mit alkoholischem Kali entsteht Jodkalium und ein süß riechendes Oel (leichter als Wasser) vom Siedep. 150—160°. Weitere Versuche über dieses eigenthümliche Condensationsproduct sollen demnächst in Angriff genommen werden.

Bei diesen Versuchen bin ich von Herrn Dr. M. Ikuta auf das Eifrigste unterstützt worden, wofür ich ihm hier meinen Dank aussprechen möchte.

Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der
Königlichen Akademie der Wissenschaften zu München.

(Eingelaufen am 5. August 1899.)

Zur Kenntniss der ungesättigten Verbindungen.

12. Ueber das feste Butadiëndibromid¹⁾;

von Johannes Thiele.

Das Butadiën, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$, liefert nach Griner²⁾ unter der Einwirkung von zwei Atomen Brom ein flüssiges Dibromid, welches die Formel $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHBr}-\text{CH}_2\text{Br}$ haben und sich beim Aufbewahren oder Erhitzen in zwei stereoisomere Dibromide, ein festes und ein flüssiges, von der Structurformel $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Br}$ umlagern soll. Die kürzlich von mir veröffentlichte Theorie der ungesättigten Verbindungen³⁾ fordert nun, dass das Butadiën, weil es zwei benachbarte Doppelbindungen enthält, Brom direct in 1,4-Stellung addirt und nicht in 1,2-Stellung,

¹⁾ Mittheilung 1—11, diese Annalen **306**, 87 ff.

²⁾ Compt. rend. **116**, 724; **117**, 553.

³⁾ Diese Annalen **306**, 87 ff.

Lässt man nun Brom auf stark gekühltes, in Chloroform gelöstes Butadiën einwirken und destillirt das Chloroform schnellstens im Vacuum bei einer 15—20° nicht übersteigenden Temperatur ab, so erhält man in guter Ausbeute direct das feste Butadiëndibromid vom Schmelzp. 53°, welches Griner als Umlagerungsproduct des von ihm angenommenen flüssigen 1,2-Dibromides ansieht. Da letzteres sich bei gewöhnlicher Temperatur langsam, bei 100° erst in einigen Stunden umlagern soll⁴⁾, so kann das feste Dibromid hier nicht daraus entstanden sein; das feste Dibromid ist primäres Einwirkungsproduct des Broms auf Butadiën.

Neben dem festen Dibromid entsteht allerdings stets in geringer Menge ein flüssiges. Ich vermuthe, es wird mit dem flüssigen 1,4-Dibromid Griner's identisch sein. Zu einer näheren Untersuchung standen mir bisher zu geringe Mengen zur Verfügung.

Ich weise noch darauf hin, dass Griner keinerlei Angaben macht, worauf er einen Unterschied zwischen dem von ihm angenommenen flüssigen 1,2-Dibromid und dem flüssigen 1,4-Dibromid begründet. Ersteres soll nach ihm unter 26 mm Druck bei 74—76° sieden⁵⁾, das andere unter 20 mm Druck bei 70°, also unter Berücksichtigung der Druckverschiedenheit bei der gleichen Temperatur. Irgend welche Angaben über das chemische Verhalten des sogenannten 1,2-Dibromides sind, abgesehen von der angenommenen Umlagerung, nicht gemacht.

Bei der Umwandlung des Butadiëns⁶⁾ in das Dibromid entsteht also ganz überwiegend *direct* das feste Dibromid neben einem flüssigen, dessen Constitution vorläufig dahin gestellt bleibt. Da Griner für das feste Dibromid die Formel

⁴⁾ Bull. soc. chim. [3] 9, 218.

⁵⁾ Compt. rend. 116, 724; Bull. soc. chim. [3] 9, 218 ist der Siedepunkt bei 2 cm zu 74—75° angegeben.

⁶⁾ Compt. rend. 117, 553.

annimmt, so wäre damit festgestellt, dass das Butadiën sicherlich ganz überwiegend, wahrscheinlich ausschliesslich, Brom in der 1,4-Stellung addirt. Es ist dieses Verhalten deswegen von Bedeutung, weil im Butadiën der einfachste Fall conjugirter Aethylenbindungen vorliegt. Bei den früher beschriebenen Bromadditionen in 1,4-Stellung⁷⁾ an die Säuren

könnte man einwenden, dass es sich hier um sehr complicirte Verbindungen handelte.

Der Griner'sche Beweis für die Constitution des festen Dibromides ist allerdings nicht ganz einwandfrei, er stützt sich im wesentlichen darauf, dass es durch Permanganat ein Glycol liefert, welches durch Kaliumcarbonat in ein Butadiëndioxyd übergeht:

Die Constitution des letzteren Körpers ist aber nicht mit voller Sicherheit festgestellt; er lässt sich durch Wasser in einen Erythrit verwandeln, was für die Oxydformel spricht, doch könnte immerhin auch ein äthylenoxydähnliches Derivat eines Dihydrofurans vorliegen und dann wäre das feste Butadiëndibromid ein 1,2-Dibromid:

Griner giebt nun zwar an⁸⁾, das feste Dibromid liefere bei Einwirkung von Brom leicht ein einheitliches Tetrabromid, nämlich das vom Schmelzp. 117°, ⁸⁾ was für die 1,4-Formel sprechen würde:

⁷⁾ Diese Annalen **306**, 96, 97, 176, 201.

⁸⁾ Compt. rend. **117**, 553.

Von einem 1,2-Dibromid, $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CHBr}-\text{CH}=\text{CH}_2$, wären beide Butadiëntetrabromide zu erwarten. Ich konnte diese Angabe Griner's nicht bestätigen, sondern erhielt beim Bromiren beide Butadiëntetrabromide nebeneinander, das niedrigschmelzende sogar überwiegend.

Aus diesen Gründen hielt ich es für nöthig, die Constitution des festen Dibromides auf anderem Wege zu beweisen. Oxydirt man dasselbe nach Griner mit Permanganat zu dem Glycol, so lässt sich dieses durch weitere Einwirkung der berechneten Menge Permanganat in Bromessigsäure überführen und zwar erhält man stets bedeutend mehr als ein Molekül.

Das ist nur mit der Reactionsfolge

zu erklären. Enthielte das Dibromid die Bromatome in 1,2-Stellung, so müsste $\alpha\beta$ -Dibrompropionsäure entstehen,

und selbst, wenn diese, was sehr unwahrscheinlich ist, weiterhin in Bromessigsäure überginge, dürfte höchstens ein Molekül erhalten werden.

Damit ist also bewiesen, dass im einfachsten Falle conjugirter Aethylenbindungen die Bromaddition in 1,4-Stellung erfolgt, in völliger Uebereinstimmung mit den von mir vertretenen theoretischen Ansichten.

Durch Zinkstaub und Alkohol entsteht glatt wieder Butadiën, das Brom wird also wie bei den anderen Fällen von 1,4-Addition⁹⁾ wieder abgespalten unter Rückbildung des ursprünglichen Systems benachbarter Doppelbindungen.

Ueber das in geringer Menge entstehende flüssige Dibromid werde ich später berichten.

Griner hat über Darstellung und Eigenschaften der meisten hier in Betracht kommenden Körper nur kurze Angaben gemacht; ich gebe im Nachfolgenden ausführliche Beschreibungen, die eine Nachprüfung ermöglichen.

Experimenteller Theil.

Darstellung des Butadiëns.

Butadiëntetrabromid vom Schmelzp. 117°. Butadiën entsteht nach Caven¹⁰⁾ bei der Zersetzung von Amylalkoholdämpfen durch Hitze, doch sind dabei einige nicht näher angegebene Umstände zu beachten. Amylalkohol wird ziemlich schnell (350—400 g stündlich) durch ein 40 mm weites Eisenrohr destillirt, welches auf 40 cm Länge zu mittlerer Rothgluth erhitzt wird. Die gebildeten Dämpfe passiren einen gekühlten Kolben, einen Rückflusskühler und einen mit Eis gekühlten Kolben und treten schliesslich in einen eisgekühlten geräumigen Kugelapparat mit unverdünntem Brom. Bei richtigem Gange der Destillation wird in dem Kühler weder Kohlenstaub, noch Naphtalin oder dicker schwarzer Theer sichtbar, das Volumen des Broms nimmt erheblich zu und nach der Entfärbung desselben sind die Bromide nicht dunkel, sondern nur hellbraun gefärbt. Andernfalls ist meist die Temperatur zu hoch oder die Destillation zu langsam gewesen.

Der Apparat erfordert nur wenig Aufsicht, da eine Verstopfung durch ausgeschiedene Kohle nur selten eintritt, auch

⁹⁾ Diese Annalen **306**, 108.

¹⁰⁾ Diese Annalen **127**, 93.

Durch Zinkstaub und Alkohol entsteht glatt wieder Butadiën, das Brom wird also wie bei den anderen Fällen von 1,4-Addition⁹⁾ wieder abgespalten unter Rückbildung des ursprünglichen Systems benachbarter Doppelbindungen.

Ueber das in geringer Menge entstehende flüssige Dibromid werde ich später berichten.

Griner hat über Darstellung und Eigenschaften der meisten hier in Betracht kommenden Körper nur kurze Angaben gemacht; ich gebe im Nachfolgenden ausführliche Beschreibungen, die eine Nachprüfung ermöglichen.

Experimenteller Theil.

Darstellung des Butadiëns.

Butadiëntetrabromid vom Schmelzp. 117°. Butadiën entsteht nach Caven¹⁰⁾ bei der Zersetzung von Amylalkoholdämpfen durch Hitze, doch sind dabei einige nicht näher angegebene Umstände zu beachten. Amylalkohol wird ziemlich schnell (350—400 g stündlich) durch ein 40 mm weites Eisenrohr destillirt, welches auf 40 cm Länge zu mittlerer Rothgluth erhitzt wird. Die gebildeten Dämpfe passiren einen gekühlten Kolben, einen Rückflusskühler und einen mit Eis gekühlten Kolben und treten schliesslich in einen eisgekühlten geräumigen Kugelapparat mit unverdünntem Brom. Bei richtigem Gange der Destillation wird in dem Kühler weder Kohlenstaub, noch Naphtalin oder dicker schwarzer Theer sichtbar, das Volumen des Broms nimmt erheblich zu und nach der Entfärbung desselben sind die Bromide nicht dunkel, sondern nur hellbraun gefärbt. Andernfalls ist meist die Temperatur zu hoch oder die Destillation zu langsam gewesen.

Der Apparat erfordert nur wenig Aufsicht, da eine Verstopfung durch ausgeschiedene Kohle nur selten eintritt, auch

⁹⁾ Diese Annalen **306**, 108.

¹⁰⁾ Diese Annalen **127**, 93.

kann diese leicht herausgestossen werden, ohne dass man nöthig hat das Rohr aus dem Ofen zu nehmen. Die erhaltenen Bromide werden bei circa 20 mm Druck bis zum Siedep. 100° abdestillirt, der Rückstand erstarrt beim Erkalten durch Ausscheidung von Butadiëntetrabromid. Mitunter ist dasselbe rein genug, um nach dem Waschen mit Petroläther direct zur völligen Reinigung mit Dampf destillirt zu werden. Meistens ist es aber stark mit braunen Schmieren verunreinigt. Man kocht dann die ganze Masse mit Alkohol aus, giesst lauwarm von Harzen ab, behandelt das ausgeschiedene Tetrabromid noch einmal ebenso und destillirt dann mit Dampf, wobei es rein weiss erhalten wird.

Die Rückstände und Mutterlaugen enthalten noch erhebliche Mengen Butadiëntetrabromid. Man concentrirt sie und tropft sie in ein kochendes Gemisch von Zinkstaub und Alkohol. Die entweichenden Gase passiren einen Rückflusskühler und werden in einer kräftigen Kältemischung condensirt; der durchgehende Antheil wird in Brom-Chloroform geleitet. Der condensirte Antheil wird schliesslich auch bis zum Siedepunkt $+10^{\circ}$ in das Bromgemisch destillirt. Nach Abdestilliren des Chloroforms und Fällern mit eiskaltem Petroläther erhält man noch eine erhebliche Menge Tetrabromid. Gesamtausbeute 3—3,5 pC. vom angewandten Brom. Trotz dieser geringen Ausbeute und der umständlichen Aufarbeitung dürfte dieses Verfahren doch den anderen Darstellungsmethoden vorzuziehen sein, wenn man nicht grössere Mengen Kohlenwasserstoff aus comprimirtem Gas zur Verfügung hat, in welchem nach Caven-
t¹¹⁾ ebenfalls Butadiën enthalten ist.

Zur Analyse wurde das Tetrabromid aus Alkohol umkry-
stallisirt. Schöne, weisse Nadeln; Schmelzp. 117° .

0,2359 g gaben 0,4735 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_4H_6Br_4$	
Br	85,56	85,42

¹¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **6**, 70.

Reduction des Tetrabromids. Im Gemisch mit Alkohol und Zinkstaub reagirt das Tetrabromid äusserst heftig, so dass man die Reaction nicht mehr in der Gewalt hat.

In einem Kolben wurden 250 ccm Alkohol und 200 g Zinkstaub zum Sieden erhitzt. Auf den Kolben ist ein Extractionsapparat aufgesetzt, welcher 100 g Tetrabromid enthält. Die entweichenden Gase passiren einen kräftigen Walther'schen Metallkühler¹²⁾, einen Vorstoss und ein Chlorcalciumrohr und werden dann in einer Kältemischung condensirt. Bei geeigneten Dimensionen des Apparates und möglichster Vermeidung aller schädlichen Räume erhält man 80—90 pC. der Theorie an Butadiën (Siedep. — 5 bis — 4° bei 713 mm Druck, Thermometer in der Flüssigkeit; Siedepunkt nach Griner¹³⁾ + 1°). Soll das Butadiën gleich weiter bromirt werden, so leitet man es direct in einen gewogenen Kolben mit 100—150 g reinem Chloroform.

Festes Butadiëndibromid,

Die Bromirung geschieht zweckmässig in einem verschlossenen Kolben, durch dessen Stopfen ausser einem Thermometer die Führung eines Rührers geht. Derselbe besteht aus einem rechtwinklig gebogenen, beiderseits offenen Glasrohre, welches an der äusseren Seite des Knies ein Loch hat; in rasche Umdrehung gesetzt, wirkt es ähnlich wie der Witt'sche Rührer¹⁴⁾. Das mit dem vier- bis achtfachen Volumen Chloroform verdünnte Brom fliesst aus einem ausgezogenen Tropftrichter langsam durch den Rührer zu der möglichst stark gekühlten Lösung von Butadiën in Chloroform. Man erreicht auf diese Weise eine äusserst vollkommene momentane Mischung. Auch bei langsamem Zutropfen des Broms verschwindet die Farbe in tiefer Temperatur (— 10° bis — 17°) nicht sofort, sondern die Flüs-

¹²⁾ Chem.-Zeitung **20**, 462.

¹³⁾ Bull. soc. chim. [3] **9**, 218; Compt. rend. **116**, 724.

¹⁴⁾ Vergl. A. Frankenstein, Chem.-Zeitung **20**, 630.

sigkeit behält, so lange Brom zufliesst, eine schwach braune Färbung. Auch eine geringe Bromwasserstoffentwicklung tritt stets ein.

Nach Zugabe des Broms wird das Chloroform abdestillirt, vortheilhaft im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur, der Rückstand erstarrt dabei grösstentheils durch Ausscheidung des festen Bromids. Man kühlt stark in einer Kältemischung ab, versetzt mit leichtflüchtigem Petroläther, saugt ab und wäscht mit Petroläther. Es hinterbleibt reines, festes Dibromid vom constanten Schmelzp. 53° . Zur Analyse wurde es nochmals aus wenig Petroläther umkrystallisirt.

0,1460 g gaben 0,2566 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_4H_6Br_2$	
Br	74,77	74,80

Grosse Tafeln oder Blätter; äusserst flüchtig und die Augen sehr stark reizend. Leicht löslich in Petroläther, Aethyl- und Methylalkohol, sehr leicht in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln.

Aus den Mutterlaugen ist durch Abdestilliren im Vacuum noch eine weitere Menge festes Dibromid zu gewinnen, die letzten Mutterlaugen enthalten neben viel festem das flüssige Dibromid.

Bei keiner der zahlreichen Darstellungen wurde jemals ausschliessliche Bildung eines flüssigen Bromides wahrgenommen, auch nicht, wenn die Bromirung bei -17° bis -15° verlief und alle Operationen, auch das Abdestilliren des Chloroforms, im Vacuum innerhalb zweier Stunden geschahen. Unter diesen Umständen hätte das flüssige 1,2-Dibromid Griner's erhalten werden müssen, das bei 100° erst in einigen Stunden in die 1,4-Dibromide übergehen soll. Stets war das überwiegende Reactionsproduct festes Dibromid. Es ist also kein Grund, anzunehmen, letzteres Dibromid sei kein primäres Reactionsproduct.

Reduction des Dibromids. Tropft man eine alkoholische Lösung des Dibromids in ein heisses Gemisch von Zinkstaub und

Alkohol, so entwickelt sich in regelmässigem Strome *Butadien* (Siedep. — 5°), welches durch Umwandlung in die Bromide identificirt wurde.

Einwirkung von Brom auf das feste Dibromid. Sie soll nach Griner¹⁵⁾ ausschliesslich Tetrabromid vom Schmelzpunkt 117° liefern. Versetzt man das Dibromid, in Chloroform gelöst, mit der berechneten Menge Brom, so ist das Gemisch im zerstreuten Lichte erst nach 48 Stunden entfärbt, im Sonnenlichte geht die Entfärbung unter starker Erwärmung in einigen Minuten vor sich. Beim Verdampfen des Chloroforms hinterbleibt die berechnete Menge an Tetrabromiden. Petroläther lässt das hochschmelzende Tetrabromid ungelöst und hinterlässt beim Verdunsten Krystalle vom Schmelzp. 36—37°, also offenbar das niedrig schmelzende Bromid von Grimaux¹⁶⁾.

Die Menge des hochschmelzenden Tetrabromids beträgt nur 30—40 pC.

1,4-Dibrom-2,3-dioxybutan,

Griner oxydirt das Butadiëndibromid in Alkohol mit einprocentigem Permanganat. Die grosse Wassermenge bedingt wieder sehr viel Alkohol, um ein Ausfallen des Dibromids zu verhindern. Wendet man den oben erwähnten Rührapparat an und lässt das Permanganat durch den Rührer tropfen, so kann man ohne Bedenken mit fünfprocentigem Permanganat oxydiren, dem man ebensoviel Magnesiumsulfat zusetzt, um die Flüssigkeit neutral zu halten. Auf 15 g Dibromid wendet man 400 ccm Alkohol und 190 ccm Permanganat von 5 pC. (etwa 25 pC. über die Theorie) an, Reactionstemperatur 0° bis —2°. Man versetzt mit Schwefelsäure und Bisulfit, destillirt den Alkohol im Vacuum völlig ab und äthert aus. Der Aetherrückstand ergiebt aus Benzol krystallisirt über 60 pC. der Theorie an reinem Glycol. Schmelzp. 87° (nach Griner 83°).

¹⁵⁾ Compt. rend. **117**, 553.

¹⁶⁾ Bull. soc. chim. **48**, 32.

0,1334 g gaben 0,2021 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_4H_8O_2Br_2$	
Br	64,51	64,47

Weisse Nadeln, ziemlich löslich in Wasser, leicht in Alkohol, schwer in kaltem Benzol oder Chloroform.

Das *Diacetat* (dargestellt mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure in der Kälte) bildet aus Methylalkohol krystallisirt weisse Blätter oder Krystallkörner vom Schmelzpt. 100,5° (nach Griner 96°).

0,1268 g gaben 0,1433 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_8H_{12}O_4Br_2$	
Br	48,19	48,09

Oxydation des Dibromdioxybutans. Man löst die eben beschriebene Verbindung im zehnfachen Gewicht Wasser und versetzt mit der für drei Atome Sauerstoff berechneten Menge fünfprocentiger Permanganatlösung. Die nach einigen Stunden entfärbte Flüssigkeit (Temperatur nicht über 25°) wird filtrirt, angesäuert, mit Natriumsulfat gesättigt und mit alkoholfreiem Aether erschöpfend ausgeäthert. Man trocknet scharf mit Chlorcalcium und destillirt den theilweise erstarrenden Aetherrückstand im Vacuum. Dabei geht ohne jeden Vorlauf direct erstarrende Monobromessigsäure über vom Schmelzpt. 50—51°. Im Kolben bleibt ein geringer Rückstand, aus dem etwas unangegriffenes Dibromdioxybutan durch Krystallisation aus Benzol zu isoliren ist.

10 g gaben 5,5 g Bromessigsäure neben einer erheblichen Menge unangegriffenen Ausgangsmaterials.

10 g gaben 5,4 g Bromessigsäure und 2,1 g unangegriffenes Ausgangsmaterial. Berechnet für ein Molekül verbrauchtes Glycol 4,4 g, für zwei Moleküle 8,85 g.

20,2 g gaben 14,0 g Bromessigsäure und 1,6 g unangegriffenes Ausgangsmaterial. Berechnet für ein Molekül 10,4 g, für zwei Moleküle 20,8 g.

Er wird also stets über ein Molekül Bromessigsäure auf ein Molekül oxydirtcs Dibromdioxybutan erhalten.

Die Bromessigsäure wurde frei und als Silbersalz analysirt.

0,3356 g Säure gaben 0,4527 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_2H_3O_2Br$	
Br	57,55	57,40

I. 0,2661 g Silbersalz gaben 0,1162 Ag¹⁷⁾ und 0,2044 AgBr.

II. 0,6209 g (andere Darstellung) gaben 0,2705 Ag und 0,4755 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_2H_2O_2BrAg$	I.	II.
Ag	43,90	43,67	43,57
Br	32,52	32,62	32,59

Bei den vorstehenden Versuchen erfreute ich mich der ganz ausgezeichneten Unterstützung des Herrn Dr. J. Meisenheimer, dem ich auch an dieser Stelle bestens danke.

¹⁷⁾ Durch Reduction mit Formaldehyd und Natronlauge bestimmt, nach Vanino, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 3136.