Zum Verlauf der intramolekularen Umlagerung
zwischen Iso- und Tertiärbutylbromid, und zur
Kenntnis der dabei ins Spiel kommenden
katalytischen Wirkungen;

von *R. F. Brunel*.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität in
Syracuse, N. Y., U. S. A.]

(Eingelaufen 29. Juli 1911.)

Als erster Stufe später noch weiter fortzusetzender Versuche zur Ermittlung der Änderung der freien Energie bei einigen Reaktionen zwischen organischen Verbindungen von verhältnismäßig einfacher Struktur, habe ich mich seit einiger Zeit mit der Untersuchung der zwischen Iso- und Tertiärbutylbromid stattfindenden, umkehrbaren intramolekularen Umlagerung beschäftigt. Eine Bestimmung des zwischen diesen beiden Verbindungen beim Gleichgewicht bestehenden quantitativen Verhältnisses würde eine Berechnung des Unterschieds in ihrem Gehalt an freier Energie ermöglichen, welch' letztere weiterhin als Maß des Unterschieds in der von den Radikalen Iso- und Tertiärbutyl auf das Bromatom ausgeübten Affinität gelten würde.

Übereinstimmende Resultate sind nach ziemlich großen Schwierigkeiten erhalten worden durch mehrstündiges Erhitzen von Iso- bzw. Tertiärbutylbromid in zugeschmolzenen Röhren im Schießofen bei 260°, wobei Mischungen der beiden Bromide entstehen, die ungefähr 90 Proz. tertiäres Bromid enthalten, wie schon a. a. O. veröffentlicht worden ist.¹⁾ Diese Bestimmung ermöglicht aber nicht die erwünschte Berechnung der freien Energie, denn es ist keineswegs als unzweifelhaft vorauszusetzen, daß die beiden Verbindungen bei höherer Tem-

¹⁾ Brunel, Ber. d. d. chem. Ges. 44, 1000 (1911).

peratur eben in diesem selben Verhältnis existieren. Als erste Schwierigkeit ist hervorzuheben, daß bei jener hohen Temperatur die Bromide teilweise in Isobutylen und Bromwasserstoff dissoziiert sind, woraus folgt, daß die Ermittlung des Gleichgewichts eine Kenntnis des Dissoziationsgrades sowohl als auch der Natur der durch Wiedervereinigung der Dissoziationsprodukte gebildeten Bromide fordert. Der Versuch diese Fragen zu lösen hat mich zu einer Untersuchung des genauen Mechanismus dieser Umwandlung geführt, welche allerdings bei weit niedrigeren Temperaturen als 280° auch stattfindet; jene Temperatur wurde aber deswegen gewählt, weil sie einer raschen Erreichung des Gleichgewichts günstig ist.

Diese Umlagerung ist von Eltekoff¹⁾, Faworsky²⁾ und in neuerer Zeit auch von Michael und Leupold³⁾ untersucht worden. Eltekoff hat zwar darauf hingewiesen, daß die Reaktion, vom Isobutylderivat ausgehend, keine vollständige ist; unumstößlich wurde aber die Umkehrbarkeit dieser und anderer ähnlicher Umwandlungen erst von Faworsky nachgewiesen. Eltekoff hat zunächst angenommen, daß die Umlagerung auf die Dissoziation der Haloide in Isobutylen und Bromwasserstoff und darauffolgende Wiedervereinigung derselben zurückzuführen sei, und er hat das Vorkommen solcher Dissoziation bei höheren Temperaturen bestätigt. Wenn auch diese Erklärung eine Zeitlang dadurch fraglich war, daß die Umlagerung bei weit niedrigeren Temperaturen stattfindet, als jenen, wobei die Dissoziation zu bestätigen war, ist diese Schwierigkeit später durch Befunde von Menschutkin und Konowaloff⁴⁾ bzw. von Konowaloff⁵⁾ beseitigt worden, wonach die Disso-

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **6**, 1258 (1873) und **8**, 1244 (1875).

²⁾ Diese Annalen **354**, 325 (1907).

³⁾ Diese Annalen **379**, 263 (1911).

⁴⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **17**, 1361 (1884).

⁵⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **18**, 2808 (1885).

ziation der Alkylbromide, speziell der Tertiärbutyl- und Tertiäramylverbindungen, durch den Einfluß solcher Materialien wie Asbest, Glaspulver, oder durch die Wände des Gefäßes eine starke Beschleunigung erfährt. Eine solche Dissoziation könnte also bei den Umlagerungsversuchen wohl vorkommen. Trotzdem Meyer und Pond¹⁾, welche die Versuche von Menschutkin und Konowaloff wiederholten, ihre Ergebnisse gar nicht bestätigen konnten, hat Faworsky diese Erklärung des Umlagerungsverlaufs angenommen und sogar selbst einige ähnliche Fälle der Katalyse den bekannten hinzugefügt.²⁾

Michael und Leupold haben aber, auf neue Untersuchungen gestützt, einen wesentlich verschiedenen Standpunkt eingenommen. Nach zahlreichen Versuchen mit mancherlei katalytischen Agenzien vermochten sie keinerlei Einfluß weder auf den Grad noch die Geschwindigkeit der Dissoziation auszuüben. Hierdurch meinen sie die Resultate Konowaloffs sehr in Frage gestellt zu haben. Außerdem können sie, ebenso wie Eltekoff, keine Dissoziation bei den niedrigen Temperaturen beobachten, bei denen die Umlagerung stattfindet. Daher nehmen sie an, daß der Umlagerungsprozeß als intramolekular und der Dissoziationszustand nicht als eine Zwischenstufe zu betrachten sei. Indem sie aber zu dem Schluß kommen, daß keine katalytische Wirkung möglich ist, finden sie sich vor eine neue Schwierigkeit gestellt, die einer Erklärung bedürftig ist.

Sie finden nämlich, daß die bei Temperaturen von 100—262° gebildeten Gemische dieser Bromide annähernd 74 Proz. Tertiär- bzw. 26 Proz. Isobutylbromid enthalten, woraus nach der allgemein angenommenen Theorie hinsichtlich der Abhängigkeit der Gleichgewichtslage von den Reaktionsgeschwindigkeiten zu folgern wäre, daß das Isobutylderivat ungefähr dreimal so schnell wie das

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 18, 1623 (1885).

²⁾ Diese Annalen 354, 334 (1907).

tertiäre isomerisiert wird. Ihre Beobachtungen über die relativen Geschwindigkeiten, mit welchen die beiden Bromide sich diesem Gleichgewichtszustand nähern, zeigen aber, daß der Unterschied in den Geschwindigkeiten viel größer ist als der eben erwähnte Betrag, denn das Iso-derivat wird bei verschiedenen Temperaturen mehrere hundertmal so schnell wie das tertiäre umgelagert, d. h. die Umlagerungsgeschwindigkeiten der beiden Isomeren, aus Versuchen entnommen, die von den reinen Bromiden ausgehen, haben ein solches Verhältnis zueinander, daß beim Gleichgewichtszustand der Betrag des Tertiärbromids ungefähr 100 Proz. statt der beobachteten 74 Proz. sein sollte. Um diesem Widerspruch zu entgehen, äußern sie eine neue Ansicht über das Wesen des Gleichgewichts bei solchen intramolekularen Umlagerungen, wonach der Gleichgewichtspunkt nicht dadurch bedingt ist, daß zwei entgegengesetzte Reaktionen dort in gleichem Betrage verlaufen (denn die gefundenen Geschwindigkeiten stimmen mit jener Annahme nicht überein), sondern vielmehr jeder chemische Umsatz aus unbekannter Ursache bei dem Gleichgewichtspunkt aufhöre — das Gleichgewicht ist „*statisch*“ statt „*dynamisch*“. Isobutylbromid erleidet Umlagerung in das Tertiärderivat, bis das letztere 74 Proz. des Gemisches bildet, dann hört der Umsatz auf.

Diese ungewöhnliche Hypothese eines „*statischen Gleichgewichts*“ wird aber durch die unten zu beschreibenden Versuche *ganz unnötig*. Die Hypothese ist offenbar auf der *Annahme des gänzlichen Fehlens irgendwelcher katalytischer Wirkungen als unerläßlicher Grundlage* aufgebaut; und wenn es auch schwierig erscheint, einen mit diesen Verbindungen ausführbaren Versuch zu erdenken, welcher als endgültige Widerlegung dieser Hypothese zu gelten vermag, so werde ich doch zeigen, daß starke katalytische Wirkungen sich nicht nur als möglich, sondern in meinen Versuchen als unvermeidlich erweisen, und daß sie auch solcher Art sind, alle beobachteten und scheinbar anomalen Tatsachen zu er-

klären, ohne daß es einer einzigen neuen Annahme bedürfte. Wenn auch der Beweis der katalytischen Mitwirkung der Wände des Gefäßes zwar nur für meine eigenen Versuche streng gültig ist, wird es doch leicht sein zu zeigen, daß die hier gültige Erklärung auch mit keiner der von Michael und Leupold mitgeteilten Tatsachen im Widerspruch steht und daher bei ihren Versuchen angewandt werden kann. Im Falle einer so außergewöhnlichen Annahme wie der eines „statischen Gleichgewichts“ wird es *wohl genügen, sie als unnötig nachzuweisen*.

Zunächst wird es zweckmäßig sein, die Geschwindigkeitskoeffizienten zu berücksichtigen, welche unter der Annahme der Dissoziation in Isobutylen und Bromwasserstoff als Zwischenstufe bei dieser Umlagerung in Betracht kommen. Die betreffenden Umsätze lassen sich durch folgendes Schema wiedergeben, worin die kleinen Buchstaben Geschwindigkeitskoeffizienten und die großen Gleichgewichtskonstanten darstellen.

Der Endzweck dieser Untersuchung war die Bestimmung des Quotienten $\frac{\text{tertiäres Bromid}}{\text{Isobromid}} = K_m = \frac{K}{K'}$. Von welchen Geschwindigkeitskoeffizienten hängt nun der Wert von K_m ab? Augenscheinlich nicht unmittelbar oder ausschließlich von dem Quotienten $\frac{k_1}{k_1'}$, d. h. von den Dissoziationsgeschwindigkeiten der beiden Haloide, sondern vielmehr von dem Verhältnis von $\frac{k_1}{k_2}$ zu $\frac{k_1'}{k_2'}$. Daraus ist leicht zu sehen, daß es möglich ist, die zwei Dissoziationsgeschwindigkeiten beliebig stark zu ver-

ändern, z. B. durch Katalyse, und zwar die beiden in verschiedenem Grad, ohne den Wert von K_m zu beeinflussen, vorausgesetzt nur, daß das katalytische Agens beide entgegengesetzte Reaktionen, wie es gewöhnlich der Fall ist, gleich stark beeinflußt; d. h. auf k_1 und k_2 oder k'_1 und k'_2 gleich stark wirkt. Das Verhältnis $\frac{k_1}{k_2}$ zu $\frac{k'_1}{k'_2}$ wäre dadurch nicht verändert.

Übrigens, wenn durch Erhitzen eines der Bromide ein Reaktionspaar (k_1 und k_2 oder k'_1 und k'_2) katalytisch beschleunigt wird, das andere dagegen nicht, so kann der Dissoziationsprozeß wohl rasch vor sich gehen, während der Gleichgewichtszustand sich nur langsam herstellt.

Ferner wird sich während der Abkühlung Gelegenheit zu großen Schwankungen in den relativen Bildungsgeschwindigkeiten der beiden Bromide bieten, so daß ganz verschieden zusammengesetzte Mischungen der Bromide nach der Abkühlung gefunden werden können bei Versuchen, wo derselbe Gleichgewichtszustand bei höheren Temperaturen vermutlich besteht. Bei Versuchen im Gaszustand steht der Wert von K_m also in keinem konstanten Verhältnis zu den im Endprodukt durch Analyse bestimmten Mengenverhältnissen der beiden Bromide.

Meine Versuche sind sämtlich im Gaszustand ausgeführt worden, mit der selbstverständlichen Ausnahme, daß am Anfang und Ende Flüssigkeit vorhanden war, was, wie unten ersichtlich wird, nicht zu vernachlässigen ist. Als Gefäße kamen zunächst Bombenrohre von etwa 275 ccm Inhalt zur Anwendung, wie schon a. a. O. beschrieben.¹⁾ Doch die allermeisten hier mitgeteilten Versuche wurden mittelst eines speziell konstruierten Apparates angestellt, welcher es ermöglichte, die Dampfdichte zu bestimmen, den Dissoziationsgrad beliebig lange zu beobachten, und eine genügend große Menge (2–4 g) des Materials zu gebrauchen, um eine Analyse nach dem

¹⁾ Brunel, Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 1004 (1911).

Versuch zu ermöglichen. Der Apparat besteht im wesentlichen aus einem Glasballon von 1131 ccm Inhalt, in welchem die Substanz verdampft und der von ihr ausgeübte Druck gemessen wurde. In diesem Apparat habe ich eine große Anzahl katalytischer Wirkungen beobachtet, bloß durch den wechselnden Grad der Sauberkeit der Wände des Ballons hervorgerufen¹⁾, aber ohne Einführung irgend einer fremden Substanz. Die katalysierende Wirkung dieser Wände scheint ihrer Sauberkeit proportional zu sein. Die beobachteten Fälle der Katalyse können in den folgenden Hauptsätzen zusammengefaßt werden:

A. Die Dissoziations- (und Umlagerungs-)geschwindigkeit des Iso- bzw. des Tertiärbutylbromids ist *starker Veränderung durch katalytische Wirkungen fähig*.

Ohne Ausnahme haben beide Bromide nach kurzer bzw. längerer Erhitzung Dissoziation erlitten. In der Geschwindigkeit derselben aber sind große Schwankungen bemerkt worden. Im Falle des Isobutylbromids ist dies beim Vergleich der Angaben der Tabellen VII, VIII, IX bei 150°, V, VI bei 184°, I, II, III bei 220° und VIII, IX bei 275° ersichtlich. Der auffallendste Unterschied ist vielleicht derjenige der Tabellen II und VII, wo bei ersterer der Dissoziationsgrad nur 7 Proz. bei 221° beträgt, während derselbe in der letzteren, mit einem Teile desselben Präparates, nach 5 Minuten bei 150° schon 21 Proz. erreicht hatte. Dazu kommt noch aus IX der Wert von nur 3 Proz. bei 275°, obwohl das Präparat hier allerdings nicht dasselbe war.²⁾

Diese Unterschiede sind beim Tertiärbromid zwar weniger ausgeprägt, sie fehlen aber keineswegs, wie aus den Tabellen XI, XII, XIII bei 220°, und aus der ver-

¹⁾ Konowaloff hat darauf aufmerksam gemacht [Ber. d. d. chem. Ges. 18, 2821 (1885)], daß bei Dampfdichtebestimmungen in Glasgefäßen von großer Oberfläche die Reinheit derselben von großem Einfluß auf die Dissoziationsgeschwindigkeit sein kann.

²⁾ Siehe Anmerkung bei Tabelle IX.

schiedenen zur Erreichung des maximalen Dissoziationsgrades nötigen Zeit in X und XI zu entnehmen ist.

B. Zweitens ist von Interesse, daß nach Erhitzung eines der Bromide, bis es mehr oder minder dissoziiert ist, die Dissoziationsprodukte bei der Wiederabkühlung auf 100° *fast ganz unvereinigt bleiben*, selbst wenn die Erhitzung kurz gewesen ist; die Wiedervereinigung derselben geht sehr langsam vor *sich bei 100° oder bei jeder Temperatur oberhalb derjenigen, bei der die Flüssigkeit im Ballon sich verdichtet*. Selbst wenn, wie in III, die Dissoziation rasch stattfindet, bleibt diese Eigentümlichkeit bestehen. Der Gang dieser Vereinigung bei Versuchen mit Isobutylbromid ist in IV zu verfolgen, mit dem tertiären Bromid in X und XI. Einige Schwankungen sind beim letzteren zu bemerken, aber die Vereinigung ging meistens schneller als beim ersteren. Diese Verzögerung schreibe ich einer durch geringe Zersetzung auf der katalysierenden Oberfläche gebildeten schützenden Schicht zu.¹⁾ Nur in einem einzigen Falle geschah die Vereinigung praktisch momentan und dafür kann ich keine besondere Erklärung bieten, wenn es nicht etwa der niedrigen Temperatur und der kurzen Dauer des Erhitzens zuzuschreiben ist.²⁾ Der hemmende Einfluß macht sich besonders bemerkbar, wenn ein zweiter Versuch ohne vorherige Reinigung des Gefäßes mittelst Schwefelsäure-Bichromat-Gemisches ausgeführt wird, denn weder Alkohol noch Äther genügt, die schützende Schicht zu entfernen. Einer solchen bloßen Äther-Ausspülung folgte jedesmal ein langsamer Dissoziationsverlauf wie in den oben zitierten Tabellen. In II z. B. war eine

¹⁾ Konowaloff erwähnt besonders (a. a. O. S. 2827), daß mit einer einzigen Ausnahme keine solche Wirkung bei seinen Versuchen zu bemerken war.

²⁾ Noch bei einem anderen in neuerer Zeit ausgeführten Versuch habe ich eine solche, wenn auch nicht momentan, so doch ungewöhnlich rasch stattfindende Vereinigung beobachtet, wobei gleichfalls die Ursache nicht leicht zu ersehen ist.

geringe bräunliche Schicht, nach mehreren Versuchen angesammelt, innerhalb des Ballons sichtbar. Zu erwähnen ist übrigens, daß ich keinen deutlichen Unterschied im Verhalten verschiedener Präparate des Bromides habe bemerken können.

C. Derselbe Katalysator wirkt nicht gleich stark auf das Verhalten der beiden Bromide.

Der Zustand des Gefäßes, was Sauberkeit betrifft, ist auf die Dissoziationsgeschwindigkeit des Isobutylbromids von weit größerem Einfluß als auf die des tertiären, wie beim Vergleich der Tabellen II und III mit XI, XII und XIII zu ersehen ist, wo die Schwankungen bei ersterem (beim Iso-) viel größer sind als bei letzterem (beim tertiären Bromid). Und zwar verhält es sich noch so, daß bei sehr reiner Oberfläche (III, IV, XIII) das Isobutyl-, bei geschützter Oberfläche (IX, XIV) das Tertiärbutylbromid leichter dissoziiert wird. Dies wird noch deutlicher, wenn man berücksichtigt, daß in meinem Apparate das Isobromid manchmal merklich schneller als das tertiäre dissoziiert, während, so viel ich weiß, früher stets das Gegenteil beobachtet worden ist.¹⁾ Der relative Einfluß des Katalysators ist offenbar in meinen Versuchen ganz anders als in denen von Michael und Leupold, denn sie konnten *auf keine Weise irgendwelche Dissoziation des Isobutylbromids hervorrufen*, während andererseits die Dissoziation des tertiären Bromids immer nach 30 Minuten seine Grenze erreichte. Eine ähnliche Umkehrung des katalytischen Einflusses ist von Konowaloff²⁾ bemerkt worden; er fand, daß ohne Zusatz eines Katalysators in seinem Dampfdichteapparate das n-Propyl- leichter als das i-Propylbromid dissoziierte, während sich bei Gegenwart eines katalytischen Agens gerade das Entgegengesetzte

¹⁾ Vgl. Eltekoff, Ber. d. d. chem. Ges. 8, 1244 (1875) und Roozeboom, ebenda 14, 2396 (1881); auch Michael und Leupold a. a. O.

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 18, 2830 (1885).

ergab. Daher scheint es unzweifelhaft, daß *selbst Reaktionen, die einander so ähnlich sind wie diese, nicht denselben katalytischen Einwirkungen unterworfen sind.*

D. Wenn bei höherer Temperatur, im Gaszustand, keine Dissoziation sogleich bzw. nach kurzer Zeit zu bemerken ist, wie bei der gewöhnlichen Methode der Dampfdichtebestimmung, so liegt Grund zur Vermutung vor, daß solche Dissoziation später doch immer stattfindet; und ich habe keinen Fall angetroffen, *wo die Umlagerung sicher ohne Dissoziation geschehen ist.* Bei den in II und IX gegebenen Versuchen wäre die Dampfdichte normal, nach den gebräuchlichen Methoden bestimmt, doch sind diese offenbar nur als Fälle einer sehr langsamen Dissoziation zu betrachten.

Michael und Leupold wollen einige Abweichungen von dem Wert von 74 Proz. tertiären Bromids beim Gleichgewichtspunkt bei höheren Temperaturen durch die Annahme einer *erst dort* stattfindenden Dissoziation erklären. Bei meinen Versuchen aber gibt es keinen wesentlichen Unterschied im Verhalten der Bromide bei höherer und bei niedriger Temperatur, und ich halte es für sehr wahrscheinlich, daß bei allen Versuchen eben solche Dissoziation eventuell vorkommt. Die Feststellung dieses Satzes wäre für die Schlüsse von Michael und Leupold äußerst wichtig, denn die Dauer ihrer Umlagerungsversuche im Gaszustand war immer viel größer, als die der Dampfdichtebestimmungen, durch welche sie das gänzliche Fehlen der Dissoziation haben bestätigen wollen.

E. *Die Oberfläche der Flüssigkeitsphase, wenn dieselbe vorhanden ist, übt einen starken katalytischen Einfluß aus, scheinbar aber viel mehr auf die Dissoziations- und Vereinigungsgeschwindigkeit als auf die Umlagerung als solche.*

Michael und Leupold erbringen zahlreiche Beweise für die Abhängigkeit der Umlagerungsgeschwindigkeit von der Größe der Flüssigkeitsoberfläche und sie geben außerdem an, daß Dissoziation bei einigen Dampfdichtebestimmungen beobachtet wurde, wo das

Isobutylbromid langsam verdampfte, so daß bei verhältnismäßig hohen Temperaturen noch etwas Flüssigkeit vorhanden war. Dafür soll nach ihnen eine teilweise, durch den katalytischen Einfluß der Oberfläche bedingte Umwandlung in das leicht dissoziierende tertiäre Bromid verantwortlich sein. A priori ist es aber gleichberechtigt, einen katalytischen Effekt auf die Dissoziationsgeschwindigkeit und dadurch mittelbar auf den Umlagerungsprozeß anzunehmen, und für die größere Wahrscheinlichkeit der letzteren Annahme kann ich einige Beweise beibringen. Nach dieser letzteren Annahme wäre es nämlich zu erwarten, daß dasselbe Agens gleichfalls auf die Wiedervereinigung des Bromwasserstoffs und Isobutylens katalytisch einwirken würde, und hierfür stehen zahlreiche Belege zur Verfügung. In mehreren Versuchen (IV, VI, VIII, XIV, XV), wo diese Vereinigung nur sehr langsam bei 90—100° vor sich ging, *stieg deren Geschwindigkeit merklich, sobald die Flüssigkeit anfang sich im Ballon zu verdichten*. Einige in meinem Laboratorium ausgeführte, aber noch nicht veröffentlichte Versuche über die Addition von HBr an Isobutylene zeigen, wie zu erwarten war, daß die Schnelligkeit dieser Addition bei Zimmertemperatur viel geringer ist als bei 100°; doch erhöhte sich diese Geschwindigkeit in den oben zitierten Versuchen, in XIV und XV, enorm, sobald die Temperatur bis zum Verdichtungspunkt des Bromids unter dem existierenden Druck gefallen war. Demnach scheint die Annahme wohl berechtigt, daß *der Dissoziationsprozeß gleichfalls durch die Flüssigkeitsoberfläche beschleunigt wird*.

Weiter ist zu bemerken, daß in denjenigen meiner Versuche, wo der Dissoziationsgrad verhältnismäßig klein ist, der Prozentgehalt an gebildetem tertiärem Bromid stets ein wenig größer ausfällt als ersterer. Michael und Leupold würden vielleicht diese Dissoziation dem gebildeten tertiären Bromid zuschreiben; doch wäre diese Erklärung hier nicht aufrecht zu erhalten, denn

das tertiäre Bromid ist in meinem Apparat das weniger leicht dissoziierbare von beiden. Die entgegengesetzte Annahme der Bildung des tertiären Bromids infolge der Dissoziation ist von vornherein gleich wahrscheinlich und stimmt mit allen anderen hier beschriebenen Tatsachen überein. Wenn auch die Reaktion dabei in der Gasphase vor sich gehen würde, so wäre ihre Geschwindigkeit dennoch bestimmt durch die Größe der Flüssigkeitsoberfläche, an welcher die Dissoziation und Vereinigung stark beschleunigt sind. Daraus folgt, wie ebenfalls von Michael und Leupold bewiesen wurde, daß die Umlagerungsgeschwindigkeit auch von der Größe des Gasraumes über der Flüssigkeit unabhängig ist, im Falle eben die letztere vorhanden ist.

Es bleibt noch übrig, einige bei den Umlagerungsversuchen beobachtete Schwankungen und Unstimmigkeiten zu besprechen. Zunächst scheint es überraschend, daß bei den Versuchen von Michael und Leupold die bei und ohne Gegenwart der flüssigen Phase gebildeten Gemische der Bromide dieselbe Zusammensetzung besitzen. Da die Gleichgewichtslage in der Gasphase von der Gegenwart oder Abwesenheit der Flüssigkeit unabhängig sein muß, so sollten die Mengenverhältnisse der beiden Bromide in der Flüssigkeitsphase eine Funktion ihrer relativen Dampfdrucke im vorhandenen Gemisch sein. Die analytische Methode von Michael und Leupold ist aber zu ungenau, einen geringen Unterschied in den beiderseitigen Resultaten (mit der flüssigen Phase und ohne dieselbe) zu konstatieren; übrigens kann der Dampfdruck der beiden Bromide so nahe gleich sein, daß nur ein kleiner Unterschied zu erwarten wäre. Andererseits aber kann die Übereinstimmung bloß zufällig sein, da der Wert beim Gaszustand von den veränderlichen relativen Bildungsgeschwindigkeiten der beiden Bromide bei der Abkühlung abhängig ist. Bei meinen Versuchen (I, III, IV, VI, VIII) sind bedeutend größere Schwankungen in der Zusammensetzung der

Produkte zu bemerken als in denjenigen von Michael und Leupold.

Andererseits wurde in meinen über die Gleichgewichtsbestimmung bei 280° schon veröffentlichten Versuchen durchgängig der Wert von 91 Proz. Tertiärbromid gefunden. Im unten beschriebenen Apparat aber wurden, vom tertiären Bromid ausgehend, ausnahmslos (bei 275°) ungefähr 94 Proz. gefunden. Ferner ergab sich aus einigen Versuchen mit Bombenrohren (siehe unten), ebenfalls vom tertiären Bromid ausgehend, der Wert von 83 Proz., und in einigen Fällen bei Gegenwart von Asbest sogar 72 Proz. Diese Schwankungen, diejenigen mit Asbest ausgenommen, wurden seinerzeit auf Unreinigkeiten zurückgeführt. Dieser Prozentgehalt hängt aber, wie oben dargelegt, von der Vereinigung der Dissoziationsprodukte ab, und für den Schluß, daß die Bildungsgeschwindigkeiten der beiden Bromide untereinander stark variieren können, habe ich oben auf zwingende Anzeichen aufmerksam gemacht.

Es sei weiter erwähnt, daß bei noch nicht abgeschlossenen Versuchen über die Addition von HBr an Isobutylen, wobei Gemische der schon vorher getrennt auf eine bestimmte Temperatur erhitzten Gase durch ein Rohr von derselben Temperatur geleitet wurden, das Reaktionsprodukt bei 100° mit dem einen Apparat 93 Proz. tertiäres Bromid enthält, mit einem anderen aber 96 bis 100 Proz. Dies muß meines Erachtens auf einen katalytischen Einfluß des Glases zurückgeführt werden. Auch bei 150° variiert die Zusammensetzung des Produktes mit ersterem Apparat zwischen 84—94 Proz.

Die nächstliegende Annahme wäre wohl folgende: wenn der Gehalt an tertiärem Bromid seinen höchsten Wert erreicht, bilden sämtliche Dissoziationsprodukte bei ihrer Vereinigung dieses Bromid, d. h. k'_2 ist im Vergleich mit k_2 sehr groß. Diese Annahme stimmt mit der Tatsache überein, daß in den Bombenrohren von 275 ccm Inhalt etwas weniger tertiäres Derivat (91 Proz.) ge-

bildet wird als im Dampfdichteapparat von 1131 ccm Inhalt, wo natürlich ein höherer Grad der Dissoziation bestehen müßte und wo in Wirklichkeit 94 Proz. tertiäres Bromid gefunden wurden.¹⁾ Im Falle der niedrigeren Werte (wie z. B. bei III, VI, VIII u. a.) wird eine veränderliche Menge Isobutylbromid gleichzeitig gebildet. Es scheint, daß die Fähigkeit, eine konstante Zusammensetzung des Reaktionsproduktes bei Versuchen im Gaszustand zu erhalten, nur die Einhaltung gleichförmiger katalytischer Wirkungen bedeutet.

Es scheint mir demnach, daß die Existenz der oben zitierten bedeutenden katalytischen Wirkungen den Begriff eines „statischen Gleichgewichts“ seiner letzten Stütze beraubt. Wie schon ausdrücklich betont, ist die Möglichkeit, einen normalen Wert für die Dampfdichte eines solchen Alkylbromids zu erhalten, kein Beweis dafür, daß nach mehrstündigem Erhitzen, wie in den Versuchen von Michael und Leupold im Gaszustand, keine Dissoziation stattfindet; und der weitere Nachweis, daß die Dissoziation wahrscheinlich an der Flüssigkeitsoberfläche stark beschleunigt wird, bildet das letzte Glied der Beweiskette zugunsten des Dissoziationszustandes als wesentlicher Zwischenstufe bei dieser Umlagerung.

Experimenteller Teil.

Darstellung der Alkylbromide.

Diese waren wie früher aus den sorgfältig gereinigten Alkoholen mittelst HBr dargestellt.²⁾ Die Konstanten der angewendeten Präparate des Isobutyl-

¹⁾ Ich hoffe in nächster Zeit Resultate veröffentlichen zu können, aus welchen eine Berechnung der betreffenden Dissoziations- und Gleichgewichtskonstanten bei 220° und 275° möglich sein wird.

²⁾ Brunel, Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 1003 (1911).

bromids seien hier angegeben und diese werden unten bei den Tabellen mittelst Buchstaben bezeichnet.

Früher wurde gefunden: Siedepunkt $91,1 - 91,5^\circ$, $D_{25}^{25} = 1,2623$.

Präparat	Siedep.	D_{25}^{25}
A	$91,1 - 91,5^\circ$	1,2628
B	$91,1 - 91,4$	1,2612
C	$91,4 - 91,7$	1,2622
D	$91,1 - 91,6$	—

Das Tertiärbutylbromid enthielt, nach Analysen, die durch Zersetzung gewogener Mengen mittelst kalten Wassers und Titrierung des gebildeten Bromwasserstoffs mit Kalilauge ausgeführt wurden, 99,54 bzw. 99,64 Proz. C_4H_9Br .

Die Gemische der beiden Bromide wurden wie früher beschrieben analysiert.

Versuche in Bombenrohren.

Die folgenden Versuche rühren aus dem früheren Teil der Untersuchung her. Sie stellen nach meiner

Isobutylbromid, Temp. $275^\circ C$				Tertiärbutylbromid, Temp. $275^\circ C$			
Dauer d. Erhitz.	Katal. Agens	Proz. tert. Bromid	Proz. C_4H_9Br	Dauer d. Erhitz.	Katal. Agens	Proz. tert. Bromid	Proz. C_4H_9Br
$2\frac{1}{2}$ Std.	—	82,3	101,0	8 Std.	—	85,7	99,2
	—	82,8	100,5		—	85,1	98,5
8 „	—	87,8	100,0	11 „	—	88,5	99,6
	—	87,8	100,6		—	89,1	100,4
8 „	—	90,0	—	15 Min.	Platin.	88,3	—
	—	89,8	—		Asbest	88,9	—
$9\frac{3}{4}$ „	—	89,4	99,9	25 „	Platin.	89,2	—
	—	89,5	99,5		Asbest	89,9	—
$2\frac{1}{2}$ „	Asbest	74,3	101,0	—	—	—	—
	—	74,9	101,4		—	—	—
15 Min.	Platin.	76,2	—	—	—	—	—
	Asbest	75,7	—		—	—	—
25 „	Platin.	86,3	—	—	—	—	—
	Asbest	86,3	—		—	—	—

Meinung das Resultat verschiedener relativer Bildungsgeschwindigkeiten der beiden Isomeren während der Abkühlung der Rohre dar. Bei den späteren Versuchen erwies sich 3—4 stündiges Erhitzen als mehr als genügend um das Gleichgewicht herzustellen. Nur beim allerersten Versuch daher könnte die kurze Dauer des Erhitzens für den niedrigen Wert verantwortlich gemacht werden. In einigen Fällen wurde eine kleine Menge von reinem ausgeglühtem Asbest, in anderen von platinisiertem Asbest dem Rohr zugesetzt.

Methode der Dampfdichtebestimmung.

Um die Dampfdichte dieser Bromide zu bestimmen und darauf eine Analyse des Materials ausführen zu können, wurde der hier abgebildete Apparat konstruiert.

Der Inhalt des Ballons ist 1131 ccm bei 25°. Die angesetzte Capillarröhre hat bis an den Glashahn *B* eine lichte Weite von 0,5 mm, und von *B* an 1,5 mm; das Manometer, bei *D* mittelst Gummischlauches befestigt, ebenfalls von 1,5 mm. Die zwei Glashähne *B* und *C*

dienen dazu, die Einführung des Materials ohne Zufuhr von Luft zu ermöglichen bzw. zum späteren Hineinbringen eines von dem Kügelchen *A* bis an einen Punkt mitten zwischen *B* und *C* reichenden Quecksilberfadens. Nach dem Entleeren und Wägen des Apparates läßt man eine roh abgewogene Menge des Bromids, durch Öffnen beider Hähne, langsam eintreten, bis der äußere Meniskus gerade innerhalb *C* steht. Durch Entfernung des Hahnes *C* wird das daran anhaftende Bromid weggeblasen; nach Wiedereinsetzen desselben läßt sich *B* öffnen und die Röhre von *C* bis zu dem Ballon durch sorgfältiges Erwärmen trocknen. Dann wird *B* geschlossen und die eingeführte Menge Bromid durch Wägung bestimmt. Nach Wiedererwärmung der Capillarröhre zum Schutz gegen irgendwelche Verdichtung der Flüssigkeit läßt man den Quecksilberfaden hineinziehen und verbindet den Apparat mit dem Manometer. Die Hähne *E* und *F* stehen mit Luftreservoirs unter stark vermindertem bzw. erhöhtem Druck in Verbindung, und die Messung des Druckes wird so ausgeführt, daß man den Druck im Manometer und in den vermittelnden Röhren so einstellt, daß beim Öffnen der Hähne *B* und *C* keine Bewegung des Fadens sich bemerkbar macht. Unter günstigsten Umständen sind die Ablesungen bis auf 1–2 mm genau, doch hat sich jene Genauigkeit nicht immer erreichen lassen. Die Höhe zwischen den Enden des im Capillarstück *A*–*C* liegenden Fadens wird mittelst eines Fernrohrs abgelesen und danach die Manometerablesung berichtigt. Die Temperatur des Quecksilbers und der Barometerstand werden gleichzeitig abgelesen und der Druck auf den Wert bei 0° C reduziert.

In den unten stehenden Tabellen wird der Wert von $P_{\text{ber.}}$, welches die eventuelle Größe des Druckes unter der Annahme keiner Dissoziation darstellt, mittelst folgender Formel berechnet, in der D die auf Wasserstoff zurückgeführte Dichte des Butylbromiddampfes, g_s das Gewicht des angewendeten Bromids, g_H das Gewicht

eines Liters Wasserstoff, V das Volumen des Ballons bei der betreffenden Temperatur, und t die Temperatur bedeutet:

$$P_{\text{ber.}} = \frac{g_s}{D \cdot g_H \cdot V} \cdot \frac{273 + t}{273} \cdot 760 \quad \text{oder} \quad P_{\text{ber.}} = g_s (273 + t) \cdot \frac{760}{273 D \cdot g_H \cdot V}$$

worin der letztere Bruch zu einer Konstante des Apparates bei verschiedenen Temperaturen wird. Die Änderung von V mit der Temperatur ist mit hinreichender Genauigkeit unter der Annahme zu berechnen, daß die Volumzunahme dem kubischen Ausdehnungskoeffizienten des Glases proportional sei. Diese Korrektur beträgt bei 275° nur etwa 0,5 Proz.

Der Ballon wurde in einem speziell konstruierten Bade nach Lothar Meyer erhitzt, wobei sich die Temperatur durch einen am Boden 200—500 mal pro Minute sich drehenden Rührer möglichst gleichmäßig halten ließ. Zur Regulierung der Temperatur wurde keine automatische Vorrichtung angewendet, aber sie ließ sich mittelst eines Gasdruckregulators nach Moitessier, nachpassender Einstellung desselben, leicht bis auf 1° konstant halten. Die Capillarröhre ragte durch den Deckel des Bades hinaus, und die Thermometer wurden von oben hineingesetzt. Bei Temperaturänderung wird der Druck überraschend rasch konstant, meistens nach 1—3 Minuten, selbstverständlich, wenn keine Änderung des Dissoziationsgrades eintritt. In einigen Fällen zeigen die angegebenen Daten die Zeitdauer zwischen der Erreichung der Temperatur und der ersten Druckablesung an. Diese Verzögerung wurde mehr durch Schwierigkeiten bei der Temperaturregulierung, als bei der Einhaltung des entsprechenden Druckes im Ballon verursacht. Bei einigen Versuchen wurde der Apparat am Schlusse einige Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen, um völlige Vereinigung der Dissoziationsprodukte zu erlauben, darauf wurde eine Ablesung des Druckes bei 100° gemacht, um auf etwaige Zersetzung zu prüfen. Wie ersichtlich,

stimmt der gefundene Druck gewöhnlich mit dem berechneten sehr nahe überein.¹⁾

Versuche mit dem Isobutylbromid.

Die Präparate des Bromids sind mit denselben Buchstaben bezeichnet wie oben in der kleinen Tabelle. Bei den späteren Tabellen wird angegeben, wie der Apparat gereinigt wurde. Anfangs wurde die Wichtigkeit dieses Faktors nicht erkannt. Der Apparat wurde jedesmal bis auf 2—5 mm entleert, mit trockenem Stickstoff bis 20 cm gefüllt, und nochmals auf den bezeichneten Druck entleert. Bei einigen Tabellen, wo die Temperatur längere Zeit konstant gehalten wurde, sind einige zur klaren Darlegung der Schnelligkeit des Dissoziationsprozesses nicht nötige Ablesungen weggelassen. Eine horizontal durch die Tabelle gezogene Linie, wie in VIII, gibt an, daß man den Apparat jetzt auf Zimmertemperatur abkühlen ließ. Alle bei jedem Versuch ausgeführten Analysen sind angegeben.

I.

4,059 g Präparat C.

Zeit	Temperatur	$P_{\text{gef.}}$	$P_{\text{ber.}}$	$100 \frac{P_{\text{gef.}}}{P_{\text{ber.}}}$
30 Min.	102°	594	611,6	(97,1)
60 „	220	—	—	—
80 „	221	1245	803,5	154,9
125 „	221	1198	803,5	149,1
165 „	222	1186	806,8	147,0
205 „	222	1180	806,8	146,3

Analysen: $\begin{matrix} 68,82 \\ 70,36 \end{matrix}$ } 69,6 Proz. tert. Bromid. 94,69 Proz. $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$.

¹⁾ Neulich haben Drucker und Ullmann (Zeitschr. f. phys. Chem. 74, 567 [1910]) auf ziemlich große, aus der Adsorption herrührende Fehler hingewiesen, welche bei manchen Substanzen in der Nähe des Kondensationspunktes den Dampfdichtebestimmungen anhaften können. Die hier angewendeten Bromide sind aber am ehesten mit dem Chloroform zu vergleichen, bei dem der Fehler nach ihnen nicht mehr als 0,1 Proz. beträgt.

In diesem wie auch im zweiten Versuch ist die Bestimmung des Gesamtbromgehalts, die durch „Prozent C_4H_9Br “ ausgedrückt wird, wahrscheinlich wegen zu kurzen Erhitzens des Bombenrohres falsch. Das Fallen des Dissoziationsgrades könnte dadurch erklärt werden, daß trotz der schnellen Zersetzung des Isobutylbromids die Bildung des tertiären Bromids, die mit einer Druckverminderung verbunden sein würde, langsam vor sich geht. Auf die Zahlen dieses ersten Versuchs ist aber kein allzu großer Wert zu legen.

II.

3,626 g Präparat B. Bräunliche Schicht innerhalb des Ballons.

Zeit	Temperatur	$P_{gef.}$	$P_{ber.}$	$100 \frac{P_{gef.}}{P_{ber.}}$
45 Min.	100°	540,5	542,1	99,7
70 „	220	766	716,2	107,0
82 „	221	801	717,6	111,6
88 „	160	—	—	—
95 „	100	—	—	—
98 „	100	666	542,1	122,9
115 „	100	652	542,1	120,3

Analysen: $\left. \begin{matrix} 21,98 \\ 22,05 \end{matrix} \right\}$ 22,02 Proz. tert. Bromid. 94,33 Proz. C_4H_9Br .

III.

3,224 g Präparat B. Mit Bichromat-Gemisch gereinigt.

Zeit	Temperatur	$P_{gef.}$	$P_{ber.}$	$100 \frac{P_{gef.}}{P_{ber.}}$
30 Min.	100°	490	483,2	101,4
50 „	218	1085	634,4	171,0
75 „	103	837	487,1	171,8
95 „	100	818	483,2	169,3
110 „	100	812	483,2	168,2
14 Stdn.	96	483	478,0	101,0

Analysen: $\left. \begin{matrix} 72,10 \\ 72,46 \end{matrix} \right\}$ 72,28 Proz. tert. Bromid. 99,02 Proz. C_4H_9Br .

IV.

3,186 g Präparat B. Mit Bichromat-Gemisch gereinigt. 4 mm trock. N₂.

Zeit	Temperatur	$P_{\text{gef.}}$	$P_{\text{ber.}}$	$100 \frac{P_{\text{gef.}}}{P_{\text{ber.}}}$
10 Min.	100°	—	—	—
25 „	96	471	472,4	99,7
36 „	224	734	634,6	115,7
46 „	220	767	629,4	121,9
60 „	220	974	629,4	154,7
75 „	217	968	625,6	154,7
165 „	100	705	477,5	147,6
170 „	100	702	477,5	147,0
225 „	109	675	489,0	138,0
360 „	104	608	482,6	126,0
378 „	67	540	435,3	124,1
384 „	65	533	432,7	123,2
389 „	Flüssigkeit im Ballon			
398 „	100	—	—	—
401 „	105	569	483,9	117,6

Analysen: $\left. \begin{matrix} 60,94 \\ 60,56 \end{matrix} \right\} 60,75 \text{ Proz. tert. Bromid.}$

Die beschleunigende Wirkung der verdichteten Flüssigkeit auf die Vereinigung der Dissoziationsprodukte ist hier ersichtlich. Vor dem Erscheinen der Flüssigkeit war die Abnahme der Dissoziation 0,9 Proz. in 6 Min.; bei Gegenwart derselben 5,6 Proz. in 17 Min. Beachtenswertere Beispiele desselben Phänomens folgen unten.

V.

3,404 g Präparat B. Mit Bichromat-Gemisch gereinigt. 2 mm trock. N₂.

Zeit	Temperatur	$P_{\text{gef.}}$	$P_{\text{ber.}}$	$100 \frac{P_{\text{gef.}}}{P_{\text{ber.}}}$
15 Min.	99°	506	508,8	99,5
31 „	150	615	578,0	106,4
42 „	158	650	589,0	110,4
52 „	185	—	—	—
58 „	181	800	619,9	129,1
88 „	80	493	482,8	102,1
105 „	118	545	534,8	101,9

Analysen: $\left. \begin{matrix} 27,64 \\ 27,19 \end{matrix} \right\} 27,42 \text{ Proz. tert. Bromid. } 100,5 \text{ Proz. C}_4\text{H}_9\text{Br.}$

Dieser Versuch steht allein da als Beispiel einer so raschen Vereinigung der Dissoziationsprodukte. Verdichtung hat kaum schon stattfinden können, denn der Dampfdruck des zuerst sich kondensierenden Isobutylbromids ist, aus eigener Bestimmung, bei 80° 565 mm.

VI.

3,279g Präparat C. Mit Bichromat-Gemisch gereinigt. 2mm trock. N₂.

Zeit	Temperatur	$P_{\text{gef.}}$	$P_{\text{ber.}}$	$100 \frac{P_{\text{gef.}}}{P_{\text{ber.}}}$
15 Min.	93°	474	482,2	98,3
23 „	180	—	—	—
35 „	184	912	601,0	151,7
50 „	184	912	601,0	151,7
73 „	217	950	643,9	147,6
97 „	217	940	643,9	146,0
120 „	280	—	—	—
130 „	279	1092	724,1	150,8
170 „	281	1138	726,7	156,6
222 „	220	977	647,8	150,8
235 „	184	—	—	—
242 „	179	895	594,5	150,6
260 „	152	826	559,5	147,6
275 „	120	764	517,8	147,6
285 „	120	759	517,8	146,6
315 „	Flüssigkeit im Ballon			
342 „	Flüssigkeit verschwunden			
345 „	103	652	495,4	131,6
350 „	103	652	495,4	131,6
10 St.	101	507	492,7	102,9

Analysen: $\left. \begin{matrix} 63,92 \\ 63,66 \end{matrix} \right\} 63,79 \text{ Proz. Bromid. } 100,32 \text{ Proz. } \text{C}_4\text{H}_9\text{Br.}$

Vor dem Erscheinen der Flüssigkeit: Vereinigung 1 Proz. in 10 Min.; bei Gegenwart derselben: 15 Proz. in 60 Min. Die Flüssigkeit war zwar, wie angegeben, nicht während dieser ganzen 60 Min. vorhanden.

VII.

3,351 g Präparat B. Mit Äther gereinigt. 2 mm trock. N₂.

Zeit	Temperatur	$P_{\text{gef.}}$	$P_{\text{ber.}}$	$100 \frac{P_{\text{gef.}}}{P_{\text{ber.}}}$
13 Min.	100°	—	—	—
19 „	100	493	502,2	98,0
33 „	145	—	—	—
50 „	150	688	569,0	120,9
70 „	149	751	567,7	132,3
100 „	149	763	567,7	134,4
115 „	149	764	567,7	134,6
142 „	97	646	498,2	129,7
170 „	68	600	483,4	124,1

Analysen: $\left. \begin{array}{l} 44,00 \\ 43,82 \end{array} \right\} 43,91 \text{ Proz. tert. Bromid.}$

VIII.

2,665 g Präparat B. Mit Äther gereinigt. 2 mm trock. N₂.

Zeit	Temperatur	$P_{\text{gef.}}$	$P_{\text{ber.}}$	$100 \frac{P_{\text{gef.}}}{P_{\text{ber.}}}$
20 Min.	95°	382	394,1	96,7
30 „	120	435	420,8	103,4
45 „	145	503	447,2	112,5
75 „	275	—	—	—
83 „	277	1012	586,2	172,6
110 „	277	1004	586,2	171,3
130 „	92	655	390,8	167,6
280 Min.	100	417	399,4	104,4

Analyse: 81,05 Proz. tert. Bromid.

Vor dem Erscheinen der Flüssigkeit: Vereinigung 3,7 Proz. in 20 Min., was in 2 $\frac{1}{2}$ Stunden weniger als 37 Proz. betragen würde; bei Gegenwart der Flüssigkeit: 63,2 Proz. in 2 $\frac{1}{2}$ Stunden.

IX.

2,463 g Präparat D. Mit Äther gereinigt. 3 mm trock. N₂.

Zeit	Temperatur	$P_{\text{gef.}}$	$P_{\text{ber.}}$	$100 \frac{P_{\text{gef.}}}{P_{\text{ber.}}}$
24 Min.	97°	363	366,2	99,1
38 „	150	—	—	—
47 „	147	415	415,3	99,9
82 „	275	556	539,9	103,0
97 „	275	601	539,9	111,3

Analyse: 12,01 Proz. tert. Bromid.

Dieses ist die allerniedrigste beobachtete Dissoziationsgeschwindigkeit, und ist der einzige mit diesem Präparat ausgeführte Versuch.¹⁾

Versuche mit Tertiärbutylbromid.

X.

3,376 g tert. Bromid.

Zeit	Temperatur	$P_{\text{gef.}}$	$P_{\text{ber.}}$	$100 \frac{P_{\text{gef.}}}{P_{\text{ber.}}}$
40 Min.	101°	505	507,3	99,5
85 „	220	797	667,0	119,5
280 „	220	1003	667,0	150,4
340 „	220	1058	667,0	158,6
375 „	96	732	500,5	146,2
390 „	100,5	686	506,6	135,4

Analyse: 94,28 Proz. tert. Bromid.

Hier ist ersichtlich, daß die Wiedervereinigung schneller als bei dem Isobutylbromid vor sich geht.

¹⁾ Bei späteren Versuchen hat sich ergeben, daß dieses Präparat, ebenso wie die anderen, nach passender Reinigung des Ballons rasch dissoziiert.

XI.

3,520 g tert. Bromid. Mit Äther gereinigt.

Zeit	Temperatur	$P_{\text{gef.}}$	$P_{\text{ber.}}$	$100 \frac{P_{\text{gef.}}}{P_{\text{ber.}}}$
25 Min.	100°	580	527,6	100,5
55 "	220	733	695,4	105,4
70 "	220	779	695,4	112,0
105 "	220	838	695,4	120,5
345 "	219	1025	694,0	147,7
405 "	220	1046	695,4	150,4
430 "	105	756	534,6	141,4
438 "	105	722	534,6	135,1
449 "	105	707	534,6	132,3
18 St. 40 Min.	103	526	531,8	98,9

XII.

3,640 g tert. Bromid.

Zeit	Temperatur	$P_{\text{gef.}}$	$P_{\text{ber.}}$	$100 \frac{P_{\text{gef.}}}{P_{\text{ber.}}}$
20 Min.	100°	541	545,5	99,2
40 "	220	879	719,1	122,2
220 "	220	1070	719,1	148,8
480 "	220	1074	719,1	149,4
505 "	100	788	545,5	144,4

Analysen: $\left. \begin{matrix} 94,10 \\ 94,07 \end{matrix} \right\} 94,09 \text{ Proz. tert. Bromid. } 99,84 \text{ Proz. } \text{C}_4\text{H}_9\text{Br.}$

XIII.

3,453 g tert. Bromid. Mit Bichromat-Gemisch und bei ungewöhnlich hoher Temperatur gereinigt. 2 mm trock. N₂.

Zeit	Temperatur	$P_{\text{gef.}}$	$P_{\text{ber.}}$	$100 \frac{P_{\text{gef.}}}{P_{\text{ber.}}}$
14 Min.	100°	—	—	—
18 "	100	518	517,5	100,1
33 "	160	616	600,2	102,6
48 "	220	797	682,2	116,8
73 "	220	908	682,2	133,1
113 "	275	1270	757,0	167,8
135 "	275	1326	757,0	175,2
145 "	275	1329	757,0	175,6
166 "	100	901	517,5	174,5
10 St.	112	542	534,2	101,5

Analyse: 94,50 Proz. tert. Bromid. 100,3 Proz. C₄H₉Br.

Hier hat die Wiedervereinigung offenbar langsamer stattgefunden.

XIV.

2,497 g tert. Bromid. Mit Äther gereinigt. 3,5 mm trock. N₂.

Zeit	Temperatur	$P_{\text{gef.}}$	$P_{\text{ber.}}$	$100 \frac{P_{\text{gef.}}}{P_{\text{ber.}}}$
26 Min.	101°	377	375,2	100,5
38 „	260	—	—	—
51 „	274	746	546,4	136,5
73 „	273	898	545,4	164,7
118 „	278	987	550,4	179,3
148 „	276	984	548,4	179,4
173 „	100	661	374,2	176,6
268 Min.	109	402	383,3	104,9

Analyse: 93,72 Proz. tert. Bromid. 100,2 Proz. C₄H₉Br.

Ein Vergleich dieses Versuchs mit XIII zeigt den verhältnismäßig geringen durch wechselnde Reinheit des Ballons hervorgerufenen Unterschied in der Reaktionsgeschwindigkeit. Dieser Versuch erläutert auch in auffallender Weise die Wirkung der Flüssigkeit bei der Wiedervereinigung; während der Abkühlung auf 100°: 2,8 Proz. in 25 Min.; bei Zimmertemperatur: 71,1 Proz. in 95 Min.

XV.

3,171 g tert. Bromid. Mit Dichromat-Gemisch gereinigt. 2 mm trock. N₂.

Zeit	Temperatur	$P_{\text{gef.}}$	$P_{\text{ber.}}$	$100 \frac{P_{\text{gef.}}}{P_{\text{ber.}}}$
25 Min.	95,5°	466	469,5	99,3
50 „	140	—	—	—
60 „	145	545	532,1	102,4
80 „	152	568	541,0	105,0
105 „	270	—	—	—
110 „	270	969	688,8	140,7
160 „	279	1251	700,2	178,7
365 „	278	1257	699,0	179,8
392 „	91,5	810	464,4	174,4
410 „	90,5	808	463,1	174,4
439 „	Flüssigkeit im Ballon			
442 „	Flüssigkeit verschwunden			
446 „	105	693	481,6	143,9
458 „	102	684	477,8	143,2

Analyse: 93,25 Proz. tert. Bromid.

Auch bei diesem Versuch ist die Wirkung der Flüssigkeit im Ballon bei der Vereinigung besonders zu bemerken. Übrigens ist die Dissoziation des tertiären Bromids bei 150° konstatiert; es ist aber klar, daß selbst unter den günstigsten Umständen, wie hier, seine Dissoziationsgeschwindigkeit weit unterhalb derjenigen des Isobutylbromids bei derselben Temperatur liegt (VII, VIII).

XVI.

Ein Versuch wurde mit einem Gemisch der Bromide angestellt. Als besonders interessant ist allein das Verhältnis der Zusammensetzung des Gemisches vor und nach dem Versuch zu bemerken. Die Zusammensetzung nach dem Versuche stimmt offenbar ungefähr mit derjenigen bei den Versuchen mit dem tertiären Bromid überein.

3,601 g Gemisch der Bromide. Mit Äther gereinigt. 1 mm Luft.

20,2 Proz. Isobutylbromid.

79,8 Proz. tert. Butylbromid.

Zeit	Temperatur	$P_{\text{gef.}}$	$P_{\text{ber.}}$	$100 \frac{P_{\text{gef.}}}{P_{\text{ber.}}}$
15 Min.	101°	544	541,2	100,5
26 "	220	—	—	—
30 "	230	782	725,8	107,7
75 "	225	939	718,6	130,7
245 "	220	1070	711,4	150,4
310 "	220	1076	711,4	151,2
327 "	97	793	535,3	148,1
335 "	97	777	535,3	145,1
346 "	97	752	535,3	140,5
357 "	Flüssigkeit im Ballon			
367 "	98	629	536,8	117,2
379 "	98	629	536,8	117,2
22 St. 20 Min.	100	524	539,7	97,1

Analysen: $\left. \begin{array}{l} 91,70 \\ 92,04 \end{array} \right\} 91,87 \text{ Proz. tert. Bromid. } 100,4 \text{ Proz. } \text{C}_4\text{H}_9\text{Br.}$

Hier ist der Einfluß der Flüssigkeit bei der Vereinigung auch ersichtlich: vor deren Erscheinung 7,6 Proz. in 19 Min.; bei Gegenwart derselben 23,3 Proz. in 21 Min.