6$ ist I'', C_7H_6Br ist 1^v oder 2'', folglich wird C_7H_{12} den Combinationen 1 und 2 zukommen können. Da aber die Combination 1 zu sechs verschiedenen Combinationen von C_7H_6Br und C_7H_3 , und die Combination 2 nur zu zwei Combinationen führen konnte, so ist es wahrscheinlicher, anzunehmen, dass C_7H_{12} die Constitution 2 und nicht die Constitution 1 besitzt. Zu weiterer Reduction der für C_7H_{12} noch als möglich übrig gebliebenen Combinationen 1 und 2 wird man in diesem ungünstigen Falle noch nach der zweiten Art der Reduction der Combinationen prüfen müssen. Wir werden daher die Constitution des $(C_7H_{14}Br_2 - 1BrH)$ zuerst bestimmen. Dieses kann durch successive Anlagerung von Brom und Abspaltung von Bromwasserstoff, sowie durch Oxydation geschehen. C_7H_{12} kann noch 1, d. h.

oder 2 sein, d. h.

Ergiebt sich nun, dass im $(C_7H_{14}Br_2 - 1BrH)$ die Doppelbindung in β -Stellung sich befindet, so kann die Constitution des C_7H_{12} nur 2 sein; ist die Doppelbindung in $(C_7H_{14}Br_2 - 1BrH)$ in γ -Stellung, so kann C_7H_{12} nur 1 sein; dagegen kann C_7H_{12} 1 und 2 sein, wenn die Doppelbindung in $(C_7H_{14}Br_2 - 1BrH)$ in der α -Stellung sich befindet. In diesem letzten Falle werden wir die Reduction nach der zweiten Art fortsetzen, und dazu die Constitution des $(C_7H_{12} \cdot Br_4 - 1BrH)$, $(C_7H_{12} \cdot Br_4 - 2BrH)$ u. s. w. untersuchen, um indirect nach der zweiten Art die Combinationen 1 und 2 für C_7H_{12} auf 1 oder 2 zu reduciren.

Gelangt man dagegen zu $C_7H_6Br_3$ oder zu $C_7H_4Br_2$, so ist die Constitution des ersteren b' oder b'' , des zweiten b ; $C_7H_6Br \cdot Br_6$ ist I''', C_7H_6Br ist I^{vi}, $C_7H_{12} \cdot Br_4$ ist I, und die gesuchte Combination für C_7H_{12} ist 1, d. h.

B) Angenommen sei, dass bei der Anlagerung von Brom an C_7H_{12} und Abspaltung von Bromwasserstoff wir nicht nur C_7H_6Br , sondern C_7H_8 gewinnen konnten. C_7H_8 kann, wie oben aus der ersten Tabelle ersichtlich ist,

nur noch eine der theoretischen Constitutionsformeln 1', 1'', 1''' und 3' besitzen. Aus diesen Combinationen sind 1^{IV} und 3' identisch. C₇H₁₂ kann daher nur noch 1 oder 3 sein. Zu weiterer Reduction der Combinationen 1 und 3 wird es genügen, das Verhalten des C₇H₈ gegen ammoniakalisches Kupferchlorür zu untersuchen, denn 1^V = 3' fällt kein ammoniakalisches Cu₂Cl₂, 1' und 1'' dagegen fallen. Im ersten Falle werden wir noch nach der zweiten Art Reduction der Combinationen greifen, im zweiten Falle aber ist C₇H₈ 1' oder 1'' (welche durch eine einmalige Anlagerung von Brom und Abspaltung von Bromwasserstoff von einander unterschieden werden müssen), C₇H₁₂.Br₄ ist jedenfalls I, und die gesuchte Constitution des C₇H₁₂ ist 1, d. h. CH₂—CH.CH—CH.(CH₂)₂CH₃.

Auf Grund der einmaligen oder zweimaligen Anlagerung von Brom und Abspaltung von Bromwasserstoff haben wir in den überaus meisten Fällen die Constitution des C₇H₁₂ bestimmt, ohne uns zu der zweiten Art der Reduction zu wenden. Hierbei ermittelten wir gleichzeitig die Constitution von C₇H₁₂.Br₄ und C₇H₉Br, C₇H₉Br.Br₆ oder C₇H₈, C₇H₈.Br₈ — das sind Körper mit höherem Halogengehalt, mit mehreren doppelten und dreifachen Bindungen.

Beispiel 2.

Es soll die Constitution von (C₆H₁₁Br₃—3BrH)=C₆H₈ bestimmt werden, wenn dieses letztere durch Abspaltung von drei Molekülen Bromwasserstoff aus (CH₃)₂CBr.CHBr.CHBr.CH₃ entstanden ist.

Für C₆H₈ sind drei Combinationen möglich:

Gelangt man zu $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}_3$, welches ammoniakalisches Kupferchlorür fällt, so ist die Constitution desselben 1' oder 1''. Die Constitution des $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}_6$ wird I sein, die gesuchte Constitution des C_6H_8 wird daher 1, d. h.

Wird $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}_3$ durch ammoniakalisches Kupferchlorür nicht gefällt, so sind die Combinationen 1' und 1'' für $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}_3$ ausgeschlossen und es sind noch die Combinationen 2', 2'', 2''', 2IV, 2V und 3' möglich. Addirt man Brom zu diesen letzteren bis zur Sättigung und bewirkt man das Maximum der Bromwasserstoffabspaltungen, so werden, wie das aus der obigen Tabelle leicht ersichtlich ist, 2', 2'', 2IV, 2V zwei Bromwasserstoffe, 2''' und 3' dagegen nur ein Bromwasserstoffatom abspalten können. Im ersteren Falle werden wir zu $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_7$ gelangen, im zweiten zu $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_8$.

Gelangt man zu $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_7$, so kann $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}_3$ 2', 2'', 2IV, 2V sein; $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}_6$ wird jedenfalls II sein, und die gesuchte Constitution des C_6H_8 wird daher 2 sein, d. h.

Gelangt man dagegen zu $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_8$, so ist die Formel des $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}_3$ 2''' oder 3'; C_6H_8 kann noch immer 2 oder 3 sein,

und wir werden noch die zweite Art Reduction anwenden müssen. Zunächst müssen wir aber annehmen, dass $C_6H_5Br_3$ wahrscheinlich die Constitution 3' besitzt, da $C_6H_8.Br_6$ III nur zu $C_6H_5Br_3$ 3', dagegen $C_6H_8.Br_6$ II ausser zu 2''' noch zu vier anderen Constitutionsformeln führen konnte.

In den meisten Fällen genügt also eine einmalige oder zweimalige Anlagerung von Brom und Abspaltung von Bromwasserstoff, um die Constitution des C_6H_8 , ohne Anwendung der zweiten Art Reduction, zu erkennen.

Beispiel 3 und 4.

Bei der Anlagerung von Brom an das aus Methyl-diäthylcarbinoljodür bei der Behandlung mit alkoholischem Kali erhaltene Dimethyläthyläthylen

entsteht $C_6H_{12}Br_2$ von der Constitution

Es soll die Constitutionsformel des $(C_6H_{12}Br_2 - 2BrH)$, sowie des $(C_6H_{12}Br_2 - 1BrH)$ ermittelt werden.

A) $(C_6H_{12}Br_2 - 2BrH) = C_6H_{10}$ kann eine der folgenden Formeln besitzen:

Gelangt man zu $\text{C}_6\text{H}_8\text{Br}_2$, so ist die Constitution dieses letzteren $1'$, gelangt man zu $\text{C}_6\text{H}_7\text{Br}$, welches ammoniakalisches Kupferchlorür fällt, so ist die Constitution dieses letzteren $1''$ oder $1'''$. In beiden Fällen ist die Constitution des $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Br}_4$ I, und die gesuchte Constitution des C_6H_{10} wird 1,

d. h. $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \end{array} \text{C} \cdot \text{CH} \equiv \text{CH}_2$ sein.

Gelangt man dagegen zu C_6H_6 , (welches ammoniakalisches Kupferchlorür fällt), so ist die Constitution dieses letzteren $2'$ oder $2''$, die Constitution von $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Br}_4$ ist II, die 'gesuchte Constitution des C_6H_{10} ist 2, d. h. $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \cdot \text{CH} \end{array} \text{C} \cdot \text{CH} \equiv \text{CH}_2$.

Gelangt man zu $\text{C}_6\text{H}_7\text{Br}$, welches ammoniakalisches Kupferchlorür nicht fällt, so ist die Constitution dieses letzteren $3'$, $3''$ oder $2'''$.

3'''. Spaltet 1BrH ab.

3^{IV}. Spaltet 2BrH ab.

2^{IV}. Spaltet 3 oder 4BrH ab.

Gelangt man zu $\text{C}_6\text{H}_6\text{Br}_6$, so ist dieses letztere 3''', $\text{C}_6\text{H}_7\text{Br}_7$ ist III', $\text{C}_6\text{H}_7\text{Br}$ ist 3', $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Br}_4$ ist III, und die gesuchte Constitution des C_6H_{10} ist 3, d. h.

Gelangt man zu $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}_5$, so ist dieses letztere 3^{IV}, $\text{C}_6\text{H}_7\text{Br}_7$

ist $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \end{array} \text{CBr} \cdot \text{CBr}_2 \cdot \text{CBr}_3$, $\text{C}_6\text{H}_7\text{Br}$ ist 3'', $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Br}_4$

ist III, und C_6H_{10} ist wieder $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \end{array} \text{C} = \text{C} = \text{CH}_2$. Erhält

man dagegen $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_4$, oder $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_3$, so ist das erstere

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CHBr} = \text{C} \end{array} \text{C} \cdot \text{CBr} = \text{CBr}_2$, das zweite $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{CH} = \text{C} \end{array} \text{C} \cdot \text{CBr} = \text{CBr}_2$;

$\text{C}_6\text{H}_7\text{Br}_7$ ist jedenfalls II', $\text{C}_6\text{H}_7\text{Br}$ ist 2''', $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Br}_4$ ist II, und die gesuchte Constitution des C_6H_{10} ist 2, d. h.

Allen Umständen nach muss somit die Constitution des C_6H_{10} auf Grund der einmaligen oder zweimaligen Anlagerung von Brom und Abspaltung von Bromwasserstoff bestimmt werden können.

B) Wir bestimmen jetzt die Constitution von

1. Ist die Constitution des C_6H_{10} 1, d. h.

so kann $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Br}$ 1. $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \end{array} \text{C} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_3$ oder

Gelangt man zu C_6H_8 (welches ammoniakalisches Cu_2Cl_2 fällen wird) so ist die Constitution dieses letzteren 2' oder 2'', $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Br}_3$ ist II, und die gesuchte Constitution des $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Br}$ ist 2, d. h.

Will man noch nebenbei untersuchen, welche Constitution das C_6H_8 besitzt, so genügt es wieder, Brom zu addiren und Bromwasserstoff abzuspalten: 2' wird nur 2 BrH abspalten können, 2'' wird dagegen 3 BrH abspalten. Gewinnt man $\text{C}_6\text{H}_9\text{Br}$, so kann dieses letztere 1', 1''' und 2''' sein.

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, muss $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Br}$ die Constitution 1 besitzen, wenn $\text{C}_6\text{H}_9\text{Br} \cdot \text{Br}_4$ nur mehr als 2BrH abspaltet.

Gelangt man zu $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$, so ist die Constitution dieses letzteren a' oder α'' , $\text{C}_6\text{H}_9\text{Br}_5$ ist I'' , $\text{C}_6\text{H}_9\text{Br}$ ist $1''$, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Br}_3$ ist I , und die gesuchte Constitution des $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Br}$ ist 1, d. h.

$\begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \text{C} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_3$. Erhält man $\text{C}_6\text{H}_6\text{Br}_2$, welches ammoniakalisches Kupferchlorür fällt, so ist dieses letztere 1V oder 1VI , $\text{C}_6\text{H}_9\text{Br}_5$ ist I' , $\text{C}_6\text{H}_9\text{Br}$ ist $1'$, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Br}_3$ ist I , und $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Br}$ wieder 1. Erhält man $\text{C}_6\text{H}_6\text{Br}_2$, welches ammoniakalisches Kupferchlorür nicht fällt, so kann dieses letztere a , b , b' sein. Ergiebt sich bei weiterer Anlagerung von Brom und Maximal-

abspaltung von Bromwasserstoff, dass $(C_6H_6Br_2 + 6 Br)$ 3 oder 4 BrH abspaltet, so ist $C_6H_6Br_2$ von der Constitution *a*, spaltet es dagegen nur 1 oder 2 Bromwasserstoffatome ab, so kann es *b* (spaltet 1 BrH ab) oder *b'* (spaltet 2 BrH ab) sein. Ist $C_6H_6Br_2$ *a*, so ist $C_6H_9Br_5$ I', C_6H_9Br ist I'', $C_6H_{11}Br_3$ ist I, und $C_6H_{11}Br$ ist wieder 1. Ist $C_6H_6Br_2$ *b* oder *b'*, so wird $C_6H_9Br_5$ I''' sein, C_6H_9Br wird I'', $C_6H_{11}Br_3$ wird I, und $C_6H_{11}Br$ wieder 1.

Spaltet $C_6H_9Br_5$ nur 2 BrH ab, so kann dieses letztere 1^{IV} , 2^{IV} , 2^V sein.

Gewinnt man $C_6H_6Br_6$, d. h. spaltet $C_6H_7Br_7$ nur 1 BrH ab, so ist $C_6H_6Br_6$ 2^{VI} oder 2^{VII} , welche aus $C_6H_7Br_7$ II^{IV} entstanden, $C_6H_7Br_3$ wird 2^{IV} sein, $C_6H_9Br_5$ ist II''' , C_6H_9Br ist $2'''$, $C_6H_{11}Br_3$ ist II, und die gesuchte Constitution für

$C_6H_{11}Br$ ist 2, d. h. $\begin{array}{c} CH_3 \\ C_2H_5 \end{array} > CBr \cdot CH \text{---} CH_2$. Gelangt man

dagegen zu $C_6H_5Br_6$, d. h. spaltet $C_6H_7Br_7$ 2 BrH ab, so kann das 1^{VII} , 1^{VIII} und 2^{VIII} , 2^{IX} sein. Bei weiterer Addition von Brom und Einwirkung von alkoholischem Kali kann 1^{VII} nur 1 BrH, und 1^{VIII} nur 2 BrH abspalten, dagegen werden 2^{VIII} und 2^{IX} jedes 3 BrH abspalten können. Spaltet daher

($C_6H_5Br_5 + 4Br$) ein oder zwei BrH ab, so ist $C_6H_5Br_5$ 1^{VII} oder 1^{VIII} , $C_6H_7Br_7$ ist I^V , $C_6H_7Br_3$ ist 1^{IV} , C_6H_9Br ist $1'$, $C_6H_{11}Br_3$ ist I , und die gesuchte Constitution des $C_6H_{11}Br$ ist 1 , d. h.

$\begin{matrix} CH_2 \\ \diagup \\ C \end{matrix} \cdot CHBr \cdot CH_3$. Spaltet ($C_6H_5Br_5 + 4Br$) drei BrH , so ist $C_6H_5Br_5$ 2^{VIII} oder 2^{IX} und durch entsprechendes Durchgehen der Zwischenglieder wird sich ergeben, dass die gesuchte

Constitution des $C_6H_{11}Br$ 2 , d. h. $\begin{matrix} CH_3 \\ \diagup \\ CH_3 \cdot CH_2 \end{matrix} \cdot CBr \cdot CH=CH_2$ ist.

Wie man sieht, muss man theoretisch unter allen Umständen die Constitution des $C_6H_{11}Br$ ¹⁾ bestimmen können, wenn C_6H_{10} von der Constitution 1 , d. h. $\begin{matrix} CH_2 \\ \diagup \\ C \end{matrix} \cdot CH=CH_2$ ist.

2. Ist die Constitution des C_6H_{10} 2 , d. h.

$\begin{matrix} CH_3 \\ \diagup \\ CH_3 \cdot CH \end{matrix} \cdot C \cdot CH=CH_2$, so kann $C_6H_{11}Br$

1. $\begin{matrix} CH_3 \\ \diagup \\ CH_3 \cdot CH \end{matrix} \cdot C \cdot CHBr \cdot CH_3$ oder 2. $\begin{matrix} CH_3 \\ \diagup \\ C_2H_5 \end{matrix} \cdot CBr \cdot CH=CH_2$ sein.

1. $\begin{matrix} CH_3 \\ \diagup \\ CH_3 \cdot CH \end{matrix} \cdot C \cdot CHBr \cdot CH_3$.

2. $\begin{matrix} CH_3 \\ \diagup \\ C_2H_5 \end{matrix} \cdot CBr \cdot CH=CH_2$.

I. $\begin{matrix} CH_3 \\ \diagup \\ CH_3 \cdot CHBr \end{matrix} \cdot CBr \cdot CHBr \cdot CH_3$.

II. $\begin{matrix} CH_3 \\ \diagup \\ C_2H_5 \end{matrix} \cdot CBr \cdot CHBr \cdot CH_2Br$.

1'. $\begin{matrix} CH_2 \\ \diagup \\ CH_2=CH \end{matrix} \cdot C \cdot CH=CH_2$.

1''. $\begin{matrix} CH_3 \\ \diagup \\ CH_2=C \end{matrix} \cdot C \cdot CH=CH_2$.

1'''. $\begin{matrix} CH_3 \\ \diagup \\ CH_2=CH \end{matrix} \cdot C=C=CH_2$.

2'. $\begin{matrix} CH_2 \\ \diagup \\ C_2H_5 \end{matrix} \cdot C \cdot C \equiv CH$.

2''. $\begin{matrix} CH_3 \\ \diagup \\ CH_3 \cdot CH \end{matrix} \cdot C \cdot C \equiv CH$.

2'''. $\begin{matrix} CH_3 \\ \diagup \\ C_2H_5 \end{matrix} \cdot C=C=CHBr$.

Gelangt man zu C_6H_8 , d. h. spaltet $C_6H_{11}Br_3$ drei BrH ab, und fällt dieses nicht ammoniakalisches Kupferchlorür, so

¹⁾ Auf Grund der einmaligen oder zweimaligen Anlagerung von Brom und Abspaltung von Bromwasserstoff.

ist die Constitution dieses letzteren 1', 1'', 1''', $C_6H_{10}Br_3$ wird jedenfalls I sein, und die gesuchte Constitution des $C_6H_{11}Br$

wird 1, d. h. $\begin{array}{c} CH_3 \\ \diagup \\ CH_3 \cdot CH \end{array} > C \cdot CHBr \cdot CH_3$ sein. Gewinnt man

aber C_6H_8 , welches ammoniakalisches Kupferchlorür fällt, so ist dieses letztere 2', 2'', oder gelangt man nur zu C_6H_9Br (d. h. spaltet $C_6H_{11}Br_3$ nur zwei BrH ab), so ist dieses letztere 2'''. Jedenfalls aber wird $C_6H_{11}Br_3$ II sein, und die gesuchte

Constitution des $C_6H_{11}Br$ wird 2, d. h. $\begin{array}{c} CH_3 \\ \diagup \\ C_2H_5 \end{array} > CBr \cdot CH=CH_2$.

Wie man sieht, muss unter allen Umständen¹⁾ die Constitution des $C_6H_{11}Br$ bestimmt werden können, wenn die Constitution

des C_6H_{10} 2, d. h. $\begin{array}{c} CH_3 \\ \diagup \\ CH_3 \cdot CH \end{array} > C \cdot CH=CH_2$ ist.

3. Ist C_6H_{10} von der Constitution 3, d. h. $\begin{array}{c} CH_3 \\ \diagup \\ C_2H_5 \end{array} > C=C=CH_2$, so kann $C_6H_{11}Br$

1. $\begin{array}{c} CH_3 \\ \diagup \\ CH_3 \cdot CH_2 \end{array} > C=CHBr \cdot CH_3$ und 2. $\begin{array}{c} CH_3 \\ \diagup \\ C_2H_5 \end{array} > CBr \cdot CH=CH_2$ sein.

Erhält man C_6H_9Br , d. h. spaltet $C_6H_{11}Br_3$ nur 2 BrH ab, so ist C_6H_9Br 2''', $C_6H_{11}Br_3$ II, und die gesuchte Con-

stitution des $C_6H_{11}Br$ ist 2, d. h. $\begin{array}{c} CH_3 \\ \diagup \\ C_2H_5 \end{array} > CBr \cdot CH=CH_2$.

Gelangt man dagegen zu C_6H_8 (welches ammoniakalisches

¹⁾ Auf Grund der einmaligen Anlagerung von Brom und Abspaltung von Bromwasserstoff.

Kupferchlorür fallen wird), so kann es 1', 1'', 2', 2'' sein. Die Constitution des $C_6H_{11}Br$ kann in diesem zweiten Falle 1 oder 2 sein, wie früher; wir werden daher in diesem ungünstigen Falle noch die Constitution von $(C_6H_{11}Br \cdot Br_2 - 1BrH)$, $(C_6H_{11}Br \cdot Br_2 - 2BrH)$ untersuchen, d. h. die zweite Art Reduction anwenden.

Die Berechnung des

war noch insofern interessant, als sie zeigte, dass auf Grund der Anlagerung von Brom und Abspaltung von Bromwasserstoff wir im Stande sind zu beantworten, in welcher dieser drei Ketten von verschiedener Länge das erste oder das zweite Bromwasserstoffatom sich abspaltet.

Ich habe somit durch die Berechnung einer Reihe beliebig gewählter Beispiele genügend gezeigt, dass wir, noch ohne zu der zweiten Art der Reduction der Combinationen zu greifen, auf Grund der einmaligen oder zweimaligen Anlagerung von Brom bis zur Sättigung und Maximal-Abspaltung von Bromwasserstoff in den überaus meisten Fällen die Constitution von gesättigten und ungesättigten Halogenderivaten, resp. Kohlenwasserstoffen bestimmen können. Ich habe eine Reihe von Beispielen vorgeführt, und bei jedem dieser Beispiele ist gleichzeitig auch die Constitution von höheren Gliedern durch dieselbe Berechnung erkannt worden. Dass es hier, wie überall, günstigere und weniger günstige Fälle giebt, als die vorgeführten, ist selbstverständlich; eine einfache Berechnung giebt uns aber die Möglichkeit, immer vor auszusehen, welche Schwierigkeiten uns bei der Constitut. -bestimmung nach vorliegender Methode erwarten. In den meisten Fällen werden wir im Stande sein, mit rein chemischen Mitteln diese Reduction der Combinationen bis auf eine einzig theoretisch mögliche durchzuführen; in anderen Fällen werden wir zuerst eine theilweise Reduction der Combinationen auf Grund physikalischer Mittel, z. B. der Verbrennungswärme, des Lichtbrechungsvermögens der Körper u. s. w., unternehmen müssen, um dann nach vorliegender Methode die theoretisch einzig mögliche Combination zu finden. Durch die Bestimmung der einzig theoretisch möglichen Combination auf zwei Wegen,

wird der Nachweis der Constitution zu einem mathematisch-sicheren werden.

Am Schlusse möchte ich nur noch darauf aufmerksam machen, dass die Anlagerung von Brom und Abspaltung von Bromwasserstoff die überaus wichtigste und leichteste Darstellungsmethode von gesättigten und ungesättigten Halogenderivaten, resp. Kohlenwasserstoffen ist, dass die Darstellung der Körper und die Bestimmung ihrer Constitution somit gleichzeitig geschehen kann, dass bei der Bestimmung der Constitution eines Körpers gleichzeitig die Constitution der meisten dazu dargestellten gesättigten und ungesättigten Verbindungen erkannt wird.

Karlsruhe, 12. Juni 1891.

Einwirkung von Oxydationsmitteln auf aliphatische Thioharnstoffe;

von

D. S. Hector.

In zwei früheren Mittheilungen¹⁾ habe ich meine Untersuchungen über das Verhalten der aromatisch substituirten Thioharnstoffe zu Oxydationsmitteln, besonders zu einer 3 procentigen Wasserstoffsuperoxydlösung, dargelegt. Ich habe nun diese Untersuchungen auf einige Thioharnstoffe der aliphatischen Reihe und zwar den Allyl-, Methyl- und den einfachen Thioharnstoff selbst ausgedehnt. Diese Versuche haben gezeigt, dass die Reaction, die bei der Oxydation der aromatischen Thioharnstoffe mit Wasserstoffsuperoxyd in saurer Lösung vor sich geht, allerdings auch eintritt, wenn aliphatische Thioharnstoffe mit demselben Oxydationsmittel unter übrigens gleichen Bedingungen behandelt werden, aber sich nur zur Hälfte vollzieht. In jenem Falle verläuft die Reaction nach den Gleichungen (Ar = arom. Radical):

¹⁾ Ber. **22**, 1176 und **23**, 357.