Ueber das anormale Verhalten der Poly-Haloïdverbindungen zu alkoholischer Kalilauge;

von

Iwan Kondakow.

(II. A b h a n d l u n g.)¹⁾

(Mittheilung aus dem Laboratorium des pharmaceutischen Instituts zu Jurjew.)

Ueber das Verhalten des Tetramethyläthylen-dichlorids zu alkoholischer Kalilauge.

Unlängst habe ich nachgewiesen¹⁾, dass Tetramethyläthylendibromid bei dem Bearbeiten mit alkoholischer Kalilauge von verschiedener Stärke und bei verschiedener Temperatur (100° und 150°) im Gegensatz zu den Behauptungen Couturier's²⁾ ausser Tetramethyläthylen noch zwei andere Produkte liefert: einen Kohlenwasserstoff mit zwei Doppelbindungen — Diisopropenyl — und einen ungesättigten Aether. Indem ich mich zum Theil auf diese, zum Theil auf andere analoge Fakta stützte, behauptete ich damals, dass die Annahme Couturier's einfacher Wegnahme zweier Bromatome durch Einwirkung alkoholischer Kalilauge aus Tetramethyläthylendibromid „zweifelhaft und unerwiesen sei“ und nicht ohne sorgfältige Controllversuche acceptirt werden könne. Ich war daher eher geneigt, in diesem Falle eine Umwandlung irgend welcher nicht isolirter Zwischenprodukte im Tetramethyläthylen zuzulassen, und drückte damals den Isomerisationsvorgang in Gleichungen aus.

Meine gegenwärtige Mittheilung bezweckt Ergänzung der früheren und beweist genugsam die Richtigkeit meiner damals ausgesprochenen Ansicht. Damit meine Versuche und die aus ihnen gefolgerten Schlüsse keinem Zweifel unterliegen, war ich zunächst

¹⁾ S. dies. Journ. (1899), Bd. 59. Die näheren Details sind in der Dissertation des Herrn Levites „Ueber Tetramethyläthylen und seine Polymerisation, Jurjew 1899“ zu finden.

²⁾ Ann. Chim. (6) 26, 446.

um die Reinheit des Ausgangsmaterials besorgt, zumal viele Gründe vorlagen, an der Reinheit des Tetramethyläthylendibromids, welches ich zu meinen früheren Versuchen benutzt hatte, Zweifel zu erregen. Mir erschien die Anwesenheit anderer Beimengungen, weil bei der Gewinnung des Tetramethyläthylendibromids nach obiger Methode, wie von mir constatirt worden ist, eine bedeutende Menge Pinakolin, manchmal auch noch seine Substitutionsprodukte, Pinakolindibromide gebildet werden, nicht ausgeschlossen; diese Beimengungen, welche Zwischenstadien bei der Umwandlung des Pinakons in Pinakolin vorstellen, konnten bei der Behandlung mit alkoholischer Kalilauge die Bildung des Tetramethyläthylens veranlassen.

Und wenn wirklich bei solcher Umwandlung, gemäss einer der existirenden Erklärungen, sich zuerst aus Pinakon Tetramethyläthylen bildet, so ist die Gegenwart des Tetramethyläthylenbromhydrins oder seiner weiteren Verwandlungsprodukte nicht ausgeschlossen. Wenn sich aber diese Isomerisation anders vollzieht, was meiner Ansicht nach eher durch Thatsachen bestätigt wird, nämlich durch eine ganze Reihe von Zwischenstadien, welche durch folgende Schemata ausgedrückt werden können:

so ist in solchem Falle die Bildung der Verbindung

während einer der Umwandlungsphasen vorausszusehen; sie steht durch ihre Eigenschaften dem Tetramethyläthylendibromid sehr nahe. In diesem Falle aber kann sich durch Zersetzung eines solchen Gemisches mit alkoholischer Kalilösung ausser Trimethylallen noch ein Monobromid bilden und zwar mit einer geschlossenen Gruppierung,

welches durch Isomerisation Tetramethyläthylen bilden könnte. Wenn aber in gewissen Fällen, wie wir gesehen haben, das Tetramethyläthylendibromid eine Beimengung von Pinakolindibromid enthalten kann, so kann es seinerseits bei der Behandlung mit alkoholischer Kalilauge direct ringförmige Derivate liefern. Wenn schliesslich die Umwandlung von Pinakon in Pinakolin nach Couturier¹⁾ gemäss folgender Schemata erfolgt:

so wird auch in diesem Falle das Tetramethyläthylendibromid nicht ohne Beimengungen erhalten werden.

Mit einem Wort, die Beimengungen in rohem, ungereinigtem Tetramethyläthylendibromid, welches sowohl Couturier zur Zerlegung mit alkoholischer Kalilauge, als auch nachher mir bei vorhergegangenen Arbeiten diente, sind denkbar, sie konnten wesentlich die Reinheit des Ausgangsmaterials und die

¹⁾ Ann. Chim. [6] 26, 446.

Reactionsprodukte aus denselben beeinflussen und daher auch zu irrigen Schlüssen veranlassen.

Aus diesem Grunde war es erforderlich, entweder das Ausgangsmaterial von seinen Beimengungen zu befreien, oder dasselbe durch ein entsprechendes, zweifellos reines Produkt zu ersetzen. Der zweite Weg erwies sich als der einfachere, da einerseits der Reinigung des Tetramethyläthylendibromids von seinen Beimengungen die leichte Zersetzbarkeit und die Unbeständigkeit seiner Beimengungen selbst hinderlich waren, andererseits aber auch die Reinigung Dank seiner heftig reizenden Wirkung auf die Nase und die Augen durchaus nicht leicht ist.

Diese Erwägungen in erster Linie, sodann aber der Wunsch, das Verhalten des Tetramethyläthylendichlorids und -bromids zu alkoholischer Kalilösung zu vergleichen, veranlasste mich, das Verhalten des reinen Tetramethyläthylendichlorids bei dieser Reaction näher zu studiren.

Tetramethyläthylendichlorid.

Dieser Körper wurde zuerst von Schorlemmer¹⁾, darauf auch von Silva²⁾ durch Chloriren des Diisopropyls in Gegenwart kleiner Mengen Jod, von Friedel und Silva³⁾ dagegen ohne Jod dargestellt.

Später ist durch Friedel und Silva⁴⁾ auf eine Darstellungsmethode des Tetramethyläthylendichlorids hingewiesen worden, welcher eine directe Umwandlung des Pinakons vermittelst Phosphoroxychlorids zu Grunde lag, was Couturier⁵⁾ auch mit Hülfe von Phosphortrichlorid gelang. — Diese letzte Darstellungsmethode des Dichlorids steht trotz der Einfachheit des Verfahrens dennoch der von mir entdeckten nach. — Mir gelang die Darstellung des Tetramethyläthylendichlorids durch einfaches Behandeln von Pinakon bei gewöhnlicher Temperatur mit einer bei -20° gesättigten Chlorwasserstoffsäure oder einfach dadurch, dass ich das Pinakon bei einer Temperatur von -10° mit gasförmigem Chlorwasserstoff sättigte

¹⁾ Ann. Chem. 144, 184.

²⁾ Bull. soc. chim. 19, 98.

³⁾ Ann. Chim. (6) 26, 443.

⁴⁾ Ber. 6, 35; Bull. 19, 98.

⁵⁾ Ann. Chim. [6] 26, 443.

und derartige Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur stehen liess. In beiden Fällen war die Reaction nach einigen Tagen beendet. Die Reactionsprodukte bestanden hauptsächlich aus krystallinischem Dichlorid mit Beimengungen flüssiger Produkte, welche, wie die Untersuchung erwies, aus einer Lösung von Dichlorid in Pinakolin bestanden. Das abgetrennte und durch sorgfältige Sublimation gereinigte krystallinische Dichlorid schmolz bei 159° , also um 1° niedriger als frühere Forscher angegeben haben. Bezüglich der im Dichlorid enthaltenen Beimengung von Pinakolin, halte ich es nicht für unnütz, an dieser Stelle zu bemerken, dass dieselbe um so weniger gebildet wird, je stärker man die Chlorwasserstoffsäure in Anwendung bringt und je sorgfältiger eine Erwärmung während der Reaction vermieden wird. — Mit anderen Worten, hier beobachtet man dasselbe, wie bei der Darstellung des Tetramethyläthyldibromids nach dem Baeyer-Thiele'schen Verfahren.

Verhalten des Tetramethyläthyldichlorids zu alkoholischer Kalilauge.

Das oben beschriebene Dichlorid zersetzte sich mit der theoretisch berechneten Menge alkoholischer Kalilauge im zugeschmolzenen Glasrohr auf 130° — 140° erhitzt, erst nach 5 Stunden. Die Reactionsprodukte, der fractionirten Destillation unterworfen, gaben folgende Fractionen:

1. $69,5^{\circ}$ — 72° ; 2. 72° — 134° ; 3. 134° — 146° .

Die Untersuchung der ersten Fraction ergab, dass sie beinahe vollständig aus reinem Diisopropenyl (Dimethyl-2,3-Butadien-1,3) bestand, welches eine geringe Beimengung, anscheinend Tetramethyläthylen, enthielt. Als Beweis dafür dient in erster Linie der Siedepunkt dieser Fraction, sodann aber folgende Eigenschaften.

Die Bestimmung des spec. Gew. des Kohlenwasserstoffs ergab:

$$d \frac{20^{\circ}}{20^{\circ}} = 0,7272; \quad d \frac{0^{\circ}}{0^{\circ}} = 0,7450.$$

Die Lichtbrechungsbestimmung dieses Kohlenwasserstoffs im Pulfrich'schen Apparate im Natriumlicht ergab:

$$n_D = 1,437515.$$

Molekularrefraction.

Berechnet nach den Conrady'schen Zahlen für die Verbindungen:

$C_6H_{12} F$;	$C_6H_{10} F^2$:	Gefunden:
29,40	28,930	29,6512.

Diese Zahlen sprechen eher für einen Kohlenwasserstoff mit einer zweifachen Bindung, andererseits aber stehen der Siedepunkt und seine chemischen Eigenschaften dem entgegen.

So erhält man beim Bromiren dieses Kohlenwasserstoffs unter Beobachtung der früher angeführten Bedingungen, d. h. bei einer Temperatur von 0° , beinahe ausschliesslich festes Tetrabromid mit einer sehr geringen Beimengung flüssiger Bromprodukte. Dieses Tetrabromid schmolz nach dem Umkrystallisiren aus Essigsäure oder Aether bei 137° , löste sich schwer in Aether und noch schwieriger in Alkohol, dagegen leicht in Schwefelkohlenstoff und in heisser Essigsäure.

Die Brombestimmung ergab Folgendes:

0,3493 Grm. Substanz gaben 0,6542 Grm. AgBr.

Berechnet für $C_6H_{10}Br_4$:

Gefunden:

Br	79,60	79,67 %.
----	-------	----------

Wird die Bromirung des Kohlenwasserstoffs bei einer Temperatur von -17° bewerkstelligt und dabei die fünffache Menge Petroleumäther als Lösungsmittel benutzt, so beobachtet man einige Abweichungen. Beim vorsichtigen Hinzufügen von Brom reagirt der Kohlenwasserstoff anfangs recht schnell, dabei verläuft die Reaction aber keineswegs stürmisch und geht ohne Bromwasserstoffentwicklung vor sich. Bald darauf tritt aber der Moment ein, wo die Reaction beendet ist und die Farbe des Broms nicht mehr verschwindet. Wenn in diesem Augenblick die Bromirung eingestellt wird und die an der Kolbenwand anhaftenden, nadelförmigen Krystalle von den flüssigen Antheilen durch einfaches Absetzen getrennt werden, so erhält man ein fast reines krystallinisches Dibromid, welches sich leicht in Aether und Petroleumäther bei gewöhnlicher Temperatur löst, um hernach aus diesen Lösungsmitteln in Form farbloser oder schwach gelblich gefärbter Nadeln auszukrystallisiren, die einen stark ätzenden Geruch besitzen und bei 47° schmelzen. Schliesslich hinterbleibt nach vollständiger Verdunstung des Petroleumäthers ein flüssiger Antheil, welcher

auch nach längerem Stehen keine Krystalle liefert. Vom flüssigen Produkt wird übrigens verhältnissmässig wenig gebildet. Sowohl die krystallinische Verbindung, als auch das flüssige Produkt erwiesen sich als Dibromid, zumal beide beim Bromiren in ätherischer oder petroleumätherischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur, ein und dasselbe Tetrabromid, mit ein und demselben Schmelzpunkte, 137° , lieferten.

Die Brombestimmung des krystallinischen Körpers ergab Folgendes:

0,0810 Grm. Substanz gaben 0,1241 Grm. AgBr.

Berechnet für $C_8H_{10}Br_2$:

Br 6,61

Gefunden:

65,19 %.

Die von den Krystallen gesonderten Mutterlaugen lieferten nach Verdunsten des Petroleumäthers noch eine bedeutende Menge derselben Krystalle vom selben Schmelzpunkte 47° . Aus den oben angeführten physikalischen Eigenschaften, mit Ausnahme des Lichtbrechungsvermögens, und den chemischen Eigenschaften des bei $69,5^{\circ}$ — 72° siedenden Kohlenwasserstoffs, ist zu ersehen, dass er augenscheinlich ausschliesslich aus reinem Diisopropenyl mit einer nur unbedeutenden Beimengung von Tetramethyläthylen besteht. Mir schien es, dass zur gänzlichen Bestätigung der Richtigkeit einer solchen Annahme ein Vergleich des auf diese Weise erhaltenen Kohlenwasserstoffs mit reinem Diisopropenyl, ebenso wie mit Tetramethyläthylen, am angebrachtsten wäre.

Diisopropenyl aus Pinakon.

Diesen Kohlenwasserstoff erhielt ich in bedeutender Menge und vollständiger Reinheit bei der Umwandlung des Pinakons in Pinakolin nach der bekannten von Fittig¹⁾ angegebenen Methode. Weder Fittig, noch die anderen Forscher, ausser Couturier²⁾, die das Pinakolin auf diese Weise gewannen, haben der dabei stets auftretenden, keineswegs unbedeutenden Bildung von Diisopropenyl gedacht.

Den oben angeführten Hinweis Couturier's benutzend, stellte ich das Diisopropenyl dar. Wenn man jedoch nur auf

¹⁾ Ann. Chem. 114, 56.

²⁾ Ann. Chim. (6) 26, 487.

diesem Wege das Diisopropenyl herstellen wollte, würde es selbstverständlich sehr theuer zu stehen kommen, da ich aber zu meinen ferneren Arbeiten ausserdem noch Pinakolin-alkohol und Pinakonpinakolin nöthig hatte, kam mir oben- genannter Hinweis Couturier's sehr gelegen. Zur Darstellung all' dieser Körper diene mir als Ausgangsmaterial das Pinakon. Um aus ihm, nach den Angaben Fittig's¹⁾, das Pinakolin darzustellen, wurde Pinakon mit 10 procent. Schwefelsäure erwärmt. Dabei bildete sich nicht nur Pinakolin allein, wie bisher angenommen wurde, sondern drei, durch einfache fractionirte Destillation leicht trennbare Produkte.

Schon bei den ersten Destillationen zerfällt das rohe Umwandlungsprodukt in drei Portionen. Die erste siedet zwischen 75°—106°, die zweite zwischen 106°—108°, und die dritte Portion bei ungefähr 215°.

Die erste Portion, grösstentheils aus Diisopropenyl bestehend, diene zu seiner Gewinnung.

Zu diesem Zweck wurde die erste Portion zunächst einige Mal mit dem Dephlegmator der fractionirten Destillation unterworfen — anfangs ohne, hernach über Natrium. Im letzteren Falle verbinden sich die stets anwesenden Spuren von Pinakolin mit Natrium zu Pinakolin-Natrium, und man erhält den Kohlenwasserstoff auf diese Weise vollständig rein. Er siedet unter 772 Mm. Druck, worauf sowohl Mariuza²⁾ als auch Couturier hingewiesen haben, bei 69,5°—70°. Sein spec. Gew. beträgt

bei 0° = 0,7446,
bei 20° = 0,7273.

Die Lichtbrechungsbestimmung des Kohlenwasserstoffs bei 20° im Pulfrich'schen Apparate in der Natriumflamme ergab Folgendes:

¹⁾ Auf die von den übrigen Forschern benutzte Concentration der Schwefelsäure, welche ihnen zur Behandlung des Pinakons gedient hat, ist leider nirgends hingewiesen. Nur Silva giebt, soweit wir erfahren konnten, die von ihm benutzte Concentration an. Dabei wird jedoch der Kohlenwasserstoff nicht gebildet.

²⁾ Russ. Journ. Chem. Phys. 21, 434.

$$n_D = 1,437717,$$

woraus sich die Molekularrefraction nach den Conrady's Zahlen ergibt, für

$$\text{C}_6\text{H}_{12} \text{ f } = 29,40$$

$$\text{C}_6\text{H}_{10} \text{ f }^2 = 28,930$$

Gefunden:

$$29,57.$$

—

Zur weiteren Vergleichung des reinen Diisopropenyls (Dimethyl-2,3-Butadien-1,3) mit dem aus Tetramethyläthylen-dichlorid gewonnenen Kohlenwasserstoff wurde er unter denselben Bedingungen der Bromirung unterworfen wie der andere Kohlenwasserstoff. Die aus diesen Kohlenwasserstoffen erhaltenen Bromprodukte erwiesen sich als vollständig identisch, sowohl in ihrer Lösbarkeit, dem ätzenden Geruch, ihrem Schmelzpunkte 47° , als auch in demjenigen ihrer Tetra-bromide 137° .

Schliesslich stimmten noch beide Kohlenwasserstoffe in ihren specifischen Gewichten und Lichtbrechungsvermögen überein. Besonders diese letztere Eigenschaft fällt durch ihre Anomalie zu der theoretisch, für diesen mit zwei zweifachen Bindungen versehenen Kohlenwasserstoff berechneten Lichtbrechung auf.

In Folge dessen schien es mir angebracht, einige Eigenschaften, besonders die Molekularrefractionen und die spec. Gewichte des Tetramethyläthylens und des Diisopropenyls zu vergleichen.

Tetramethyläthylen.

Das Tetramethyläthylen, das zu diesem Zweck nach dem Baeyer-Thiele'schen Verfahren hergestellt wurde, siedete zwischen 73° — 74° .

Das spec. Gew. betrug:

$$\text{bei } 20^\circ = 0,712,$$

$$\text{bei } 0^\circ = 0,7280.$$

Die Lichtbrechungsbestimmung ergab:

$$n_D = 1,41283.$$

Molekularrefraction.

Berechnet nach Conrady's Zahlen

$$\text{für } \text{C}_6\text{H}_{12} \text{ f }:$$

$$29,40$$

Gefunden:

$$29,40757.$$

Die durch den Versuch erhaltene Molekularrefraction des Tetramethyläthylens stimmte also mit der theoretisch verlangten vollständig überein — jedoch auch wider Erwarten mit derjenigen des Diisopropenyls.

Dieser Anomalie zu Folge muss angenommen werden, dass im Diisopropenyl eine der Doppelbindungen in potentiellern Zustande vorhanden ist, eine Annahme, die zum Theil durch das Verhalten dieses Kohlenwasserstoffs zu Brom, zum Theil durch seine Eigenschaften bestätigt ist. Was die specifischen Gewichte beider Kohlenwasserstoffe anbelangt, so existirt darin, wie auch in ihren übrigen Eigenschaften, ein zweifellos bedeutender Unterschied. Das spec. Gewicht des Diisopropenyls aus Pinakon beträgt

nach Couturier bei $0^{\circ} = 0,7565$,

nach unserer Ermittlung

bei $0^{\circ} = 0,7446$

bei $20^{\circ} = 0,72723$.

Beim Diisopropenyl, aus Tetramethyläthylendichlorid gewonnen, betrug das spec. Gewicht

$$d_{20}^{20} = 0,7272$$

$$d_{0^{\circ}}^{20^{\circ}} = 0,7450.$$

Das spec. Gewicht des Tetramethyläthylens betrug nach Pawlow

bei $0^{\circ} = 0,7120$,

nach unserer Ermittlung

bei $0^{\circ} = 0,7280$

bei $20^{\circ} = 0,7120$.

Ausser den oben angeführten Eigenschaften des Diisopropenyls kann noch auf sein Verhalten zu alkoholischer Kalilauge hingewiesen werden, was zur Entscheidung der Frage, ob dieser Kohlenwasserstoff unter diesen Umständen isomerisirt wird, vorgenommen wurde.

Bei dem Erhitzen dieses Kohlenwasserstoffes mit alkoholischer Kalilauge [1 Th. KHO : 3 Th. $C_2H_5(OH)$] bis auf 150° und einer 5stündigen Dauer war ein Theil des Kohlenwasserstoffes polymerisirt, der andere blieb dabei unverändert. Der unverändert zurückgebliebene Theil des Diisopropenyls siedete bei $69,5^{\circ}$ — 70° .

Sein spec. Gewicht ergab:

$$d_{\frac{20^{\circ}}{20^{\circ}}} = 0,72713.$$

Die Lichtbrechungsbestimmung im Pulfrich'schen Apparate (im Natriumlicht) ergab:

$$n_D = 1,437716.$$

Molekularrefraction:

Berechnet nach Conrady's Zahlen

für C_8H_{10} f²:
28,93

Gefunden:
29,58.

Dieser Versuch zeigt, dass das Diisopropenyl unter obigen Bedingungen sich nicht, wie ich früher annahm, zu Tetramethyläthylen umwandelt; folglich fällt somit eine meiner Annahmen, welche die Möglichkeit einer solchen Umwandlung zuliess, fort. Andererseits stellt dieser Versuch die Annahme Faworsky's¹⁾ in Betreff der Ueberführung des Diisopropenyls durch alkoholische Kalilauge in einen Aethyläther des Methylisopropenylcarbinols oder Pinakons sehr in Frage und sein Ausspruch „... das Diisopropenyl Mariuza's müsse einen Mono- oder Diäther geben...“ wurde durch den Versuch keineswegs bestätigt.

Was das Polymerisationsprodukt anbelangt, welches durch Erwärmen des Diisopropenyls mit alkoholischer Kalilauge gewonnen wird, so erinnern seine Eigenschaften an die des Kautschuks oder an die Polymeren des Styrols. Dasselbe stellt eine lederartige, elastische Masse von beinahe weisser Farbe dar, welche mit Wasserdämpfen nicht übergeht, in Wasser unlöslich, wohl aber in Kohlenwasserstoffen, Aether und Alkohol löslich ist. Die Resultate der Untersuchung dieses Polymerisationsproduktes werden besonders veröffentlicht werden. Von den oben angeführten Eigenschaften des Diisopropenyls wurde sein Verhalten zu Brom eingehender untersucht. In ihren Untersuchungen wiesen Mariuza und Couturier darauf hin, dass das Diisopropenyl ein Tetrabromid liefere, mit anderen Worten, wie ein Kohlenwasserstoff mit zwei zweifachen Bindungen reagire, analog also vielen Kohlen-

¹⁾ Russ. Journ. Chem. Phys. 19, 145.

wasserstoffen der Divinylreihe, in welche aliphatische und aromatische Radicale eintreten können.

Vor nicht sehr langer Zeit beobachtete man vereinzelte Fälle der Addition von nur zwei Bromatomen zu solchen Kohlenwasserstoffen. Das erste Glied dieser Kohlenwasserstoffreihe, das Butadien(1,3)

giebt nach den Untersuchungen von Caventou, Henninger, Prunier, Ciamician, Magnanini, Grimaux, Cloëz und anderen Forschern zwei Tetrabromide von verschiedenen Schmelzpunkten. Nach den Untersuchungen von Griner liefert dieser Kohlenwasserstoff in Chloroformlösung, bei der Bromirung unter starker Abkühlung, zwei Dibromide, ein flüssiges und ein festes, welche durch gegenseitige interessante Umlagerungen in Beziehung stehen. Dasselbe constatirte vor nicht langer Zeit auch Thiele und sprach diesbezüglich eine ganze Reihe theoretischer Erwägungen aus, zu welchen wir später noch zurückkehren werden. Vorläufig möchte ich mit einigen Worten noch die Bromderivate der Divinylreihe berühren.

Das Isopren, dessen Bau gegenwärtig als festgestellt betrachtet werden kann, ist Methyldivinyl

und liefert nach den Untersuchungen Tilden's, Wallach's, Berkenheim's, Makiewsky's und anderer nur ein flüssiges Tetrabromid. Späterhin machte Berkenheim darauf aufmerksam, dass aus diesem Kohlenwasserstoff zwei flüssige Dibromide gewonnen werden können, die auch bald darauf von Makiewsky¹⁾ erhalten wurden.

Das zweite Homologe des Divinyls Methyl-1-Butadien-1,3

liefert beim Bromiren, wie aus den Untersuchungen von Griner²⁾ ersichtlich ist, zwei Tetrabromide.

¹⁾ Makiewsky theilt jetzt mit, dass aus dem Isopren ein Dibrom gebildet wird.

²⁾ Ann. Chim. (6) 26, 336.

Nach Fournier¹⁾ liefert eines der Aethyl-1-Butadiene-1,3 von der Formel

zwei Tetrabromide, ein festes und ein flüssiges. Das Verhalten des zweiten Aethyl-2-Butadiens-1,3

zu Brom, welches von Ipatjew²⁾ dargestellt worden ist, bedarf noch der Untersuchung.

Isobutyl-1-Butadien-1,3

welches ebenfalls Fournier³⁾ dargestellt hat, liefert bloss ein flüssiges Tetrabromid.

Das Verhalten des Hexyl-1-Butadiens-1-3

zu Brom (ebenfalls vom obigen Forscher dargestellt) ist noch unbekannt.

Die zweifach substituirten Derivate des Divinyls liefern verschiedenartige Bromverbindungen. So liefert das Diisopropenyl

wie oben bemerkt, nach Mariuza und Couturier unter gewissen Bedingungen nur ein Tetrabromid, nach meinen Untersuchungen hingegen, ausserdem noch zwei Dibromide, ein festes und ein flüssiges.

Das Dipropenyl,

liefert nach den Untersuchungen von Griner⁴⁾ und Schramm⁵⁾ allem Anschein nach zwei Tetrabromide; von diesen schmilzt

¹⁾ Bull. [3] 15, 402.

²⁾ Dies. Journ. (2) 59, 533.

³⁾ Bull. (3) 13, 883; 15, 401.

⁴⁾ Bull. 50, 513; 51, 83.

⁵⁾ Ber. 30, 638.

das eine bei 181°—182°, das andere hat jedoch einen niedrigeren Schmelzpunkt.

Das Dimethyl-1-Butadien-1,3,

welches von Saytzeff¹⁾ untersucht worden ist, giebt ein Tetrabromid.

Das Tetramethyl-1,1,4,4-Butadien,

von Przibyteck²⁾ untersucht, liefert ein flüssiges Tetrabromid.

Das Verhalten des Dimethyl-1,4-Diäthyl-1,4-Butadiens

zu Brom ist unbekannt.

Von den Homologen des Divinyls, welche aromatische Radicale enthalten, liefert z. B. das Diphenyldiäthyl

nach den Untersuchungen von Rebuffat³⁾ und Thiele⁴⁾ ein Tetrabromid und anscheinend zwei Dibromide.

Auf diese Art zeigt es sich, dass die Mehrzahl der angeführten Homologen des Divinyls beim Bromiren Tetrabromide⁵⁾ und nur wenige Dibromide liefern. Auf Grund dieser Thatsachen konnte man vom Diisopropenyl die Bildung zweier Dibromide erwarten, was vollständig bestätigt worden ist.

Bezüglich der Tetrabromide selbst ist bekannt, dass sie in den meisten Fällen aus zwei Stereoisomeren bestehen, welche, im Falle sie fest sind, sich durch ihre Schmelzpunkte unterscheiden, oder aber dadurch, dass der eine von ihnen fest, der andere flüssig ist. Ferner besitzt eines der Tetrabromide, vor-

¹⁾ Ann. Chem. 185, 157.

²⁾ Journal russ. physik.-chem. Ges. 18, 367.

³⁾ Ber. 23, 333 R.

⁴⁾ Ann. Chem. 306, 197.

⁵⁾ Tetrabromide mit verschiedenen Eigenschaften werden auch aus Kohlenwasserstoffen von der allgemeinen Formel

gebildet. [$n = 1$ und mehr.]

zugsweise das flüssige, meist einen kampherartigen Geruch, der Nase und Augen heftig angreift.

Diese Eigenschaften brauchen übrigens nicht den Tetrabromiden eigenthümlich zu sein, können vielmehr den in ihnen enthaltenen Dibromiden angehören, oder auch mit der mangelhaften Reinheit der Tetrabromide im Zusammenhange stehen, oder endlich durch Anwesenheit in ihnen vielleicht enthaltener Monobromide — Zersetzungsprodukte des Dibromides — hervorgerufen werden.

Was die Dibromide anbelangt, so sind sie allem Anschein nach auch in mehreren Stereoisomeren oder Isomeren bekannt, in letzterem Falle je nachdem, an welche Doppelbindung sich Brom anlagert. Die Menge der von der Theorie vorhergesehenen Isomeren müsste noch wachsen, falls sich die von Thiele aufgestellten theoretischen Erwägungen bestätigen sollten. Nach seiner Vorstellung wird das Brom zu derartigen Verbindungen nicht so, wie wir anzunehmen gewohnt sind, an der doppelten Bindung addirt, sondern wie in Verbindungen conjugirter Systeme mit einer inactiven Doppelbindung, an das Ende der Kette: so z. B. würde die Addition bei den Homologen des Divinyls an den Stellen 1,4 erfolgen. Gegen diese theoretischen Betrachtungen Thiele's sprach sich Michael¹⁾ in seiner letzten Mittheilung aus, indem er betonte, dass die von Thiele zu seinen Untersuchungen herangezogenen, vereinzelt Fälle gerade aus dem Bereich der Divinylderivate sich eher durch eine einfache, hierbei eintretende Umlagerung erklären liessen.

Dieser Hinweis von Michael ist insofern nicht ohne Bedeutung, als die meisten von Thiele untersuchten Verbindungen bei der Doppelbindung noch ein bewegliches Wasserstoffatom enthielten, welches sowohl auf die Umlagerungen, als auch auf die positiven und negativen Eigenschaften der ungesättigten Moleküle von grossem Einfluss ist. Wie sich aber die mit verschiedenen Radicalen substituirtten Divinylderivate zu einer solche Reaction verhalten würden, ist schwer a priori zu sagen.

Daher eignen sich zur Vergleichung der Thiele'schen Erwägungen eher die oben angeführten Repräsentanten der

¹⁾ Dies. Journ. 60, 467.

Divinylreihe, welche bei einer zweifachen Bindung weniger bewegliche Kohlenwasserstoffradicale aufweisen; zu diesen Verbindungen gehört das Diisopropenyl.

Wenn in der That selbst das Butadien, wie Thiele gezeigt hat, direct ein Dibromid

liefert, so ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, seine Bildung durch eine Umlagerung des Dibromids

zu erklären, da es durch Abspaltung von Bromwasserstoff in das Bromsubstitutionsprodukt des Methyl-Allens

übergeht, an welches sich sodann in anderer Richtung Bromwasserstoff addirt, und somit die Verbindung

entsteht. Eine derartige Auslegung bedarf jedoch noch eines experimentellen Beweises, zumal sie mit den bestehenden Gesetzmässigkeiten nicht im Einklang steht. Dass beim Bromiren des Butadiens sich Bromwasserstoff abspalten kann, unterliegt keinem Zweifel, zumal Thiele beim Bromiren diese Beobachtung machte „auch eine geringe Bromwasserstoffentwicklung stets eintritt“. Es fragt sich aber, ob der sich beim Bromiren entwickelnde Bromwasserstoff mit dem hierbei entstehenden Monobromid sich verbinden könne und zwar in einer Richtung, wie es die Bildung des Dibromids

verlangt. Eher könnte man hier ein Dibromid des Baues

erwarten, wenn nicht Griner darauf hingewiesen hätte, dass sich das flüssige Butadiendibromid

in festes umlagert, dessen Bau durch die Untersuchungen von Griner und Thiele überzeugend erwiesen ist. Was jedoch die Constitution des flüssigen Dibromids anlangt, so erlauben die unzulänglichen Daten keineswegs den Schluss, dass sie der von Griner angegebenen genau entspricht.

Aus dem Obigen ist ersichtlich, dass ich eine Reihe von Fragen zu lösen hatte, die neues Licht auf die Thiele'sche Theorie werfen konnten und die mit der Constitution der von mir erhaltenen Dibromide eng verknüpft sind.

Zur Constitutionsbestimmung des von mir erhaltenen festen Dibromids wurde zunächst seine Oxydation bewerkstelligt und zwar unter denselben Bedingungen, unter denen Thiele das feste Butadiendibromid Griner's oxydirt hatte. Unter diesen Bedingungen verläuft die Oxydation sehr schnell und ist nach Hinzufügung von 15 Grm. einer 5procentigen Kaliumpermanganatlösung auf 15 Grm. Dibromid beendet.

Bei der Destillation der Oxydationsprodukte unter vermindertem Druck und bei gewöhnlicher Temperatur resultirte 1. ein Destillat und 2. ein Rückstand.

Untersuchung des Destillates.

Das Destillat, hauptsächlich aus Alkohol bestehend, besitzt einen stark ätzenden Geruch, reducirt Fehling'sche Kupferlösung unter Bildung rothen Kupferoxyduls, welches sich bald in Folge Gehaltes eines flüchtigen Bromproductes schwärzt. Da auf eine Isolirung dieser Verbindung schwer zu rechnen war, so wurde ein Theil der alkoholischen Flüssigkeit nach Henry¹⁾ mit feuchtem Silberoxyd behandelt. Hierbei verschwindet der ätzende Geruch der Substanz und weicht einem anderen, angenehmen Geruch. Nach einer derartigen Behandlung reagirte die gelöste Substanz mit Fehling'scher Lösung unter Abscheidung von Kupferoxydul. Nachdem ich mich durch diese vorläufigen Untersuchungen überzeugt hatte, dass in der alkoholischen Lösung ein Bromketon vorhanden, andererseits auch zu berücksichtigen war, dass, wenn die Constitution des Isopropenyldibromids der des Butadien-1,3-Dibromids-1,4 ähnlich ist, sich bei der Oxydation auch Bromaceton bilden konnte, so wurde der ganze Rest des Destillates nach Perkin jun.²⁾ mit Baryumcarbonat bis zum Verschwinden des ätzenden Geruches auf dem Wasserbade behandelt. Das hierbei gewonnene alkoholische Destillat reducirt Fehling'sche Lösung

¹⁾ Ber. 5, 966.

²⁾ Journ. Chem. Soc. 63, 175.

wie das Acetylcarbinol. Unter den durch die Fehling'sche Lösung erzielten Oxydationsprodukten bemühte ich mich die Milchsäure¹⁾ zu ermitteln, allein erfolglos. Von den Derivaten des Acetylcarbinols wurde das Oxim nach den Angaben Piloty's²⁾ mit folgenden Eigenschaften dargestellt: sein Schmelzpunkt lag bei 70,5°, es löste sich leicht in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform. Folglich befand sich unter den flüchtigen neutralen Oxydationsprodukten das Monobrom-aceton.

Untersuchung des bei der Destillation des Alkohols verbliebenen Rückstandes.

Der Rückstand nach der Destillation des Alkohols wurde von den Manganoxyden durch Filtration befreit und hierauf mit Aether vollständig erschöpft. Nach dem Abdestilliren des Aethers unter vermindertem Druck hinterblieb ein ungleichförmiger, krystallinischer Rückstand.

Eine der Substanzen scheidet sich in Form prismatischer Krystalle aus, eine andere aber verbleibt gewöhnlich in der Mutterlauge in Form schuppenförmiger, glänzender Blättchen. Die ersteren Krystalle besitzen folgende Eigenschaften.

Sie lösen sich beim Erwärmen in Wasser, scheiden sich jedoch nach dem Erkalten wieder aus. Ferner lösen sie sich gut in 30proc. Alkohol, absolutem Alkohol und in Chloroform, in Aether dagegen sind sie schwer löslich.

Aus 50proc. Alkohol erhält man theils vollständig durchsichtige, theils matte Krystallnadeln. Sie schmelzen bei 94° und besitzen einen kühlenden Geschmack.

Die Brombestimmung der Krystalle ergab Folgendes:

0,246 Grm. Substanz gaben 0,3367 AgBr.

Berechnet für $C_6H_{12}O_2Br_2$:

Br 57,2

Gefunden:

58,21 %.

Der Bromüberschuss rührt wahrscheinlich von Spuren nicht oxydirten Dibromids her. Daher ist es möglich, dass der Schmelzpunkt des reinen Glycols etwas von dem oben angeführten abweichen dürfte.

Die zweite krystallinische Substanz, welche in der Mutter-

¹⁾ Ber. 13, 6.

²⁾ Ber. 30, 2060.

lauge zurückbleibt und sich in Form von Häutchen oder Blättchen ausscheidet, löst sich leicht in Aether und in 30proc. Alkohol. Diese aus Aether und Petroleumäther umkrystallisirte Substanz schmilzt bei ca. 160°.

Da sie in viel geringerer Menge erhalten wird als die erstere, so konnte sie nicht eingehender untersucht werden.

Auf diese Weise erwiesen sich diese beiden krystallinischen Substanzen als Glycole des Dibromids von noch unbekanntem Bau. Zur Ermittlung der Constitution dieses Dibromglycols, mithin auch des Ausgangsdibromids wurde dasselbe der Oxydation unterworfen und zwar unter denselben Bedingungen, wie bei der Oxydation des Dibromids, jedoch mit dem Unterschiede, dass dieselbe in wässriger Lösung ausgeführt wurde.

Die wässrige Lösung des Dibromglycols wird bei gewöhnlicher Temperatur ungemein schwer oxydirt. Daher oxydirte ich unter Erwärmen auf dem Wasserbade mit Kaliumpermanganat von obiger Concentration.

Das Oxydationsprodukt, welches einen süsslich brennenden Geruch besass, wurde der Destillation unterworfen. Das Destillat hatte denselben Geruch und enthielt schwere, zu Boden sinkende ölige Tröpfchen.

Dasselbe wurde den Angaben von R. Scholl und G. Matthaiopoulos¹⁾ gemäss verarbeitet. Hierbei verlor sich der stark reizende Geruch, während der süssliche blieb.

Beim Erwärmen des Produktes auf dem Dampf bade mit Hydroxylamin wurde im Destillate eine schwere, ölige Flüssigkeit, Methylbromid darstellend, gefunden. Von den Rückständen wurde das Oxim des Monobromacetons mit Aether extrahirt; es schmolz bei 37°, genau wie bei den oben angeführten Forschern. Folglich wird das Dibromglycol unter Bildung von Monobromaceton, ähnlich dem Dibromid, selbst oxydirt. Ausser diesem Produkt wird hierbei jedoch noch Methylbromid gebildet, welches bei der Oxydation des Dibromids nicht erhalten oder nicht beobachtet wurde.

Auf Grund dieser Thatsachen ist zu ersehen, dass sich das Dibromid bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Anfangs in ein Glycol oder in Glycole verwandelt²⁾, deren

¹⁾ Ber. 1896, S. 1550.

²⁾ Griner erhielt ebenfalls zwei Glycole aus Butadiendibromid.

eins vom Schmelzpunkt 94° , welches bei der weiteren Oxydation unter Bildung von Monobromaceton zerfällt. Da nun aber letzteres in erster Linie durch Vermittelung eines Dibromides

entstehen kann, welches bei der Oxydation ein Glycol

liefert und das seinerseits bei der Hydratation und Oxydation in Monobromaceton

1. $\text{CH}_2\text{Br}-\text{C}(\text{OH})_2-\text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$
2. $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3 + \text{O} = \text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$

zerfällt, so lag es nahe, anzunehmen, dass hier eine Addition von Brom am Ende der Kohlenstoffkette des Diisopropenyls stattfindet, wie beim Butadien-1,4.

Auf diese Weise erkennt man, dass sowohl das Lichtbrechungsvermögen des Diisopropenyls, als auch sein Verhalten zu Brom, indem zuerst ein Dibromid entsteht, es wahrscheinlich macht, dass in ihm eine doppelte Bindung im inactiven Zustande vorhanden ist.

Wenn aber eine derartige anormale Addition stattfindet, die möglicher Weise das Resultat noch unerklärter Umlagerung darstellt, so beginnt die gebildete Verbindung in Folge Verringerung der positiven und negativen Eigenschaften der Moleküle schon so zu functioniren, als ob sie ein latente Doppelbindung aufwiese, und liefert als fernere Additionsprodukte solche, die bereits dem Diisopropenyl entsprechen.

Wie oben bereits erwähnt, liefert das Diisopropenyl beim Bromiren ausser festem Dibromid noch ein flüssiges, dessen Natur und Beziehung zum festen Dibromid keineswegs uninteressant sind.

Es wurde schon oben darauf hingewiesen, dass das flüssige Produkt durch Addition von zwei Atomen Brom dasselbe Tetrabromid vom selben Schmelzpunkte 187° liefert, welches auch vom festen Dibromid gebildet wird. Ferner beabsichtigte ich zu erfahren, ob sich dieses flüssige Dibromid, ähnlich dem

flüssigen Butadiendibromid (Griner), bei der Destillation in festes umlagere.

Zu diesem Zweck wurde eine kleine Menge (ca. 10 Grm.) flüssigen Dibromids, welches sich von verschiedenen Versuchen der Bromirung angesammelt hatte, der Destillation unter 12 Mm. Druck unterworfen.

Wider Erwarten trat Zersetzung des Dibromids ein und machte die Substanz zu ferneren Untersuchungen untauglich.

Untersuchung der sauren Oxydationsprodukte des Dibromids und des Glycols.

Sowohl das Dibromid vom Schmelzp. 47° , als auch das aus ihm erhaltene Glycol, Schmelzp. 94° , liefern bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Säuren. Zu ihrer Untersuchung dienten die Rückstände, welche nach Abtrennung der neutralen Oxydationsprodukte erhalten wurden. In diesen Rückständen fanden sich als flüchtige Säuren Essig- und Ameisensäure. Das Silbersalz der flüchtigen Säure des Dibromids, dargestellt mit kohlensaurem Silber, ergab bei der Silberbestimmung Folgendes:

0,0735 Grm. Silbersalz gaben 0,0485 Grm. Ag.

Berechnet für CH_3COAgO :	Gefunden:
Ag 64,67 %	65,98 %.

Der Silbergehalt war ein grösserer, als im essigsäuren Silber, was von der Gegenwart der Ameisensäure herrührt. Diese Annahme wird weiter noch dadurch bestätigt, dass 1. bei der Darstellung des Silbersalzes eine starke Silberausscheidung stattfindet, 2. beim Erwärmen der wässrigen Lösung desselben Salzes ebenfalls eine Silberausscheidung beobachtet wurde, und endlich ergab die Silberbestimmung des aus den letzten Mutterlaugen gewonnenen Salzes, welches sich weder am Licht, noch beim Erwärmen zersetzte, folgendes Resultat:

0,470 Grm. des Salzes gaben 0,305 Grm. Ag.

Berechnet für essigsäures Silber:	Gefunden:
Ag 64,65 %	64,89 %.

Dieselben Säuren bilden sich auch bei der Oxydation des Glycols. So liefert das Silbersalz, nach oben genanntem Verfahren hergestellt, bei der Analyse Folgendes:

0,210 Grm. des Salzes gaben 0,135 Grm. Ag.

Berechnet für essigsäures Silber: Gefunden:

Ag	64,65 %	64,3 %.
----	---------	---------

Auf jeden Fall muss bemerkt werden, dass die vorhandene Menge der Ameisensäure nicht so gross ist, um sie in Form von Bleisalz abscheiden zu können.

Die Bildung dieser beiden Säuren führe ich auf das Bromaceton zurück und erkläre den Vorgang folgendermaassen.

Das Bromaceton liefert einerseits bei der Hydratation Essigsäure und Methylbromid, andererseits bei der Oxydation und Hydratation schliesslich Ameisensäure und Methylbromid.

Die oben angeführten Thatsachen rechtfertigen genügend eine solche Erklärung.

Zur vollständigen Charakterisirung des Verhaltens alkoholischer Kalilauge zu Tetramethyläthylendichlorid bleibt noch übrig des Aethers zu erwähnen, welcher bei der Entstehung des Diisopropenyls gleichzeitig gebildet wird.

Dem Siedepunkt nach zu urtheilen (136° — 146°) ist dieser Aether keine einheitliche Verbindung. Daher war es auch überflüssig, seine physikalischen Eigenschaften festzustellen.

Was seine chemischen Eigenschaften anbelangt, so will vorläufig nur bemerken, dass er bei der Bromaddition ein flüssiges Dibromid liefert.

Mit den Haloidwasserstoffsäuren reagirt er unter Bildung von Di-Haloidverbindungen. So liefert er z. B. mit Chlorwasserstoff ausser festem Dichlorid eine unkrystallisirbare Dichlorverbindung. Der Sauerstoff der Luft und Kaliumpermanganat wirken auf ihn oxydirend ein.

Bei längerem Stehen mit 2proc. Schwefelsäure zersetzt er sich bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von Pinakon, Schmelzp. 44° — 45° , Pinakolin und einem Aldehyd.

Auf 170° erwärmt, giebt er Pinakolin und Aldehyd.

Durch sein Verhalten zu Schwefelsäure charakterisirt sich dieser Aether als Gemisch eines primären mit einem tertiären. Diese Eigenheiten des Aethers führen zur Annahme, dass wir es mit folgenden Aethern zu thun haben:

Von ihnen giebt der zweite bei der Hydratation unter Einwirkung der Säure Aldehyd, ist er aber ein tertiärer Aether, so bildet er zuerst bei der Hydratation eine Verbindung

welche durch weitere Umwandlung den Aldehyd giebt.

Diese Thatsache nöthigt uns, eine Untersuchung anderer ähnlicher ungesättigter Aether, wie sie von Ipatjew, Faworsky und anderen erhalten wurden, zu untersuchen. Dieser Theil der Arbeit wird besonders mitgetheilt werden.

Bei der Zusammenfassung aller obengenannten Thatsachen erhellt, dass das Tetramethyläthylendichlorid mit alkoholischer Kalilauge behandelt, Diisopropenyl und einen ungesättigten, nicht näher untersuchten Aether liefert. Das Tetramethyläthylenbromid dagegen liefert, wie wir in der vorangegangenen Abhandlung gesehen haben, ausser diesen beiden Produkten noch Tetramethyläthylen, welches, falls es sich auch aus der Chlorverbindung bilden sollte, doch nur in einer sehr unbedeutenden Menge entsteht. Bevor ich zur Erörterung der von mir beobachteten Reactionen schreite, muss ich mich vorher noch bei der Beurtheilung derjenigen theoretischen Erwägungen aufhalten, die den verschiedenen Forschern zur Aufklärung der Beziehungen der alkoholischen Kalilauge zu den Polyhaloïdverbindungen gedient haben, sodann diejenige Erklärung liefern, die augenblicklich meiner Ansicht nach die grösste Wahrscheinlichkeit besitzt.

Jurjew, 1./14. Juli 1900.

(Schluss folgt.)