Die Einwirkung von Bromaluminium auf Aethylen und die Bromide der „Grenzalkohole;“

von

Gabriel Gustavson.¹⁾

Wie bei den aromatischen Kohlenwasserstoffen, so war ich auch hier ausser Stande, das Verhalten von Aethylen zu Bromaluminium bei absoluter Abwesenheit von Bromwasserstoff zu studiren; doch tritt die Reaction nur in höchst unbedeutendem Maasse auf, wenn das Aethylen trocken und jegliche Einwirkung von Feuchtigkeit auf Bromaluminium nach Möglichkeit vermieden worden ist. In Gegenwart von Bromwasserstoff vollzieht sich dagegen die Reaction leicht und unter Wärmeentwicklung.

Wenn man den Versuch derart anstellt, dass man durch ein gebogenes, U-förmiges Rohr, an dessen Wänden Bromaluminium vertheilt ist, vollkommen trockenes und reines Aethylen und trockenen Bromwasserstoff leitet, so lässt sich eine Erwärmung an der Stelle, wo das Gemenge der Gase mit Bromaluminium zusammentrifft, beobachten; letzteres tritt theilweise sogleich in Reaction, theilweise löst es sich in den entstehenden Produkten, unter denen sich stets Aethylbromid vorfindet; das Gemisch fliesst in das untere Knie des Rohres und füllt dasselbe. Die diese Lösung durchstreichenden Gase (Aethylen und Bromwasserstoff) fahren fort, auf das Bromaluminium einzuwirken. Es ist nothwendig, dass man das Aethylen lange Zeit durchleitet, wenn man wünscht, dass alles Bromaluminium zur Wirkung gelangt. Die Reaction verläuft schon bei 0°²⁾, doch wird

¹⁾ Aus dem russischen Werke „Ueber die Beziehungen der organischen Verbindungen zu den Haloidsalzen des Aluminium“, Moskau, 1883, vom Verf. mitgetheilt.

²⁾ Wenn die Reaction bei 0° erfolgt, so bildet sich eine bedeutende Menge Aethylbromid, dessen Vorhandensein leicht nachgewiesen werden kann, dadurch dass man das Gemenge mit Wasser zersetzt und das ausgeschiedene Oel mit Wasserdämpfen überdestillirt. Bei

162 Gustavson: Die Einwirkung von Bromaluminium

sie beim Erwärmen auf 60° — 70° sehr beschleunigt, wobei allerdings die Nebenprocesse, von denen weiter unten die Rede sein wird, sehr befördert werden. Aus dem erhaltenen, nicht flüchtigen Produkte entfernt man die Beimengungen auf folgende Weise. Ein durch das Produkt durchgeleiteter Strom trockner Kohlensäure entzieht ihm Bromwasserstoff, Aethylen und Aethylbromid. Wenn die Reaction zu Ende geführt worden ist (was sich durch zeitweises Wägen des Rohres constatiren lässt, durch welches vor dem jedesmaligen Wägen Kohlensäure durchgeleitet werden muss; sobald das Gewicht desselben, nachdem das Maximum erreicht, äusserst langsam abzunehmen beginnt, wird die Reaction eingestellt), so kann das erhaltene Produkt direct analysirt werden — die weiteren Reinigungen sind hier nicht anwendbar und die unten angeführten Analysen sind mit derart dargestelltem Produkte ausgeführt. Ist aber die Reaction nicht beendet worden, d. h. wenn noch freies Bromaluminium übrig geblieben, so lässt sich letzteres doch entfernen, wenn man das von Bromwasserstoff und Aethylbromid durch CO_2 befreite Produkt mit trocknen und sehr leicht flüchtigen Fractionen von Naphta auszieht. Der nach dem Auswaschen in dem Produkt gelöste Petroleumäther wird aus ihm entfernt, indem man von Neuem einen Strom von CO_2 durchleitet. Die Zusammensetzung des ausgewaschenen Produktes ist dieselbe (in den Grenzen der analytischen Fehler), wie des ohne Auswaschen nach voller Beendigung der Reaction erhaltenen. Das Produkt ist eine orangenfarbene Flüssigkeit von der Consistenz des wässrigen Glycerins, selbst unter vermindertem Druck nicht flüchtig; es zeigt eine grosse Aehnlichkeit mit

der zweiten Destillation des trocknen Oeles lässt sich leicht nachweisen, dass es hauptsächlich aus Aethylbromid mit geringer Beimengung von Kohlenwasserstoffen, die sich in Folge der Zersetzung des Kohlenwasserstoffbromaluminiums mit Wasser gebildet hatten und über 100° siedeten, besteht. Bemerkenswerth ist die Leichtigkeit, mit der sich Aethylen in Gegenwart von Bromaluminium mit Bromwasser verbindet. Als ich Aethylen und Bromwasserstoff durch abgekühlte Röhren unter sonst gleichen Bedingungen, aber bei Abwesenheit von Bromaluminium durchleitete, vermochte ich nicht die Bildung von Aethylbromid zu constatiren.

den Verbindungen der aromatischen Kohlenwasserstoffe mit Bromaluminium. Das Produkt soll Kohlenwasserstoffbromaluminium genannt werden, da es aus einer Verbindung von Kohlenstoff, Wasserstoff, Brom und Aluminium besteht. Es erstarrt selbst nicht bei -15° , löst sich weder in CS_2 noch in Petroleum, noch in Petroleumäther, mischt sich aber in jeglichem Verhältniss mit Methyl- und Aethylbromid. Mit Wasser zersetzt es sich ohne Gasentwicklung, unter Bildung flüssiger, schwer flüchtiger, ungesättigter Kohlenwasserstoffe, die nach Kampher riechen und von 150° — 300° und höher sieden; sie verharzen leicht an der Luft und verbinden sich sehr begierig mit Brom; die Bromadditionsprodukte sind jedoch sehr unbeständig und zerfallen unter Entwicklung von Bromwasserstoff.

Die Bestimmungen des Broms und des Aluminiums in dem Kohlenwasserstoffbromaluminium wurden auf folgende Weise vorgenommen. Die in zugeschmolzenem Rohr abgewogene Substanz wurde mit Wasser zersetzt, wobei das Röhrchen in einer Stöpselflasche zerschlagen wurde. Die wässrige Lösung des Bromaluminiums wurde von den unlöslichen organischen Produkten abfiltrirt und ein Theil derselben wurde zur Bestimmung des Broms (als Bromsilber) verwandt; der andere aber diente, nach dem Abdampfen und Glühen des Restes mit der Gebläselampe, zur Bestimmung des Aluminiums (als Aluminiumoxyd). Zur Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs wurde das Produkt im Platinschiffchen entweder mit chromsaurem Blei oder mit platinirtem Asbest (nach Kopffer) verbrannt. Auf diese Weise wurden die nachstehenden Analysen ausgeführt.

1. 0,266 Grm. Subst. gaben 0,467 Grm. AgBr, d. h. 74,70 % Br.
2. 0,2925 Grm. Subst. gaben 0,513 Grm. AgBr, d. h. 74,83 % Br.
3. 0,1875 Grm. Subst. gaben bei einer Brombestimmung nach Carius 0,330 Grm. AgBr, d. h. 74,88 % Br.

Aus dem Vergleiche des Resultates dieser Analysen mit den vorhergehenden ersieht man, dass alles in dem Produkt enthaltene Brom bei der Zersetzung desselben mit Wasser als Bromwasserstoff in die Lösung übergeht.

4. 0,664 Grm. Subst. gaben 0,1015 Grm. Al_2O_3 , d. h. 8,16 % Al.
5. 0,583 Grm. Subst. gaben 0,088 Grm. Al_2O_3 , d. h. 8,06 % Al.

164 Gustavson: Die Einwirkung von Bromaluminium

6. 0,459 Grm. Subst. gaben bei der Verbrennung im Sauerstoffstrome nach Kopffer, wobei unmittelbar hinter dem Platinschiffchen, vor dem platinirten Asbest, eine Schicht von Molekularsilber vorgelegt wurde, 0,0875 Grm. Wasser und 0,2459 Grm. CO_2 , d. h. 2,11% H und 14,61% C.

Die Verbindung $\text{AlBr}_3\text{C}_4\text{H}_8$ enthält Al = 8,5%, Br = 74,18%, C = 14,83%, H = 2,47%.

Der analogen Formel $\text{AlCl}_3\text{C}_4\text{H}_8$ kommen ziemlich nahe die Bestimmungen des Aluminiums und Chlors in dem Produkte der Einwirkung des Aethylens und HCl auf Chloraluminium. Dieses Produkt ist nach seinen Eigenschaften dem Produkte der Einwirkung von Aethylen und Bromwasserstoff auf Bromaluminium ähnlich, nur liegt die Temperatur, bei der die Reaction zwischen Chloraluminium, HCl und Aethylen anfängt, höher, nämlich gegen 100°. Zur Analyse wurde das nach völliger Beendigung der Reaction erhaltene Produkt verwendet, d. h., als alles Chloraluminium mit Aethylen und HCl in Reaction getreten war. Da das wasserfreie Chloraluminium sich durch seine äusserst geringe Löslichkeit in allen bekannten Lösungsmitteln auszeichnet, so erscheint die Entfernung eines etwaigen Ueberschusses desselben äusserst schwierig.¹⁾ Die Analyse ergab folgende Resultate:

1. 0,159 Grm. Subst. gaben 0,3465 Grm. AgCl, d. h. 56,71% Cl.
 2. 0,159 Grm. Subst. gaben 0,0425 Grm. Al_2O_3 , d. h. 14,27% Al.
 3. 0,1658 Grm. Subst. einer anderen Zubereitung gaben 0,3825 Grm. AgCl, d. h. 57,06% Cl.
 4. 0,344 Grm. Subst. gaben 0,0895 Grm. Al_2O_3 , d. h. 13,89% Al.
 5. 0,222 Grm. Subst. gaben 0,508 Grm. AgCl, d. h. 56,61% Cl.
 6. 0,444 Grm. Subst. gaben 0,1145 Grm. Al_2O_3 , d. h. 13,77% Al.
- Die Formel der Verbindung $\text{AlCl}_3\text{C}_4\text{H}_8$ verlangt 56,05% Cl und 14,47% Al.

Wenn man nach dem, was bisher dargelegt worden, urtheilen wollte, so könnte man denken, dass der verlaufende Process nicht complicirt sei und nur in der Polymerisation des Aethylens unter Beihülfe von Chlor- oder Bromwasser-

¹⁾ Die geringe Löslichkeit des Chloraluminiums zwang mich eben, in den meisten Fällen mit Bromaluminium zu arbeiten.

stoff bestehe. Doch erwies es sich bei näherem Studium, dass, ausser den bezeichneten Produkten, noch gasförmige Grenzkohlenwasserstoffe dem Processe ihre Entstehung verdanken. Der Aufklärung dieser eigenthümlichen Erscheinung sollen die folgenden Zeilen gewidmet sein.

Verbindet man das Ableitungsrohr des gebogenen U-förmigen Rohres, in dem die Reaction zwischen Aethylen, Bromwasserstoff und Bromaluminium stattfindet, mit einem Gasometer, so sammeln sich in dem letzteren brennbare Gase. Diese Gase bestehen aus Grenzkohlenwasserstoffen, denen auch Aethylen beigemengt ist, in dem Falle dass man es zu rasch durch Bromaluminium durchleitete, oder dass kein Ueberschuss von Bromwasserstoff vorhanden war. Doch enthalten die gesammelten Gase keine Polymere des Aethylens.¹⁾ Die Menge der entstehenden Grenzkohlenwasserstoffe ist aber von der Temperatur und von der Quantität des durch eine bestimmte Gewichtsmenge Bromaluminium durchgeleiteten Aethylens und Bromwasserstoffs abhängig. Je höher die Temperatur, bei der die Reaction stattfindet, und je grössere Quantitäten des Gemisches von Aethylen und Bromwasserstoff durch ein bestimmtes Gewicht von Bromaluminium durchgeleitet werden, desto mehr Grenzkohlenwasserstoffe entstehen. Wenn man mit einem langsamen Strom von Aethylen und Bromwasserstoff auf Bromaluminium bei 0° einwirkt, ohne die Reaction zu Ende zu führen, weil dazu ein lange andauerndes Durchleiten des Gemenges von Aethylen und Bromwasser erforderlich ist, so bilden sich verhältnissmässig die geringsten Mengen der gasförmigen Grenzkohlenwasserstoffe.

Um eine Vorstellung von der Menge der unter gewissen Bedingungen sich bildenden Grenzkohlenwasserstoffe zu geben, will ich folgenden Versuch anführen. Durch ein gebogenes Rohr, das 8 Grm. Bromaluminium enthielt und in einem Paraffinbade auf 100°—105° erhitzt wurde, leitete man ein

¹⁾ Beim Durchleiten des aufgefangenen Gases durch Brom wurde ein zwischen 126°—130° siedendes Oel erhalten, dessen letzte Fraction 87,0% Brom enthielt. (Aethylenbromid enthält 85,5% Br).

Gemenge von Aethylen und Bromwasserstoff. Auf 6 Grm. des entstandenen Kohlenwasserstoffbromaluminium erhielt ich 0,2547 Grm. Grenzkohlenwasserstoffe. Die Menge derselben wurde auf folgende Weise ermittelt. Die Gase wurden im Gasometer aufgefangen, durch Brom geleitet, getrocknet und über Kupferoxyd verbrannt. Auf diese Weise erhielt man 0,7661 CO_2 und 0,4124 H_2O , d. h. 0,20893 C und 0,04582 H; somit waren 0,2547 Grm. Kohlenwasserstoffe verbrannt, mit 82,01% C und 18% H, was der Zusammensetzung des Propane sehr nahe kommt.

Da an diesem Prozesse gleichzeitig Bromaluminium, Aethylen, Bromwasserstoff und Kohlenwasserstoffbromaluminium theilnehmen, so musste man vor allem, auf dem Wege der Ausschliessung, bestimmen, welche von den bezeichneten Körpern zur Bildung der Grenzkohlenwasserstoffe unumgänglich nothwendig sind. Oben war schon erwähnt, dass das Kohlenwasserstoffbromaluminium sich bei 120° nicht zersetzt und sogar bei noch etwas höherer Temperatur beständig ist, dass folglich die Entstehung der Grenzkohlenwasserstoffe nicht durch Zersetzung dieser Verbindung erklärt werden kann. Auf gleiche Weise wird das Kohlenwasserstoffbromaluminium nicht zersetzt, wenn man bei 100° in dasselbe Bromwasserstoff einleitet. Eine Zersetzung findet ebenfalls nicht statt, wenn man das Kohlenwasserstoffbromaluminium mit einem Ueberschuss von Bromaluminium erhitzt. Eben- sowenig entstehen die Grenzkohlenwasserstoffe, wenn man beim Erwärmen trocknes Aethylen durch das Kohlenwasserstoffbromaluminium durchleitet. Die Grenzkohlenwasserstoffe entstehen aber, wenn man ein Gemenge von Aethylen und Bromwasserstoff durch Kohlenwasserstoffbromaluminium, wenn auch bei 0° , durchleitet. So bestand das Gas, welches nach dem Durchleiten von $1\frac{1}{2}$ Lit. Aethylen mit Bromwasserstoff bei Zimmertemperatur durch 5,94 Grm. Kohlenwasserstoffbromaluminium (das aus Aethylen bei 0° erhalten worden war) aufgefangen wurde, aus Grenzkohlenwasserstoffen mit einer Beimengung von Aethylen. Nach der Bearbeitung mit Brom hinterblieb ein brennbares Gas, welches zur annähernden quantitativen Bestimmung in eine gewogene

auf Aethylen und die Bromide der „Grenzalkohole.“ 167

Menge Oleonaphta eingeleitet wurde; die Zunahme an Gewicht des letzteren war = 0,05 Grm.

Somit stellte es sich heraus, dass die Grenzkohlenwasserstoffe durch die Einwirkung von Aethylen und Bromwasserstoff auf Kohlenwasserstoffbromaluminium entstehen. Durch diese Schlussfolgerung wird, natürlicherweise, die Voraussetzung nicht ausgeschlossen, dass ein Theil der Grenzkohlenwasserstoffe in dem Momente der Bildung des Kohlenwasserstoffbromaluminiums entsteht, mit anderen Worten, dass die Bildung dieser Verbindung ohne die Entstehung einer Quantität der Grenzkohlenwasserstoffe nicht denkbar ist. Doch lässt sich diese Frage nicht auf dem Wege des Versuches entscheiden. Die Schlussfolgerung aber, dass Grenzkohlenwasserstoffe bei gemeinsamer Einwirkung von Aethylen und Bromwasserstoff auf Kohlenwasserstoffbromaluminium entstehen, und der Wunsch, den Vorgang nach Möglichkeit klar zulegen, haben mich zu dem Studium der Einwirkung von Aethylbromid und seinen Homologen auf Bromaluminium und seine Verbindungen mit den Kohlenwasserstoffradicalen geführt.

Einwirkung des Aethylbromids auf Bromaluminium.

Das Studium der Einwirkung von Aethylbromid auf Bromaluminium führte im Allgemeinen zu gleichen Resultaten, wie das Studium der Einwirkung des Aethylens und des Bromwasserstoffs auf dasselbe. Doch wurden die Versuche mit Aethylbromid, die in der Ausführung unendlich viel bequemer, theilweise in weit grösserem Maassstabe unternommen und haben zur Bestätigung der obigen Resultate geführt. Uebrigens stellte es sich dabei heraus, dass die Einwirkung von Aethylbromid auf Bromaluminium bei der Siedetemperatur des Aethylbromids anfängt, also eine höhere Temperatur, als bei der Einwirkung von Aethylen und Bromwasserstoff auf Bromaluminium, erforderlich ist. Die Lösung von Bromaluminium in Aethylbromid kann im zugeschmolzenen Rohre bei Zimmertemperatur ohne irgendwelche Aenderung aufbewahrt werden; beim Kochen der Lösung

168 Gustavson: Die Einwirkung von Bromaluminium

aber entweichen Bromwasserstoff und die Grenzkohlenwasserstoffe; zu gleicher Zeit entsteht Kohlenwasserstoffbromaluminium, dessen Zusammensetzung der Formel $\text{AlBr}_3\text{C}_4\text{H}_8$ stets nahe kommt, ungeachtet der Verschiedenheit der Temperatur, der Zeit und der Quantitäten der reagirenden Körper.

Erwärmt man in einem zugeschmolzenen Rohr 1 Mol. Bromaluminium mit 4 Mol. Aethylbromid eine Stunde lang auf 60° — 70° , so tritt alles Bromaluminium in Reaction und beim Oeffnen des Rohres zeigt sich ein gewaltiger, von Bromwasserstoff herrührender Druck; dem Bromwasserstoff sind stets brennbare Gase beigemengt. Nimmt man Aethylbromid in geringerer Menge, als oben angegeben, so tritt nicht alles Bromaluminium in die Reaction und krystallisirt nach dem Erkalten des Rohres theilweise aus. Das erhaltene nicht flüchtige, flüssige Produkt ist Kohlenwasserstoffbromaluminium, welches, zur Reinigung von Bromwasserstoff und Aethylbromid, in gebogene Röhren gebracht wird, durch die man alsdann einen Strom trockner CO_2 unter Erwärmen auf 60° — 70° durchstreichen lässt. Wenn ein Ueberschuss von Bromaluminium genommen worden war, so kann er, nach dem Durchleiten der CO_2 , durch Auswaschen mit den leicht flüchtigen Theilen des Petroleumäthers entfernt werden. Die Analyse des aus Aethylbromid erhaltenen Kohlenwasserstoffbromaluminiums gab folgende Resultate:

1. 1,2285 Grm. Subst. gaben 2,143 Grm. AgBr, d. h. 74,22% Br.
2. 1,087 Grm. Subst. gaben 1,895 Grm. AgBr, d. h. 74,17% Br.
3. 1,806 Grm. Subst. gaben 0,199 Grm. Al_2O_3 , d. h. 8,13% Al.

Die Resultate der Analyse sind somit ähnlich den für die aus Aethylen erhaltene Verbindung gewonnenen. Analoge Resultate werden erhalten, wenn man eine Lösung von Bromaluminium mit Ueberschuss von Bromäthyl im Kolben mit aufrecht stehendem Kühler im Paraffinbade auf 80° — 100° erhitzt. Folgende Data zeigen die Quantität der sich dabei bildenden Grenzkohlenwasserstoffe und des Kohlenwasserstoffbromaluminiums.

1. Aus 252 Grm. Bromaluminium und 275 Grm. Aethylbromid, beim Erwärmen im Paraffinbade (80° — 100°) im Verlaufe von

auf Aethylen und die Bromide der „Grenzalkohole.“ 169

10 Stunden, wurden gegen 11 Lit. der Grenzkohlenwasserstoffe entwickelt und 300 Grm. des Kohlenwasserstoffbromaluminiums gebildet. Bei der Bearbeitung des gemessenen Gasvolumens mit Brom und KHO (nach Berthelot) stellte es sich heraus, dass das Gas keine ungesättigten Kohlenwasserstoffe enthielt.

2. Aus 150 Grm. Bromaluminium und 150 Grm. Aethylbromid entwichen beim Erwärmen auf 70° — 80° im Verlaufe von 20 Stunden gegen 8 Lit. der Grenzkohlenwasserstoffe; zu Ende der Erwärmung entwich das Gas äusserst langsam. Es wurden 185 Grm. Kohlenwasserstoffbromaluminium erhalten.

Einwirkung von Bromäthyl auf Kohlenwasserstoffbromaluminium.

Die Grenzkohlenwasserstoffe und Bromwasserstoff entweichen ebenfalls bei der Einwirkung von Bromäthyl auf Kohlenwasserstoffbromaluminium, mag letzteres aus Aethylen, Aethylbromid oder aus den Grenzkohlenwasserstoffen nach der weiter unten beschriebenen Methode erhalten worden sein. Damit aber die Einwirkung von Bromäthyl auf Kohlenwasserstoffbromaluminium möglichst scharfe Resultate gebe, ist es, aus sehr begreiflichen Gründen, nothwendig, dass letzteres bei seiner Darstellung nicht einer andauernden Einwirkung von Bromäthyl oder Aethylen und Bromwasserstoff bei höherer Temperatur ausgesetzt werde. Deswegen benutzte ich bei solchen Versuchen hauptsächlich das aus den leichtflüchtigen Fractionen (bis 100°) des amerikanischen oder kaukasischen Petroleums dargestellte Kohlenwasserstoffbromaluminium. Aus 7,3 Grm. Kohlenwasserstoffbromaluminium, das aus Gasolin hergestellt ($74,14\%$ Br und $8,23\%$ Al), und 12 Grm. Aethylbromid entwichen beim Erwärmen im Kolben mit aufrecht stehendem Kühler bis zum Sieden von Bromäthyl (die Temperatur des Paraffinbades war gegen 100°) 0,34 Grm. Bromwasserstoff und 85 Ccm. Grenzkohlenwasserstoffe, die bei 760 Mm. Druck und bei 22° gemessen wurden.

Bromäthyl wirkt auf Kohlenwasserstoffbromaluminium nicht nur beim Erwärmen, sondern auch bei Zimmertemperatur ein. Bringt man im zugeschmolzenen Rohre ein Gemenge dieser Körper zusammen und lässt dasselbe bei

170 Gustavson: Die Einwirkung von Bromaluminium

gewöhnlicher Temperatur zwei bis drei Tage stehen, so kann man nach dem Oeffnen einen beträchtlichen Druck wahrnehmen; es entweicht ein Gemenge von Bromwasserstoff mit den Grenzkohlenwasserstoffen. Folglich reagirt Bromäthyl, welches auf Bromaluminium bei Zimmertemperatur nicht einwirkt, unter denselben Bedingungen auf Kohlenwasserstoffbromaluminium.

Aus allem oben Angeführten lässt sich die Analogie der Rolle des Bromaluminiums in seinen Verbindungen mit aromatischen und fetten Radicalen ersehen. Damit das Bromäthyl auf einen Kohlenwasserstoff reagire, ist es nothwendig, dass der letztere mit Bromaluminium verbunden sei. Bei der Reaction entweicht Bromwasserstoff. In den aromatischen Kohlenwasserstoffen findet dabei eine Substitution des Wasserstoffs durch Aethyl statt. Für das Kohlenwasserstoffbromaluminium, welches Fettradicale enthält, kann eine solche Substitution nicht nachgewiesen werden: das Produkt steht seiner Zusammensetzung nach dem ursprünglich genommenen Kohlenwasserstoffbromaluminium sehr nahe. Dieser letztere Umstand wird aber durch die Ausscheidung, während der Reaction selbst, von Grenzkohlenwasserstoffen erklärt. Alle Daten sprechen dafür, dass im gegebenen Falle die Substitutionsreaction gleichzeitig mit der Spaltung verläuft. Natürlicherweise hinterbleibt dabei, nach Ausscheidung der Grenzkohlenwasserstoffe, ein ungesättigteres Radical (vielleicht auch Radicale) in Verbindung mit Bromaluminium, als zu Anfang. Da aber als Hauptquelle der Grenzkohlenwasserstoffe Aethylbromid erscheint, so wird es begreiflich, warum sich die Zusammensetzung des Kohlenwasserstoffbromaluminiums nach der Reaction wenig ändert. Stellt man sich vor, dass die entweichenden Grenzkohlenwasserstoffe so viel Kohlenstoff enthalten, wie in dem in die Reaction getretenen Aethylbromid vorhanden, so ist anzunehmen, dass das Kohlenstoffbromaluminium nur einen Theil seines Wasserstoffs verliert, und es erscheint somit die Schwierigkeit, welche der Lösung der Frage nach der Verwandlung des Kohlenwasserstoffbromaluminiums entgegensteht, leicht begreiflich.

Zur weiteren Aufklärung des Thatbestandes wendete

auf Aethylen und die Bromide der „Grenzalkohole.“ 171

ich mich dem Studium der Einwirkung anderer Bromide auf Kohlenwasserstoffbromaluminium zu, indem ich von der Voraussetzung ausging, dass die Entscheidung der Frage, ob sich letztere Verbindung durch die Einwirkung von Aethylbromid weiter umwandelt, eben nur im gegebenen Falle eine besondere Schwierigkeit bot.

Einwirkung des primären und secundären Propylbromides auf Kohlenwasserstoffbromaluminium und Bromaluminium.

8,5 Grm. Kohlenwasserstoffbromaluminium derselben Zubereitung, wie bei den Versuchen mit Aethylbromid, wurden in ein kleines Kölbchen gebracht, das successive mit einem aufrecht stehenden Kühler, mit einem Absorptionsapparat für Bromwasserstoff und einem Gasometer verbunden war. In den Kolben wurden durch einen Hahntrichter 5 Grm. des primären Bromides eingegossen. Die Reaction wird ohne Erwärmen eingeleitet; um aber die erhaltenen Resultate mit den Resultaten der Einwirkung von Aethylbromid auf Kohlenwasserstoffbromaluminium vergleichen zu können, wurde das Kölbchen im Paraffinbade erhitzt. Unter diesen Bedingungen verläuft die Reaction sehr lebhaft. Die Entwicklung von Gasen hörte nach einer Viertelstunde auf. Es wurden erhalten 1,246 Grm. Bromwasserstoff und 290 Ccm. Gase (gemessen unter dem Druck einer Atmosphäre bei 20°) — weit grössere Quantitäten, als beim parallelen Versuch mit Aethylbromid. Das in dem Kölbchen zurückgebliebene Produkt der Einwirkung von Propylbromid auf Kohlenwasserstoffbromaluminium wurde, nach dem Auswaschen mit Petroleumäther, in ein U-förmig gebogenes Rohr gebracht, durch welches ich einen Strom von CO_2 unter Erwärmen auf 100° bis zum constanten Gewichte durchstreichen liess. Die Analyse des erhaltenen Produktes, das dunkler gefärbt und zähflüssiger war, vom Wasser schwieriger angegriffen wurde, als das zur Reaction genommene Kohlenwasserstoffbromaluminium, ergab folgende Resultate:

1. 0,2498 Grm. Subst. gaben 0,421 Grm. AgBr, d. h. 71,70% Br.
2. 0,4947 Grm. Subst. gaben 0,071 Grm. Al_2O_3 , d. h. 7,66% Al.

172 Gustavson: Die Einwirkung von Bromaluminium

3, 0,756 Grm. gaben 0,4916 Grm. CO_2 , d. h. 17,73 % C und 0,1826 Grm. H_2O , d. h. 2,68 % H.

Al = 7,66

Br = 71,70

C = 17,73

H = 2,68

99,77

Folglich ist die Zusammensetzung des analysirten Produktes eine andere, als die des zur Reaction genommenen Kohlenwasserstoffbromaluminiums. Nicht aller Kohlenstoff des reagirenden Propylbromides tritt mit den entweichenden Grenzkohlenwasserstoffen aus: ein Theil desselben bleibt mit den nicht flüchtigen Produkten der Reaction, die man auf folgende Weise interpretiren kann, verbunden. Zu Anfang wird der Wasserstoff des verwendeten Kohlenwasserstoffbromaluminiums durch Propyl substituirt; alsdann erfolgt eine Spaltung des erhaltenen Produktes unter Entwicklung von Grenzkohlenwasserstoffen. Diese letztere Reaction geht unter den gegebenen Bedingungen nicht bis an's Ende, d. h. bis zur Bildung von Kohle aus den ungesättigten Kohlenwasserstoffradicalen, die mit Bromaluminium verbunden, sondern nur bis zur Bildung ungesättigter Radicale, die mit Bromaluminium verbunden bleiben. Die Thatsache, dass das erhaltene Produkt schwerer durch Wasser zersetzt wird, als das zur Reaction genommene Kohlenwasserstoffbromaluminium, spricht für die grössere Beständigkeit dieses Produktes, zu dessen Bildung eine Abspaltung der Grenzkohlenwasserstoffe nothwendig war.

Bei der directen Einwirkung des primären oder secundären Propylbromides auf Bromaluminium entsteht ebenfalls Kohlenwasserstoffbromaluminium mit 70 %—71 % Brom. Bringt man im zugeschmolzenen Rohr Propylbromid mit Bromaluminium zusammen (auf 1 Theil Bromaluminium 5—10 Theile Propylbromid), und lässt man die erhaltene Lösung 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, so scheidet sich die Flüssigkeit in zwei, sich nicht mischende Schichten. Die untere, consistentere und dunklere, ist Kohlenwasserstoffbromaluminium. Die obere Schicht, welche durchsichtig und

auf Aethylen und die Bromide der „Grenzalkohole.“ 173

leicht beweglich ist, enthält ein Gemenge von flüssigem Bromwasserstoff, Grenzkohlenwasserstoffen und Bromid, das im Ueberschuss genommen war. Die Analyse der unteren, durch Einleiten von CO_2 bei 60° — 70° gereinigten Schicht, gab 71,2% Brom (0,270 Grm. Substanz gaben 0,452 Grm. AgBr). Eine Analyse desselben Produktes anderer Herstellung ergab 71,9% Brom und 7,87% Aluminium.

Einwirkung von Isobutylbromid auf Kohlenwasserstoffbromaluminium und Bromaluminium.

Noch deutlichere Resultate, welche die Fähigkeit des Kohlenwasserstoffbromaluminiums zur Substitution durch Alkyle darthun, erhielt ich beim Studium der Einwirkung von Isobutylbromid auf dasselbe. Die Reaction wurde in einem ähnlichen Apparate, wie bei der Einwirkung anderer Bromide auf Kohlenwasserstoffbromaluminium vorgenommen. Aus 8,5 Grm. Kohlenwasserstoffbromaluminium mit 74,14% Brom und 8,23% Aluminium und 7,5 Grm. Isobutylbromid wurden beim Erwärmen auf 100° 2,856 Grm. Bromwasserstoff und 600 Ccm. Gase (gemessen bei 22° und unter dem Druck einer Atmosphäre) erhalten. Die Reaction verläuft stürmisch und erfordert kein Erwärmen. Es wurde aber auf 100° erwärmt, um die Einwirkung von Isobutylbromid mit der anderer Bromide vergleichen zu können. Das erhaltene Gas, welches keine ungesättigten Kohlenwasserstoffe enthielt, wurde mit Kupferoxyd verbrannt. Es wurden erhalten 2,6304 Grm. CO_2 und 1,4538 Grm. H_2O ; das Gewicht des brennbaren Gases, welches 81,62% C und 18,3% H enthielt, betrug also 0,8788 Grm. Folglich ist die Zusammensetzung des erhaltenen Gases dieselbe, wie bei der Einwirkung von Aethylen und Bromwasserstoff (oder Aethylbromid) auf Bromaluminium (82,01% C, 18% H). Das nicht flüchtige Produkt der Reaction, welches durch Auswaschen mit Petroleumäther und Einleiten von CO_2 bei 100° gereinigt wurde, enthielt 67,8% Br (0,2574 Grm. Substanz gaben 0,408 Grm. AgBr). Die Erklärung dieser Reactionen ist dieselbe, wie die bei Propylbromid angeführte.

Führt man die Reaction ohne Erwärmen und wäscht

174 Gustavson: Die Einwirkung von Bromaluminium

man das erhaltene Produkt mit Petroleumäther aus, welcher sodann durch einen Strom von CO_2 entfernt wird, so enthält das Produkt noch weniger Brom.

1. 0,363 Grm. Subst. gaben 0,552 Grm. AgBr , d. h. 64,67 % Br.

2. 0,726 Grm. Subst. gaben 0,085 Grm. Al_2O_3 , d. h. 6,25 % Al.

Bei der directen Einwirkung von Isobutylbromid auf Bromaluminium in zugeschmolzenen Röhren, unter Beachtung der oben bei Propylbromid angegebenen Bedingungen, erhielt ich Kohlenwasserstoffbromaluminium mit einem noch geringeren Gehalte an Brom.

0,285 Grm. Subst. gaben 0,418 Grm. AgBr , d. h. 62,4 % Br.

Aus Isobutylchlorid und Chloraluminium wurde eine Verbindung erhalten, die 45,9 % Cl enthielt.

0,1485 Grm. Subst. gaben 0,267 Grm. AgCl ; die Formel $\text{AlCl}_3\text{C}_4\text{H}_8$ verlangt 56,05 %.

Ich stelle hier die Gewichtsmengen von Bromwasserstoff und die Volume der Gase, die bei der Einwirkung der Bromide auf Kohlenwasserstoffbromaluminium erhalten worden sind, zusammen.

Aethylbromid: 0,34 Grm. Bromwasserstoff; 85 Ccm. Gas,

Propylbromid: 1,236 Grm. Bromwasserstoff; 290 Ccm. Gas,

Isobutylbromid: 2,856 Grm. Bromwasserst.; 600 Ccm. Gas.

Man sieht aus den angeführten Zahlen, dass, je höher ein Bromid in der homologen Reihe steht, desto vollständiger seine Wirkung auf Kohlenwasserstoffbromaluminium ist. Als Maassstab für die Substitution kann die Entwicklung von Bromwasserstoff gelten; über die Zersetzungsreaction kann man nach der Zusammensetzung des Kohlenwasserstoffbromaluminiums nach der Reaction (im Vergleiche zu dem in die Reaction genommenen) und nach der Menge der entweichenden Grenzkohlenwasserstoffe urtheilen. So z. B. traten, nach der Menge des entwickelten Bromwasserstoffs, von 7,5 Grm. Isobutylbromid 4,83 Grm. in die Reaction. Das Gewicht der ausgeschiedenen Grenzkohlenwasserstoffe betrug 0,878 Grm. Im Ganzen waren in 4,83 Grm. Isobutylbromid 2,009 Grm. Kohlenwasserstoffradical enthalten. Folglich traten in das zum Versuch genommene Kohlenwasserstoffbromaluminium

(8,5 Grm.) 1,131 Grm. Kohlenstoff und Wasserstoff ein. In dem zum Versuche genommenen Kohlenwasserstoffbromaluminium (8,5 Grm.) waren 1,498 Grm. des organischen Radicals enthalten. Bezieht man sich auf die angeführten Angaben, so müssten es nach der Reaction 2,629 Grm. sein. In Wirklichkeit aber, wenn man sich auf die Menge des gefundenen Broms (67,8%) stützt, waren in den analysirten Produkte 2,357 Grm. enthalten. Für Propylbromid zeigte die Analyse des Reactions-Produktes eine Zunahme des organischen Radicals, wenn auch in einem geringeren Grade, als bei der Reaction mit Isobutylbromid. Endlich, bei der Einwirkung von Aethylbromid auf Kohlenwasserstoffbromaluminium, ändert sich die Zusammensetzung des letzteren fast gar nicht, doch wird nichtsdestoweniger die Reaction deutlich durch die Ausscheidung von Bromwasserstoff und Grenzkohlenwasserstoffen bezeichnet. Es bleibt anzunehmen, dass diese Reaction, welche in den allgemeinen Zügen den Reactionen anderer Bromide ähnlich ist, sich von denselben nichtsdestoweniger dadurch unterscheidet, dass aller Kohlenstoff und Wasserstoff des in die Reaction tretenden Aethylbromides als Grenzkohlenwasserstoff ausgeschieden wird. Unter solchen Bedingungen erscheint es sehr begreiflich, warum es äusserst schwierig ist, auf dem Wege der Analyse eine Aenderung in der Zusammensetzung des zur Reaction genommenen Kohlenwasserstoffbromaluminiums nachzuweisen, letzterer verliert nur einen Theil seines Wasserstoffs. Es liegen keine genügenden Anhaltspunkte vor, um anzunehmen, dass der Kohlenstoff des zur Reaction verwendeten Kohlenwasserstoffbromaluminiums an der Bildung von Grenzkohlenwasserstoffen Theil nimmt. Nach langer Einwirkung von Aethylbromid auf Kohlenwasserstoffbromaluminium steigt der Gehalt an Brom und Aluminium (ungefähr um 1%) und dieser Umstand scheint nicht allein auf einen Verlust von Wasserstoff hinzudeuten; doch muss man andererseits in Betracht ziehen, dass in Folge lange fortgesetzten Erwärmsens des Kohlenwasserstoffbromaluminiums, sowie beim Einleiten von CO₂ und anderen Operationen, die für die Einwirkung von überschüssigem Aethylbromid auf dasselbe unumgänglich

sind, für die Unveränderlichkeit der Substanz nicht eingestanden werden kann.

Die Frage über die Existenz eines Kohlenwasserstoffbromaluminiums mit einem geringeren Gehalte an Kohlenstoff als $\text{AlBr}_3\text{C}_4\text{H}_x$ (wo x gleich oder kleiner als 8) erscheint nicht uninteressant, zumal im Hinblick auf die Thatsache, dass aus dem Petroleum stets ein Produkt mit nicht weniger als 4 Kohlenstoffatomen erhalten wird. Um neue Daten zur Entscheidung der Frage zu gewinnen, ob das 4 Kohlenstoffatome einschliessende Radical in der empirischen Formel der Verbindung etwas Stabiles und Beständiges ausmacht, worin die Menge des Kohlenstoffs nicht verringert, sondern nur durch leicht verlaufende Substitutionen vergrössert werden kann, unterzog ich mich dem Studium der Einwirkung von Brommethyl auf Bromaluminium und Kohlenwasserstoffbromaluminium. Wollte man sich nach der beobachteten Thatsache allein richten, dass, je höher das zur Einwirkung auf Bromaluminium verwendete Bromid in der homologen Reihe steht, das entstehende Kohlenwasserstoffbromaluminium desto mehr organisches Radical enthält, so könnte man glauben, dass bei der Einwirkung des ersten und einfachsten Gliedes der Reihe auf Bromaluminium ein Kohlenwasserstoffbromaluminium von geringerem Gehalt an Kohlenstoff, als aus Aethylbromid, entstehen müsste. Es zeigte sich aber, dass Brommethyl auf Bromaluminium selbst beim Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren auf 180° im Verlaufe von mehreren Stunden nicht einwirkt. Dagegen vermag Brommethyl mit Kohlenwasserstoffbromaluminium in Reaction zu treten. Stützt man sich auf die oben angeführten Betrachtungen, so liesse sich erwarten, dass hierbei ebenfalls Kohlenwasserstoffbromaluminium entstehen müsste, welches weniger Kohlenstoff enthält, als dasjenige, welches durch Einwirkung von Aethylbromid erhalten wird. Die vorgenommenen Versuche ergaben aber, dass hierbei gerade das Umgekehrte stattfindet: es enthält nämlich das Kohlenwasserstoffbromaluminium nach der Reaction mehr organisches Radical, als vor derselben. Ueberschüssiges Brommethyl wurde im zugeschmolzenen Rohre mit Kohlenwasserstoffbromaluminium (enthaltend 74,14% Br u. 8,23% Al)

Winkler: Mittheilungen über das Germanium. 177

im Verlaufe von zwei Stunden auf 150° erhitzt. Beim Oeffnen des abgekühlten Rohres entwich eine grosse Menge von Bromwasserstoff und das überschüssige Brommethyl. Durch den mit Petroleumäther ausgewaschenen, nicht flüchtigen Rückstand wurde trockene CO_2 bis zum constanten Gewichte desselben durchgeleitet, und darauf die Menge des Broms und des Aluminiums bestimmt.

1. 0,2592 Grm. Subst. gaben 0,446 Grm. AgBr, d. h. 73,21% Br.

2. 0,5183 Grm. Subst. gaben 0,075 Grm. Al_2O_3 , d. h. 7,7% Al.

Aus diesen Angaben ist zu folgern, dass bei der Einwirkung von Brommethyl auf Kohlenwasserstoffbromaluminium ein Theil des Wasserstoffs im letzteren durch Methyl ersetzt wird, und es ergiebt sich aus denselben unzweifelhaft, dass das Kohlenwasserstoffbromaluminium nach der Einwirkung von Brommethyl mehr Kohlenwasserstoffradical enthält, als vor der Reaction.

Dieser Versuch spricht also für die Unmöglichkeit, ein Kohlenwasserstoffbromaluminium, das weniger Kohlenstoff enthält, als der Formel $\text{AlBr}_3\text{C}_4\text{H}_x$ entspricht, zu erhalten.

Moscow, Januar 1886.

Mittheilungen über das Germanium;

von

Clemens Winkler.

Im Februar dieses Jahres machte ich Mittheilung¹⁾ über die Auffindung eines neuen Elementes im Argyrodit von „Himmelsfürst Fundgrube“ bei Freiberg, doch vermochte ich zunächst nicht viel mehr zu melden, als die zweifellose Thatsache seiner Existenz. Ueber die Eigenschaften des „Germaniums“, über seinen chemischen Charakter und

²⁾ Ber. 19, 210.