Den Jolly'schen Apparat zur Luftanalyse liefert Herr Karl Berberich, Mechaniker des physikalischen Cabinets der Königl. Universität München; demnächst wird derselbe auch im Stande sein, eine eigens geformte pneumatische Wanne und in diese genau passende kleine Flaschen von 80 bis 90 CC. Inhalt zur Aufnahme der Luftproben beizugeben. Durch diese Einrichtung wird die zweite Quecksilberwanne zum Umfüllen entbehrlich.

Ueber das Pentamethyläthol und seine Derivate;

von *H. A. Butlerow* *).

Die sieben theoretisch möglichen tertiären Heptylalkohole lassen sich durch die folgenden drei allgemeinen Formeln ausdrücken :

Nur eine Substanz, das Triäthylcarbinol von Nahapetian, entspricht der ersten dieser Formeln. Die zweite Formel schließt 2 noch unbekannte Isomerien ein, deren eine das primäre und die andere das secundäre Propyl enthalten würde. Solche tertiäre Alkohole mit drei verschiedenen

*) Als Separatabdruck aus dem Bulletin de l'académie des sciences de St. Pétersbourg vom Verfasser mitgetheilt.

Radicalen sind noch zu entdecken. Die dritte Formel drückt die Zusammensetzung von 4 Isomeren aus, welche den 4 verschiedenen Butylradicalen entsprechen. Bis heute ist nur das eine dieser vier Isomeren bekannt, welches das Radical Isobutyl ($\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$) enthält: das Dimethylbutylcarbinol von Markownikoff und Pawlow. Eine zweite Varietät, welche das tertiäre Butylradical enthält und in nachstehender Formel ihren Ausdruck findet, ist von mir dargestellt worden:

Man sieht leicht, daß man diesen tertiären Alkohol betrachten kann als Aethylalkohol, in dem die 5 Wasserstoffatome des Radicals durch Methylgruppen vertreten sind. Aus diesem Grunde habe ich die Verbindung Pentamethyläthol genannt.

Bereits an einer anderen Stelle habe ich die Absicht ausgesprochen, diesen Alkohol darzustellen, da ich erwartete, daß er ganz besondere Eigenschaften zeigen würde. Aus dem Folgenden wird man ersehen, daß ich mich in meinen Erwartungen nicht getäuscht habe; einige Derivate des Pentamethyläthols zeigen eine auffallende Analogie mit den vom Terpentiniöl abstammenden Verbindungen. Ich habe das Pentamethyläthol nach der allgemeinen Darstellungsmethode tertiärer Alkohole durch Einwirkung von 1 Molecül Trimethylacetyl auf 2 Molecüle Zinkmethyl erhalten. Das frisch bereitete Gemisch besitzt eine grünliche Farbe und liefert bekanntlich bei der sofortigen Zersetzung mit Wasser Pinacolin. Ueberläßt man die Mischung bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst, so finden Veränderungen statt; die Farbe der Flüssigkeit wird nach Verlauf einiger Stunden dunkelgrün, im reflectirten Lichte hellroth. In diesem Zustande verbleibt die Mi-

sung mehrere Wochen hindurch, alsdann wird die Farbe nach und nach heller und bleibt grünlich, während der rothe Schimmer vollständig verschwindet. Diese Erscheinungen scheinen für die Reaction wesentlich zu sein, ich habe sie wenigstens bei den beiden Versuchen, welche ich ausführte, auftreten sehen; es ist indeß nicht unmöglich, daß sie durch Verunreinigungen der zur Reaction dienenden Präparate bedingt sind.

Die wieder grünlich gewordene Mischung bleibt längere Zeit flüssig und beginnt erst nach einigen Monaten zu krystallisiren. Ich hatte die Mischung Ende Februar hergestellt, sie zeigte aber Anfangs Mai noch keine Neigung zum Krystallisiren, erst gegen Ende August fand ich sie in eine aus farblosen durchsichtigen Prismen bestehende Krystallmasse verwandelt, welche von einer grün gefärbten Mutterlauge durchtränkt war. Später gelang es mir, die Bedingungen, unter denen die Krystallisation rascher von Statten geht, ausfindig zu machen. Erhitzt man nämlich das Gemisch in zugeschmolzenen Röhren auf etwa 100° , so verschwindet die dunkelgrüne Farbe sehr bald und macht einer rothen Färbung Platz, während gleichzeitig eine starke Gasentwicklung stattfindet. Läßt man die Mischung hierauf erkalten, so verdickt sie sich ohne Krystalle auszuscheiden und liefert bei der Behandlung mit Wasser fast kein Pentamethyläthol. Die Bildung eines krystallisirten Productes läßt sich übrigens leicht erzielen, wenn man die Mischung vor dem Erhitzen mit metallischem Natrium behandelt. Man wirft einige Stückchen Natrium in die Mischung hinein und läßt das Ganze etliche Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen, gießt sodann die Flüssigkeit von den Natriumstückchen und dem ausgeschiedenen metallischen Zink ab, und erwärmt sie in einer geschlossenen Röhre einige Stunden auf 60 bis 65° . Wie in dem bereits erwähnten Versuche färbt sich auch hier die

Flüssigkeit roth, verdickt sich aber beim Erkalten nur sehr wenig und verwandelt sich bald in eine krystallinische Masse.

Bei der Zersetzung des auf die eine oder andere Weise erhaltenen Krystallbreies mit Wasser entwickelt sich reichlich Sumpfgas. Bringt man das ausgeschiedene Zinkoxyd durch Zusatz von Salzsäure in Lösung, so erhält man eine auf der Flüssigkeit schwimmende ölige Schicht, in welcher lange Nadeln einer neuen Substanz vertheilt sind. Bei der Destillation geht zuerst eine geringe Menge Oel, wahrscheinlich Pinacolin über, dann folgt der vorzugsweise bei der Reaction entstandene krystallinische Körper und gegen Ende der Destillation erscheinen hoch siedende Oele. Der grösste Theil der krystallisirten Verbindung schwimmt mit Oelen gemischt in der Vorlage auf einer wässerigen Flüssigkeit, welche letztere auch eine ziemlich beträchtliche Menge der Krystalle in Lösung enthält. Durch wiederholte Destillation mit Wasser und Auspressen zwischen Fließpapier erhält man die krystallinische Verbindung in genügender Reinheit. Der in wässriger Lösung gebliebene Rest scheidet sich bei Zusatz von Kalicarbonat zur Lösung in Form von weissen Flocken aus, welche bei der Destillation schon mit den ersten Wassertropfen in die Vorlage übergehen.

Die zwischen Papier gepresste und an der Luft etwa eine halbe Stunde lang getrocknete Substanz lieferte bei der Verbrennung mit Kupferoxyd folgende Zahlen :

1. 0,2550 Grm. Substanz gaben 0,6340 CO_2 und 0,3125 H_2O .

Eine zweite zur Analyse bestimmte Portion des Salzes wurde in folgender Weise behandelt : die in einem Röhrchen befindliche Substanz wurde während einiger Tage in einen hermetisch verschlossenen Raum gebracht, in welchem sich eine große Menge wasserfreier Baryt befand ; unter diesen Verhältnissen verflüssigte sich die Krystallmasse stellenweise,

wurde jedoch wieder vollkommen fest, sobald man feuchte Luft hinzutreten liefs.

2. 0,1465 Grm. dieser Substanz lieferten 0,8625 CO_2 und 0,1745 H_2O .

Die aus beiden Analysen erhaltenen Zahlen führen zu der Formel $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_2 = (\text{C}_4\text{H}_{16}\text{O})_2 + \text{H}_2\text{O}$.

	Gefunden		Berechnet
	1.	2.	
C	67,41	67,48	67,20
H	13,61	13,28	13,60.

Sowohl dieses Ergebniss als auch die Eigenschaften des neuen Körpers lassen keinen Zweifel über seine Natur : er ist das Hydrat des Pentamethyläthols und entspricht den Hydraten des Pseudopropylalkohols und des Trimethylcarbinols.

Das Hydrat des Pentamethyläthols bildet durchsichtige, lange, prismatische Nadeln, ist merklich löslich in Wasser, leicht löslich in Aether und Alkohol, zumal beim Erwärmen. Fügt man allmählig Wasser zur alkoholischen Lösung, so trübt sich die Flüssigkeit anfangs, klärt sich aber bald wieder, und scheidet eine Masse feiner verwirrter Nadeln aus; die langen prismatischen Krystalle, welche aus einer in der Wärme gesättigten Lösung bei langsamer Abkühlung anschiefsen, bilden gewöhnlich büschelförmige Gruppen. Die Substanz ist sehr flüchtig, sogar bei gewöhnlicher Temperatur; an freier Luft liegend verschwinden die Krystalle bald, namentlich wenn sie nicht ganz trocken sind; läfst man die noch mit Oelen oder anderen Lösungsmitteln imbibirten Krystallmassen an der Luft liegen, so bilden sich sehr bald auf der Oberfläche der Masse Krystalle, welche zusehends wachsen. Beim Erwärmen mit Wasser verflüchtigt sich das Pentamethylätholhydrat außerordentlich rasch; noch ehe die Temperatur 100° erreicht hat bedecken sich bereits die Wände des Gefäßes mit einem Netz von Nadeln, welche an die Krystalle des Trimethylcarbinols erinnern, welche sich in ähnlicher Weise an den Gefäßwän-

den ansetzen; sobald das Wasser anfängt zu kochen geht die Substanz rasch in die Vorlage über und sammelt sich zum Theil in geschmolzenem Zustand auf der Oberfläche des Wassers, zum Theil an den Wänden der Vorlage über dem Wasser in Gestalt eines zarten, aus langen Nadeln bestehenden Sublimats. Der Geruch des Pentamethylätholhydrats ist ziemlich stark und charakteristisch, an den von Campher und Sobimmel erinnernd; sein Geschmack ist brennend. Die Substanz schmilzt bei etwa 83° , indem sie sich in eine farblose Flüssigkeit verwandelt, welche bei etwa 80° zu einer weißen Krystallmasse erstarrt. Bei 100° kocht die Flüssigkeit und entwickelt Wasserdämpfe, welche sich an den Gefäßwänden zu Tropfen condensiren, während gleichzeitig das Thermometer allmählig steigt, bis bei etwa 130° die Destillation der wasserfreien Verbindung beginnt. Die Dissociation des Hydrats geht indeß auch schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam von Statten; bringt man die Substanz in einen geschlossenen Raum über wasserfreien Baryt, so werden die Krystalle nach und nach flüssig. Rascher findet diese Aenderung bei erhöhter Temperatur statt. Wenn man die Substanz kurze Zeit in einer schlecht verkorkten Proberöhre auf 100° erhitzt, so sublimirt ein Theil der Verbindung in Prismen, welche von dem ausgetretenen Wasser durchfeuchtet sind, während ein anderer Theil als entwässerte Flüssigkeit auf dem Boden der Röhre zurückbleibt.

Eine Mischung von Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure wirkt selbst beim Erwärmen nur langsam auf Pentamethylätholhydrat ein. Brom zeigt gleichfalls bei gewöhnlicher Temperatur keine directe Einwirkung, sobald man aber erwärmt entfärbt sich die Mischung unter Bildung eines festen, weißen Products, welches sich bei weiterer Einwirkung von Brom unter Entwicklung von Bromwasserstoff in ein schweres Oel verwandelt. Nach später anzuführenden Beob-

achtungen zu urtheilen besteht das feste Product wahrscheinlich aus einem Gemenge der beiden Bromüre $C_7H_{15}Br$ und $C_7H_{14}Br_2$.

Das reine Pentamethyläthol wurde aus dem Hydrat erhalten, indem man dieses letztere in einem geschlossenen Apparate mehrere Tage hindurch über wasserfreiem Baryt einer Temperatur von 100° aussetzte, so zwar, daß die beiden Substanzen nicht in unmittelbare Berührung mit einander kamen.

Die Verbrennung des entwässerten Pentamethyläthols mit Kupferoxyd führte zu folgenden Zahlen :

0,1415 Grm. Substanz gaben 0,3745 CO_2 und 0,1685 H_2O .

	Gefunden	Berechnet
C	72,18	72,41
H	13,23	13,79.

Bei gewöhnlicher Temperatur ist das Pentamethyläthol flüssig, beim Abkühlen erstarrt es zu einer weissen, aus Nadeln bestehenden Masse. Sein Schmelzpunkt liegt bei etwa $+17^\circ$. Die flüssige Verbindung bedarf gewöhnlich starker Abkühlung, um fest zu werden; sind aber einige Krystalle darin entstanden, so vollzieht sich die weitere Krystallisation langsam bereits bei $+15^\circ$ und man erhält dann lange Nadeln, welche denen des Trimethylcarbinols sehr ähnlich sind.

Zur Bestimmung des Siedepunktes wurde das Pentamethyläthol über eine kleine Menge wasserfreien Baryt in einem Apparate destillirt, dessen Vorlage durch ein Chlorcalciumrohr abgesperrt war. Obgleich nur eine kleine Menge Substanz zu dieser Bestimmung verwendet werden konnte, beobachtete man doch einen ziemlich constanten Siedepunkt bei 131 bis 132° , während sich der Quecksilberfaden ganz in Dampf befand und der Barometerstand annähernd 760 MM. betrug.

Das Pentamethyläthol zieht sehr begierig Wasser an und wandelt sich damit sogleich in das krystallirte Hydrat um. Man beobachtet auch an den Wandungen der Gefässe, welche

die wasserfreie Verbindung enthalten, die Bildung von Krystallen des Hydrats, wenn atmosphärische Luft eindringen kann. Leitet man einen feuchten Luftstrom in das Innere eines Gefäßes mit Pentamethyläthol, so findet die Bildung des Hydrates durch Vereinigung der beiden Bestandtheile in Dampf- form statt und die Atmosphäre des Gefäßes erfüllt sich mit herumkreisenden kleinen glänzenden Blättchen. Die Erscheinung ist ähnlich der, welche man beim raschen Erhitzen der Benzoësäure in einem Proberohr wahrnimmt.

Auffallenderweise ist der Schmelzpunkt des Hydrats etwa 65° höher gelegen als der des Pentamethyläthols selbst, während doch das entsprechende Hydrat des Trimethylcarbinols, welches letztere bei $+25^{\circ}$ schmilzt, erst unter 0° fest wird.

Der alkoholische Charakter des Pentamethyläthols tritt deutlich bei der Bildung seiner Halogenderivate hervor.

Das Pentamethyläthylchlorür $C_7H_{15}Cl = C_2(CH_3)_5Cl$ wurde durch allmäligen Zusatz von Phosphorpentachlorür zum Hydrat des Pentamethyläthols erhalten. Unter sogleich eintretender heftiger Reaction wird die Masse flüssig. Nach Zusatz eines geringen Ueberschusses von Phosphorpentachlorid wurde etwas erwärmt und dann mit kaltem Wasser geschüttelt. Sind die Chlorphosphorverbindungen zersetzt, so scheidet sich die organische Chlorverbindung als eine weiße feste Masse ab. Sowohl durch den Geruch als auch das Aussehen erinnerte das Chlorür sehr an künstlichen Campher (Camphenchlorhydrat); es ist löslich in Alkohol, namentlich in warmem und krystallisiert aus der heißen alkoholischen Lösung beim Erkalten in nicht bestimmt ausgebildeten weißen Nadeln. Bei etwa 136° schmilzt das Chlorür zu einer farblosen Flüssigkeit, welche beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Bei stärkerem Erhitzen verflüchtigt es sich und bildet ein weißes krystallinisches Sublimat.

Die Verbindung ist selbst bei gewöhnlicher Temperatur sehr flüchtig, so daß kleine Mengen an der Luft liegend sehr rasch verschwinden. Beim Aufbewahren des Chlorürs in einer zugeschmolzenen Röhre bilden sich allmählig dicke durchsichtige und glänzende prismatische Krystalle. Das Chlor der Verbindung wird sehr leicht eliminirt, denn schon beim Schütteln derselben mit einer lauwarmen Lösung von Silbernitrat findet sofort Ausscheidung von Chlorsilber statt.

Da zur Chlorbestimmung nur ein kleiner Theil der Substanz verwandt werden konnte, so wurde nur ein annäherndes Resultat erhalten.

0,0675 Grm. lieferten 0,0590 Chlorsilber.

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_{15}Cl$.
Cl	25,38	26,39.

Pentamethyläthyljodür $C_7H_{15}J = C_2(CH_3)_5J$ bildet sich in gleicher Weise wie die Jodüre anderer tertiärer Alkohole bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf den neuen Alkohol. Es wurde in eine concentrirte alkoholische Lösung des Pentamethyläthylhydrats Jodwasserstoffgas bis zur Sättigung eingeleitet. Das Jodür, welches sich in Form eines aus schweren weissen Flocken bestehenden Breies abscheidet, wird auf einem Filter gesammelt, mit Wasser ausgewaschen, zwischen Fließpapier gepreßt und an der Luft getrocknet. So dargestellt bildet es, ähnlich der entsprechenden Chlorverbindung, eine campherähnliche weisse, in Alkohol wenig lösliche Masse. Beim Aufbewahren bräunt sich die Verbindung, namentlich am Licht. Beim starken Erhitzen sublimirt ein Theil, während sich ein anderer Theil unter Ausstossung von Joddämpfen zersetzt. Ungefähr bei 140 bis 142° schmilzt das Jodür unter Braunfärbung durch freies Jod und erstarrt beim Erkalten zu einer braunen krystallinischen Masse. Die bei einer Jodbestimmung gewonnenen Resultate entsprechen der Formel $C_7H_{15}J$:

0,1885 Grm. Substanz gaben 0,1970 Jodsilber.

	Gefunden	Berechnet
J	56,47	56,19.

Dieses Jodür diente zur Darstellung eines neuen Kohlenwasserstoffs C_7H_{14} von folgender Constitution :

Zur Darstellung dieses Kohlenwasserstoffs wird das Jodür in einem mit Liebig'schem Kühler verbundenen Kolben durch eine Mischung von alkoholischer Kalilauge und gepulvertem caustischem Kali behandelt. Beim Kochen der Flüssigkeit bemerkt man noch nicht sogleich den Eintritt einer Reaction, aber sie tritt einige Augenblicke später ein und vollzieht sich sehr rasch, während sich gleichzeitig die Flüssigkeit von ausgeschiedenem Jodkalium trübt. Man destillirt und behandelt das Destillat mit Wasser, wodurch sich der neue Kohlenwasserstoff in Form eines leichten, auf dem Wasser schwimmenden Oels abscheidet.

Das neue Heptylen bildet eine farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem, gleichzeitig an Campher und Terpentinöl erinnerndem Geruch, der keinerlei Aehnlichkeit hat mit dem eigenthümlichen Geruch der meisten Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} , z. B. des gewöhnlichen Amylens. Eine gewisse Analogie dieses Heptylens mit Kohlenwasserstoffen der Camphengruppe zeigt sich auch in seinem Verhalten gegen Chlor- und Jodwasserstoff. Diese werden von dem Heptylen begierig aufgenommen, unter Bildung der bereits oben beschriebenen campherähnlichen Halogenüre. Der Kohlenwasserstoff bleibt bei niederen Temperaturen selbst in einer Kältemischung aus Schnee und krystallisirtem Chlorcalcium flüssig.

Das neue Heptylen verbindet sich auch leicht mit Brom und entfärbt dasselbe augenblicklich. Diese Reaction wurde

zur Bestimmung der Natur dieses Kohlenwasserstoffs benutzt, indem man allmählig Brom zu der abgekühlten Flüssigkeit zusetzte, bis diese durch etwas freies Brom eben eine Färbung annahm.

0,2010 Grm. des Kohlenwasserstoffs lieferten 0,5290 Bromür, was genau der Gleichung $C_7H_{14} + Br_2 = C_7H_{14}Br_2$ entspricht.

Das erhaltene Bromür bildet bei gewöhnlicher Temperatur einen halbdurchsichtigen festen Körper, der bei schwachem Erwärmen leicht schmilzt. Brom wirkt aber auf das Bromür derart ein, daß sich Bromwasserstoff entwickelt und eine ölige schwere Flüssigkeit gebildet wird.

Ueber die Einwirkung von Brom auf Protocatechusäure, Gallussäure und Tannin; von J. Stenhouse *).

Einwirkung von Brom auf Protocatechusäure.

Barth hat gezeigt (diese Annalen **142**, 246), daß wenn Brom in der Kälte, und zwar im Ueberschuß, auf Protocatechusäure einwirkt, ein Aequivalent Wasserstoff durch Brom ersetzt wird und Monobromprotocatechusäure $C_7H_5BrO_4$ entsteht. Ich habe nun gefunden, daß wenn diese Bromprotocatechusäure, oder auch Protocatechusäure selbst mit einem Ueberschuß von Brom in zugeschmolzenen Röhren auf 100° erhitzt wird, die Reaction ganz anders verläuft; es

*) Als Separatabdruck vom Verfasser mitgetheilt. Eine vorläufige Notiz erschien über diesen Gegenstand in Chem. News **29**, 95.