

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium zu Kasan,

mitgetheilt von *Alexander Saytzeff*.

(Eingelaufen den 12. October 1875.)

12. Zur Kenntniss der Reihenfolge der Anlagerung und Ausscheidung der Jodwasserstoffelemente in organischen Verbindungen;

von *Alexander Saytzeff*.

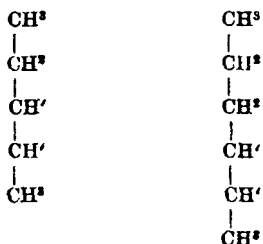
Die vorliegende Abhandlung soll die Richtung einiger Untersuchungen, welche in der letzten Zeit in dem chemischen Laboratorium der Universität zu Kasan vorgenommen wurden, erklären; ich berühre daher die Frage über die Reihenfolge der Anlagerung und Ausscheidung von Elementen des Jodwasserstoffs nicht in ihrem ganzen Umfange, sondern nur insoweit, als es für unsere Zwecke nothwendig ist. In dieser Abhandlung behandle ich nämlich nur zwei Punkte der aufgeworfenen Frage: a) die Reihenfolge der Anlagerung der Jodwasserstoffelemente an die Kohlenwasserstoffe der Reihe C^mH^{2m} und b) die Reihenfolge der Ausscheidung genannter Elemente aus den Jodanhydriden einatomiger gesättigter Alkohole.

Hinsichtlich des ersten Punktes ist jetzt folgende Gesetzmäßigkeit beinahe zu allgemeiner Geltung gelangt: *wenn unsymmetrisch construirte Kohlenwasserstoffe der Reihe C^mH^{2m} in Verbindung mit JH treten, so lagert sich das Jod an das am wenigsten hydrogenisirte Atom Kohlenstoff an.*

Diese von Markownikoff *) formulirte Gesetzmäßigkeit

*) Diese Annalen 153, 256.

keit bestimmt die Reihenfolge der Anlagerung von JH nur für solche unsymmetrisch construirte Kohlenwasserstoffe der Reihe C^nH^{2n} , deren freie Verwandtschaft oder, um einen anderen Ausdruck zu gebrauchen, deren Doppelbindung ungleich hydrogenisirten Kohlenstoffatomen angehört. Unter besagten Kohlenwasserstoffen sind aber auch solche denkbar, bei welchen die betreffenden Kohlenstoffatome mit der gleichen Anzahl von Wasserstoffatomen versehen sind. Z. B. :



Auf welche Weise wird nun der JH mit solchen Kohlenwasserstoffen in Verbindung treten ?

Beim Durchsehen der Literatur sind wir zwar auf einige Thatsachen gestossen, welche die Reihenfolge der Anlagerung von Jodwasserstoffelementen an Kohlenwasserstoffe besagter Structur andeuten, dessen ungeachtet erschien es uns von Interesse, eine eingehende Untersuchung in dieser Richtung vorzunehmen.

Vom Standpunkte der Theorie aus durfte man voraussetzen, daß wir in dem aus Diäthylcarbinol dargestellten Amylen ein zur besagten Untersuchung passendes Material hätten, weshalb wir, d. h. ich und G. Wagner, uns zur Aufgabe gestellt haben, die Structur dieses Kohlenwasserstoffs festzustellen und die Reaction der Anlagerung des JH an denselben einem ausführlichen Studium zu unterwerfen. Mit den Resultaten dieser Untersuchungen, wie auch mit den Thatsachen, die schon vor unserer Untersuchung bekannt waren und gewissermassen eine Antwort auf berührte Frage

gaben, wird der Leser durch unsere Mittheilungen : „über Bromamylen und Amylglycoi aus Diäthylcarbinol“ und Umwandlung des Diäthylcarbinols in Methylpropylcarbinol“ in Kenntnifs gesetzt.

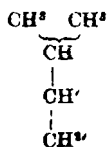
In nächster Zukunft beabsichtigen wir das Studium auch auf andere, analog unserem Amylen construirte Kohlenwasserstoffe, welche wir in genügender Quantität mittelst unserer Synthese der secundären Alkohole darzustellen hoffen, auszudehnen.

Sodann gehe ich zur Discussion des zweiten Punktes der von mir aufgeworfenen Frage, bezüglich der Reihenfolge der Ausscheidung von Jodwasserstoffelementen aus den Jodanhydriden einatomiger gesättigter Alkohole, über. Wenn man der allgemein bekannten und von vielen Thatsachen unterstützten Meinung beipflichtet, dass *nur solche Kohlenwasserstoffe der Reihe C^mH^{2n} existenzfähig seien, deren freie Affinität zweien neben einander stehenden Kohlenstoffatomen angehört*, so ist man berechtigt, unmittelbar hieraus den Schluss zu ziehen, dass *der Wasserstoff und das Jod bei ihrem Austreten aus den Jodanhydriden einatomiger Alkohole von zwei benachbarten Kohlenatomen abfallen*.

Betrachten wir nun aber alle möglichen Structurfälle der Jodanhydride besagter Alkohole, so gelangen wir zu der Ansicht, dass der soeben gezogene Schluss die Reihenfolge der Ausscheidung der Jodwasserstoffelemente nur aus solchen Jodanhydriden bestimmt, bei welchen das mit Jod in Verbindung stehende Kohlenstoffatom entweder nur mit Einem Kohlenstoffatom direct verbunden ist, oder, wenn mit mehreren, nur mit solchen, die bezüglich der Affinitätsvertheilung unter gleichen Bedingungen stehen, so dass es auf ein und dasselbe herauskommt, ob der Wasserstoff des einen oder des anderen Kohlenstoffatoms abfällt. Folglich wird hiermit (selbstverständlich, wenn im Laufe der Reaction keine Um-

lagerung stattfindet) die Reihenfolge der Ausscheidung von Elementen des Jodwasserstoffs nur aus den Jodanhydriden primärer und solcher secundärer und tertiärer Alkohole bestimmt, die gleiche Kohlenwasserstoffradicale enthalten. Diese Schlussfolgerung kann aber nicht auf Jodüre secundärer und tertiärer Alkohole mit ungleichen Radicalen bezogen werden, denn solche Verbindungen enthalten zwei oder drei dem mit Jod verbundenen Kohlenstoff benachbarte Kohlenstoffatome, die unter ungleichen Verhältnissen in der Verbindung enthalten sind; entweder sind sie ungleichmäÙig hydrogenisirt, oder wenn sie auch mit ein und derselben Zahl von Wasserstoffatomen copulirt sind, so ist doch die Affinitätsvertheilung der mehr entfernten Kohlenstoffatome nicht dieselbe. Diefs Alles muÙ aber Einfluss auf die Reihenfolge der Ausscheidung von JH aus der Verbindung ausüben.

Alle diese Punkte sind schon von Markownikoff *) 1869 besprochen worden, jedoch erlaubten ihm die damals bekannten Thatsachen noch nicht, in allen Fällen richtige Schlüsse zu ziehen. Z. B. : In Betracht der Identität des Amylens aus Amylenhydrat und seinem Jodanhydrid mit dem direct aus dem Gährungsamylalkohol dargestellten Amylen, welchem damals folgende Structur zugeschrieben wurde :



ist Markownikoff zu der Ansicht gelangt, dafs *das am wenigsten hydrogenisirte Atom Kohlenstoff, wenn es auch unter gleichen Nachbarschaftsverhältnissen mit anderen mehr*

*) In der Abhandlung : „Materialien zu der Frage über die gegenseitigen Einflüsse der Atome in chemischen Verbindungen“ in russischer Sprache.

hydrogenisirten Kohlenstoffatomen sich befindet, am wenigsten fähig sei, den Wasserstoff abzuscheiden. Mir aber schien es, daß das Jod, in Fällen, wo mehrere in verschiedenem Maße hydrogenisirte Atome Kohlenstoff in gleichen Bedingungen der Nachbarschaft zu dem mit Jod copulirten Kohlenstoffatome stehen, den Wasserstoff des am wenigsten hydrogenisirten Kohlenstoffatoms aus der Verbindung mit sich herausführen werde. Zu einer solchen Anschauung bin ich durch folgende, in der Literatur existirende Andeutungen geleitet worden: Linnemann *) fand, daß das einfachgebromte normale Brombutyl, was den Siedepunkt betrifft, identisch mit dem Bromäthylvinyl und verschieden von der Bromverbindung des Butylens aus Methyläthylcarbinol ist. Die Analogie führte ihn zur Schlußfolgerung, daß das einfachgebromte normale Brombutyl, ebenso wie es bei den entsprechenden Propylverbindungen der Fall ist, identisch mit dem Butylenbromür aus dem normalen Butylalkohol sein müsse. Diefs spricht für die wahrscheinliche Verschiedenheit der Butylene aus normalem Butylalkohol und aus Methyläthylcarbinol, und weist folglich darauf hin, daß bei dem Austreten von JH aus dem Jodür des Methyläthylcarbinols der Wasserstoff von dem am wenigsten hydrogenisirten Kohlenstoffatome abfalle.

Zu demselben Schlusse führten die Beobachtungen von Schorlemmer und Grimshaw **). Diese Chemiker fanden, daß bei der Einwirkung von Kaliumacetat auf das Gemisch der Chloranhydride eines primären und secundären Heptylalkohols allem Anscheine nach zwei verschiedene Heptylene gebildet werden; dieses könnte jedoch nicht stattfinden, wenn der ClH aus dem Chlorür des secundären Heptylalkohols aus-

*) Diese Annalen 1861, 200.

**) Dasselbst 1866, 177.

treten würde, gemäß der Folgerung, zu der Markownikoff gelangt war.

Diesem allem ist noch beizufügen, daß die Thatsache, auf welche Markownikoff seine Ansicht gründete, in ihren Hauptbestandtheilen von Flavitzky *) erschüttert wurde; seine Untersuchungen wiesen nämlich darauf hin, daß bei der Bildung des gewöhnlichen Amylens aus Gährungsalkohol eine Umlagerung Platz greife.

Eine Untersuchung in dieser Richtung erscheint hiernach von hohem Interesse. Ich habe eine solche in Gemeinschaft mit N. Grabowsky ausgeführt und die Resultate unserer Forschungen in der Mittheilung: „Ueber Brombutylen und Butylglycol aus dem normalen Butylalkohol“ zusammengestellt.

Während wir mit dieser Untersuchung beschäftigt waren, hat Flavitzky **) im hiesigen Laboratorium entdeckt, daß sein Amylen durch Verbindung mit JH und Ausscheidung desselben in das gewöhnliche übergeführt werden kann und sind mir die Ansichten von Butlerow ***) und Markownikoff, das Heptylen von Pawlow †) betreffend, bekannt geworden. Wie die von Flavitzky beobachtete Thatsache, so auch die von Butlerow und Markownikoff gezogenen Folgerungen sind neue Beweise für die Richtigkeit der von mir formulirten Gesetzmäßigkeit.

*) Diese Annalen **169**, 205.

) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **8, 264.

***) Daselbst **7**, 1457.

†) Daselbst **7**, 730.
