*Das Silbersalz aus dem Destillat.**Erste Ausscheidung :*

0,469 Grm. des Salzes gaben 0,283 Ag = 60,84 pC. Ag.

Zweite Ausscheidung :

0,4695 Grm. des Salzes gaben 0,2805 Ag = 59,66 pC. Ag.

Berechnet für $C_4H_9O_2Ag$ 64,67 pC. Ag." " $C_4H_9O_2Ag$ 59,66 pC. Ag.

Aus diesen Analysen ist zu ersehen, daß bei der Oxydation des Allyldiäthylcarbinols neben dem Diäthylketon Essigsäure und Propionsäure erhalten wurden. Der nach der Destillation der Oxydationsproducte erhaltene und mit Aether extrahirte Rückstand gab nach der Entfernung des Aethers eine bräunliche Masse, die sich nur zum Theil in Wasser löste. Die wässerige saure Lösung, erst auf dem Wasserbade, danach im Vacuum über Schwefelsäure eingedunstet, hinterließ die Säure als dickflüssigen Syrup, welcher mit CO_2Ba behandelt ein krystallinisches Baryumsalz gab. Wegen Mangel an Material wurde dieses Salz noch nicht weiter untersucht.

Ueber die Einwirkung des tertiären Butyljodürs auf Isobutylen bei Gegenwart von Metalloxyden;

von *J. Lermontoff* *).

Die Oxydationsproducte des Isodibutylens zeigen deutlich, daß seine chemische Constitution durch folgende Formel ausgedrückt werden muß :

*) Aus Bullat. de l'académie des sciences de St. Pétersbourg von Prof. Butlerow mitgetheilt.

d. h. das Isodibutylene erscheint als Isobutylene, worin 1 At. Wasserstoff der Methylengruppe durch das tertiäre Butyl substituiert ist. Seine Bildung durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Trimethylcarbinol kann nach der von Butlerow vorgeschlagenen Erklärung als in zwei Phasen vor sich gehend angenommen werden. Zunächst bildet sich durch Austritt eines Moleculs Wasser aus Trimethylcarbinol Isobutylene und dann findet zwischen diesem und einem zweiten Molecul Trimethylcarbinol eine neue Anhydridbildung statt. Andererseits ist es nicht unmöglich, daß zunächst Wasserabspaltung durch Schwefelsäure auf Kosten zweier Molecule Trimethylcarbinol zugleich unter Bildung von tertiärem Butyläther vor sich gehen könnte. Aus diesem würde dann durch Verlust von H_2O Isodibutylene entstehen. Die erste dieser zwei Auffassungen scheint die einfachste und wahrscheinlichste zu sein. In diesem Falle konnte man erwarten, einen Kohlenwasserstoff von der Formel C_8H_{18} zu bekommen, wenn man statt des Trimethylcarbinols ein Haloïdderivat des Radicals C_4H_9 bei Gegenwart eines Metalloxyds auf Isobutylene einwirken ließe. Das bei meinen Versuchen angewendete Isobutylene war durch Einwirkung von alkoholischer Kalilösung auf Isobutyljodür erhalten worden *).

Das tertiäre Butyljodür war dargestellt worden, indem man Isobutylene durch rauchenden JH bei 0° absorbiren ließ. Das so erhaltene Jodür wurde mit Wasser gewaschen, über Cl_2Ca getrocknet und ohne vorhergehende Destillation filtrirt.

*) Bei einigen Versuchen verwendete ich Isobutylene, das nach der in neuerer Zeit von Puchot (Compt. rend. 85, 757; *d. Red.*) vorgeschlagenen Methode dargestellt war. Ich glaube bei dieser Gelegenheit bemerken zu sollen, daß sich die Ausbeute des Gases bedeutend erhöht, wenn man eine aus 200 Grm. SO_4H_2 und 40 Grm. Wasser bestehende Säure anwendet, ebenso, daß sich der schwefelsaure Kalk mit Vortheil durch gepulvertes Glas ersetzen läßt. 200 Grm. Schwefelsäure lieferten unter den angeführten Bedingungen 86 bis 40 Liter Isobutylene, während ich nach der Methode von Puchot nur 8 bis 10 Liter erreichen konnte.

Was das zu verwendende Oxyd betrifft, so blieb ich nach verschiedenen Versuchen bei dem Calciumoxyd stehen, da es sehr glatte Resultate liefert. Die Oxyde von Zink und Magnesium scheinen übrigens keinen bemerkenswerthen Einfluss auf die Beschaffenheit und das Verhalten des erhaltenen Products auszuüben.

Der Versuch wurde in folgender Weise ausgeführt. Man sättigte das Jodür bei -10° mit Isobutylen. Die Absorption des Gases war unter diesen Umständen eine ziemlich beträchtliche. So nahmen 15 Grm. Jodür 7 bis 8 Liter Gas auf, indem sich das Volum der Flüssigkeit sehr bemerkbar vergrößerte.

Die so erhaltene Lösung wurde rasch in eine zuvor hergerichtete Röhre eingefüllt, welche doppelt so viel gepulverten Kalk enthielt, als zur Bindung des im Jodür enthaltenen Jods erforderlich war. Dann wurde die Röhre vor der Lampe sofort zugeschmolzen und während 20 Stunden bei 100° erhitzt. Es ist für den richtigen Gang der Reaction unerlässlich, dass das Isobutylen im Ueberschuss vorhanden ist, im entgegengesetzten Falle wird die Quantität des zu erwartenden Products beträchtlich vermindert und der Inhalt der Röhren nimmt gelatinöse Consistenz und dunkelbraune Färbung an.

Bei richtigem Gang der Reaction erhält man ein schwach roth gefärbtes Product. Dieses wurde entweder von dem in der Röhre enthaltenen festen Niederschlag durch Decantation getrennt, oder die ganze Masse wurde bis zur völligen Lösung des unveränderten Kalks mit verdünntem ClH behandelt. In beiden Fällen wurde die Flüssigkeit der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Die farblose ölige Schicht, welche bei der Destillation übergeht, ist leichter als Wasser. Nachdem sie einige Stunden mit feuchtem Silberoxyd erwärmt worden war, um die letzten Spuren des Jodürs, welches unverändert geblieben sein konnte, zu zerstören, wurde sie rectificirt. Nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen

mit Chlorcalcium wurde das Product mit metallischem Natrium, oder noch besser mit einer Legirung von Kalium und Natrium 4 bis 5 Stunden gekocht. Es ging dann bei der Destillation zwischen 100 und 190° über. Bei der fractionirten Destillation wurden zwei verschiedene Flüssigkeiten erhalten, wovon die eine bei 102 bis 105°, die andere bei 177 bis 178° siedet. Der Siedepunkt sowie der Geruch der ersten Fraction, welche nahezu ein Drittel der Gesammtmenge des erhaltenen Products bildet, deuten auf Isodibutylen. Das spec. Gewicht dieser Substanz im flüssigen Zustande fand ich bei 0° = 0,737. Das spec. Gewicht des Isodibutylens nach den Beobachtungen von Butlerow ist = 0,734. Wenn man diesen Kohlenwasserstoff mit rauchender Salzsäure bei 100° erhitzt, so erhält man ein Chlorür von geringerem spec. Gewicht als das Wasser.

Nach der Methode von Carius wurden 23,5 pC. Cl darin gefunden.

Die Formel $C_8H_{17}Cl$ verlangt 23,9 pC. Cl.

Der Siedepunkt sowie das spec. Gewicht und die Analyse seines Chlorhydrats lassen keinen Zweifel über die Natur des erhaltenen Products. Es ist dasselbe Isodibutylen, welches Butlerow durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Isobutylen oder Trimethylcarbinol erhalten hat. Ich will bei dieser Gelegenheit bemerken, daß ich mich durch einen vorläufigen Versuch überzeugt habe, daß der Kalk bei mehrtägigem Erhitzen auf 100° keinerlei Einfluß auf Isobutylen allein ausübt.

Was die zweite erhaltene Flüssigkeit anbelangt, so zeigte ihr Siedepunkt schon ziemlich klar, daß ich hier Isotributylen unter den Händen hatte, welches nach Butlerow bei 177,5 bis 178,5° siedet. Es ist nöthig, daß ich hier die noch nicht veröffentlichten Resultate der Arbeiten Butlerow's über die Darstellungsweise, die Eigenschaften und Oxydationsproducte des Isotributylens berücksichtige. Bei einer specifischen Ge-

wichtsbestimmung meines Products, welches bei 177,5 bis 178,5° siedet, habe ich 0,774 erhalten, identisch mit der von Butlerow für das Isotributylene gefundenen Zahl. Die Oxydation des Isotributylens, welches in vorwiegender Menge bei der oben beschriebenen Reaction erhalten wurde, ist mit einem Gemisch von doppelt-chromsaurem Kali und Schwefelsäure, die mit dem gleichen Gewichte Wasser verdünnt war, ausgeführt worden. Die Mischung wurde 7 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Die Reaction giebt sich durch Farbenwechsel und langsame Kohlensäureentwicklung kund, Anfangs bemerkt man eine geringe Temperaturerhöhung. Vor der Trennung der erhaltenen Producte durch Destillation wurde das Gemisch durch eine große Menge Wasser verdünnt. Die ersten Portionen des Destillats enthalten eine ölige Flüssigkeit, welche vorzugsweise aus unverändert gebliebenem Kohlenwasserstoff besteht, die später übergehenden öligen Tropfen erstarren in der Vorlage und selbst im Kühler zu einer weissen Substanz, welche durch ihr Aussehen an Stearin erinnert. Diese Substanz, welche das Hauptproduct der Oxydation bildet, wurde durch Filtration von der sauren wässrigen Flüssigkeit, auf welcher sie schwimmt, getrennt, durch Abpressen zwischen doppeltem Filtrirpapier getrocknet und der Destillation unterworfen. Das Thermometer stieg bis auf 259°, aber die Menge der Substanz war unzureichend, um ihren Siedepunkt mit Genauigkeit festzustellen. Er ist aber jedenfalls sehr wenig verschieden von dem, welchen Butlerow für seine bei der Oxydation von Isotributylene erhaltenen festen Säure gefunden hat.

Die bei meinen Versuchen entstandene feste Säure beginnt gegen 61° zu schmelzen (Butlerow hat für seine Säure eine annähernde Zahl gefunden) und sie zeigt sich mit der Säure Butlerow's in allen Eigenschaften identisch. Man erhält also, wenn man das tertiäre Butyljodür auf Iso-

butylen bei Gegenwart von Kalk einwirken läßt, ausschließlich zwei Producte, das Isodibutylen und das Isotributylen, welche identisch sind mit den respectiven, durch directe Condensation des Isobutylens mit Schwefelsäure erhaltenen Kohlenwasserstoffen. Man kann den Proceß ihrer Bildung durch die folgenden Gleichungen ausdrücken :

Man kann freilich auch annehmen, daß sich das Isotributylen durch directe Einwirkung zweier Jodürmolecule auf ein Molecul Isobutylen bildet nach der Gleichung :

Das in diesem Falle erhaltene Isotributylen könnte aber nicht identisch sein mit dem, welches man durch Substitution von Wasserstoff im Isodibutylen durch das tertiäre Butylradical erhält. Wenn die erste der weiter oben gemachten Annahmen richtig ist, so müßte durch Einwirkung des tertiären Butyljodürs auf Isodibutylen (C_8H_{16}) jedenfalls ein Tributylen entstehen, welches mit dem durch Einwirkung desselben Jodürs auf Isobutylen C_4H_8 erhaltenen identisch ist. Um hierüber einige Aufklärung zn bekommen, wurde eine kleine Portion reinen Isodibutylens (vom Siedepunkt $102,5^\circ$) in einer zugeschmolzenen Röhre mit Kalk und tertiärem Butyljodür 24 Stunden bei 100° erwärmt. Das Reactionsproduct wurde nach der oben beim Versuche mit Isobutylen beschriebenen Methode gereinigt. Es war fast ganz reines Isotributylen gebildet worden, das nach einer fractionirten Destillation bei 177° siedete und bei 0° das spec. Gewicht 0,773 besaß.

Die Oxydation wurde in gleicher Weise wie oben ausgeführt und lieferte dieselben Resultate wie dort.

Es ist hiernach kein Zweifel, daß die beiden Producte identisch sind und daß immer dieselben Wasserstoffatome substituirt werden, ob das tertiäre Butyljodür bei Gegenwart

von Kalk auf Isodibutylen, oder auf zwei Molecule Isobutylen einwirkt. Eine vor Kurzem erschienene, einen analogen Gegenstand betreffende Notiz von Eltekoff hat mich momentan in meinen Arbeiten unterbrochen und mich veranlaßt, die oben angeführten Resultate zu publiciren. Meine Versuche sind indess nur der Anfang einer langen Reihe von Untersuchungen, die ich unternommen hatte, um die Synthese verschiedener Kohlenwasserstoffe, unter anderem des Kohlenwasserstoffs C_8H_{18} , welcher wahrscheinlich durch Einwirkung von tertiärem Amyljodür auf Isobutylen erhalten werden kann, zu realisiren.

Ueber das Tetramethyläthylen und dessen Derivate und über die chemische Structur des Pinakons;

von *D. Pawlow.*

Die chemische Structur des Pinakons, welches sich bei der Einwirkung von Natrium oder Natriumamalgam auf Aceton bildet, ist bis jetzt noch nicht festgestellt worden. Der grösste Theil der Chemiker neigt sich mehr zur Ansicht, daß das Pinakon vierfach-methylirtes Aethylenglycol und nicht vierfach-methylirtes Aethylidenglycol sei, obgleich noch bis jetzt keine directen Beweise vorhanden sind, die zwingen könnten, der Aethylenformel den Vorzug vor der Aethylidenformel zu geben. Zur Aufklärung dieser höchst interessanten Frage könnte die Synthese von Pinakon dienen. Wenn dasselbe wirklich vierfach-methylirtes Aethylenglycol ist, so müßte man, wenn man auf die gewöhnliche Art vom ungesättigten Kohlenwasserstoffe, dem Tetramethyläthylen, zum Glycole übergeht, das Pinakon erhalten. Dieser Kohlenwasserstoff entspricht einem der drei tertiären Hexylalkohole, dem Dimethylisopropylcarbinol und war bisher noch nicht erhalten worden. Daher übernahm ich es, die Hexylenvarietät darzustellen, ihre Eigenschaften und diejenigen einiger ihrer Derivate zu untersuchen, um dann zum entsprechenden Glycol überzugehen.