

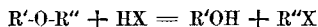
Ueber die
Zersetzung der Aether durch Wasserstoffsäuren;
von *Walter Lippert*¹⁾.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingelaufen am 18. April 1893.)

Bekanntlich hängt das Verhalten der in organischen Verbindungen vorhandenen Atomgruppen oder Radicale sehr wesentlich von der Art ihrer eigenen Zusammensetzung und von der der mit ihnen verbundenen Stoffe ab. Diese Abhängigkeit in einem ganz speciellen Falle genau zu verfolgen, war die mir von Herrn Prof. Dr. Lothar Meyer gestellte Aufgabe, und zwar wurde die Spaltung der aus Sauerstoff und je zwei oder mehr organischen Radicalen bestehenden Verbindungen durch trockne Halogenwasserstoffsäuren untersucht.

Wo diese Spaltung überhaupt stattfindet, geht sie bekanntlich nach dem Schema:



vor sich oder, wenn wir die Radicale in ihrer Zusammensetzung betrachten, nach dem Schema:



Es war zu untersuchen, wie durch die Natur der Radicale bestimmt wird, welches von ihnen mit dem Sauerstoff verbunden bleibt, und welches sich von diesem löst, um sich mit dem Salzbilder zu vereinigen.

Es sind in dieser Richtung bereits ziemlich viele Untersuchungen ausgeführt worden, und zwar kamen folgende Classen von Verbindungen in Betracht: die Aethersäuren, die Säureanhydride, die zusammengesetzten, die einfachen und die gemischten Aether.

Nachdem Würtz²⁾ es wahrscheinlich gemacht, dass Aethylmilchsäure mit Chlorwasserstoff Chloräthyl liefere, zeigte

¹⁾ Inaug.-Dissert., Tübingen 1892.

²⁾ Ann. de chim. et de phys. [3] **59**, 174. 1860.

Butlerow³⁾, dass Jodwasserstoff aus derselben glatt Jodäthyl abspalte, und theilte gleichzeitig mit, dass Saitzeff in analoger Weise aus Anissäure Jodmethyl erhalten habe. Butlerow sah in diesen Versuchen mit Recht eine Bestätigung der Ansicht Kolbe's⁴⁾ über die Natur dieser Säuren und erklärt es für sehr wahrscheinlich, dass die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure und ihrer Analogen ein einfaches und allgemeines Mittel zur Ausscheidung der den typischen (nicht den basischen) Wasserstoff ersetzenden Gruppen an die Hand gebe.

Mittelst derselben Reaction zerlegte Gräbe⁵⁾ 1866 die Methylsalicylsäure und das Anisol, Ladenburg und Leverkus⁶⁾ durch Jodwasserstoff das Anethol.

Durch diese Versuche ist klar gelegt worden, dass die Zersetzung der Aethersäuren durch Wasserstoffsäuren so vor sich geht, dass das Alkoholradical sich mit dem Halogenatom verbindet, und der Wasserstoff des letzteren an die Stelle des ausgeschiedenen Alkoholradicals in der Aethersäure tritt.

Das Verhalten der Säureanhydride gegen Wasserstoffsäuren untersuchte Gal⁷⁾ und fand, dass das Essigsäureanhydrid durch Chlorwasserstoff zu Essigsäure und Acetylchlorid gespalten wird.

Ferner hat Gal⁸⁾ dieselbe Umsetzung beobachtet bei der Einwirkung von Brom auf Anhydride, bei welcher, wenn z. B. Brom auf Essigsäureanhydrid einwirkt, das Brom zunächst substituierend Monobromessigsäureanhydrid und Bromwasserstoff erzeugt, letzterer aber sofort eine Spaltung bewirkt in der Weise, dass sich der Wasserstoff mit dem Sauerstoff und dem bromhaltigen Radicale, das Brom sich mit dem noch bromfreien Radicale verbindet, so dass also Monobromessigsäure und Acetylbromid entstehen.

³⁾ Diese Annalen **118**, 325. 1861.

⁴⁾ Jahresber. über d. Fort. d. Chemie **63**, 373.

⁵⁾ Jahresber. über d. Fortschr. d. Chemie 386.

⁶⁾ Diese Annalen **141**, 260.

⁷⁾ Ann. de chim. et de phys. [3] **66**, 187.

⁸⁾ Diese Annalen **125**, 128.

Mit zusammengesetzten Aethern ist eine grössere Reihe von Versuchen angestellt worden.

Indem Berthelot⁹⁾ den essigsauren, buttersauren und benzoësauren Aethylester 106 Stunden lang mit rauchender Salzsäure bis 100° erhitzte, erhielt er Chloräthyl und die betreffenden Säuren.

Im Jahre 1863 zerlegte Lautemann¹⁰⁾ durch Jodwasserstoffgas das Gaultheriaöl (salicylsaurer Methyläther) und analog den Benzoësäuremethylester und den Valeriansäureäthylester.

Kurze Zeit nach diesen Versuchen beobachtete J. M. Crafts¹¹⁾ 1864, dass mit Bromwasserstoff gesättigter essigsaurer Aethylester schon durch Erwärmen auf 100° vollständig innerhalb einer halben Stunde zu Essigsäure und Bromäthyl zersetzt wurde.

Ein Jahr später veröffentlichte H. Gal¹²⁾ eine grössere Arbeit unter dem Titel: „Ueber eine neue allgemeine Eigenschaft der Aether“, in welcher er die Einwirkung von Bromwasserstoff auf verschiedene Ester beschrieb. Auch dieser führte eine vollkommene Spaltung zu Säure und Bromid des Alkoholradicals herbei, wenn die Sättigung mit dem Gase mehrere Male wiederholt und das Ganze auf dem Wasserbade öfters erwärmt wurde. Gal zeigte ferner, dass die Ester der Dicarbonsäuren und einer anorganischen Säure, der Salpetersäure, sich ebenfalls durch den Einfluss des Bromwasserstoffs glatt zur Säure und der Bromverbindung des Alkoholradicals spalten, und stellte dann den Satz auf:

„Alle zusammengesetzten Aether werden durch die Einwirkung der Bromwasserstoffsäure glatt zur Säure und zu der Bromverbindung des Alkoholradicals gespalten.“

Nachdem so durch Gal die Art der Einwirkung von Bromwasserstoff auf die Ester klar gelegt worden, bearbeitete E. Sapper¹³⁾ auf Veranlassung von Professor Dr. Lothar

⁹⁾ Jahresber. über d. Fortschr. d. Chemie 1853, 503.

¹⁰⁾ Diese Annalen **125**, 13.

¹¹⁾ Diese Annalen **129**, 50.

¹²⁾ Diese Annalen **135**, 114.

¹³⁾ Inaug.-Diss. Tübingen 1881. Diese Annalen **211**, 178.

Meyer dieses Thema in vergleichenden Versuchen, indem er ausser Chlor-, Brom-, Jod- auch Fluorwasserstoff auf die verschiedensten Ester einwirken liess, dabei aber die einzelnen Zersetzungsproducte, welche bei der Einwirkung der Halogenwasserstoffe auf die Ester entstanden, einer *quantitativen* Bestimmung unterwarf, so dass man sowohl über die Geschwindigkeit, als auch über die näheren Bedingungen der Einwirkung aufgeklärt wurde.

Zur Ergänzung dieser Arbeit hat dann A. Fölsing¹⁴⁾ 1884 ebenfalls auf Veranlassung von Prof. Dr. Lothar Meyer die Einwirkung von Bromwasserstoff auf die Aetherester der Glycolsäure und der Salicylsäure untersucht und gefunden, dass sowohl den aromatischen Oxysäuren wie denen der Fettreihe das in der Gruppe -CO-OR enthaltene (saure) Alkoholradical R durch Bromwasserstoff leichter entzogen wird, als das in der Bindung $\text{-CH}_2\text{-O-R}$ oder ≡C-O-R befindliche (alkoholische oder oxydisch gebundene), was Graebe¹⁵⁾ bereits für die Salicylsäure gefunden hatte.

Liegt somit das Studium über die Einwirkung der Wasserstoffsäuren auf die zusammengesetzten Aether als ein wohl abgerundetes Ganze vor uns, so ist dagegen über das Verhalten der ersteren den einfachen und den gemischten Aethern gegenüber verhältnissmässig nur Weniges an den Tag gefördert worden. Nur eine einzige grössere Bearbeitung dieses Themas ist vorhanden, welche von R. D. Silva¹⁶⁾ im Jahre 1878 unter dem Titel: „Ueber die Einwirkung des Jodwasserstoffgases bei niederen Temperaturen auf die einfachen und gemischten Aether“ veröffentlicht wurde. Aber selbst in dieser Arbeit beschränkte sich der Verfasser auf die Angabe der erhaltenen Resultate, ohne eine ausführliche Beschreibung seiner Versuche zu geben. Er versprach, letztere in einer zweiten Abhandlung folgen zu

¹⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 484.

¹⁵⁾ Diese Annalen **139**, 142.

¹⁶⁾ Ann. de chim. et de phys. [5] **7**, 429; Ref. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **8**, 1352; **9**, 852.

lassen, die aber in der mir zugängigen Literatur nicht zu finden ist.

Silva beobachtete, dass die einfachen und gemischten Aether der wenig Kohlenstoffatome enthaltenden Radicale durch Jodwasserstoffgas bereits bei 0° gespalten werden zu Alkohol und Alkyljodid, dass sich jedoch die in Umsetzung tretenden Aethermengen in dem Maasse vermindern, wie die Anzahl der Kohlenstoffatome zunimmt, so dass zur vollständigen Zersetzung des Propyl-, Isopropyl-, Isobutyl- und Isoamyläthers die Einwirkung von Jodwasserstoff mehrere Male zu wiederholen ist.

W. Hofmeister¹⁷⁾ zeigte 1870, dass die einfachen Aether der aromatischen Reihe dem Jodwasserstoff gegenüber einen bedeutend grösseren Widerstand leisten; denn Phenyläther wurde selbst durch Erhitzen bis zu einer Temperatur von 250° durch Jodwasserstoff nicht in seine Componenten zerlegt.

Die Versuche, welche Silva dann für die gemischten Aether ausführte, liessen ihn folgende Gesetzmässigkeit erkennen:

„Wenn Jodwasserstoff zwischen 0° bis $+4^{\circ}$ auf einen gemischten Aether einwirkt, so ersetzt das Säurewasserstoffatom dasjenige alkoholische Radical, welches weniger reich an Kohlenstoff ist, und dieses getrennte Radical ersetzt das Wasserstoffatom der Säure.“

Es bildet sich also das Jodid des kohlenstoffärmeren Radicals und der Alkohol des kohlenstoffreicheren.

Die von Silva untersuchten Aether enthielten meist als eines der beiden Radicale Methyl; doch wurden auch der Aethylamyl- und der Isopropylamyläther zur Untersuchung herangezogen.

Während die Versuche glatt verliefen, wenn der gemischte Aether ein Methyl enthielt, trat bei den beiden zuletzt genannten Aethern nur dann völlige Zersetzung ein, wenn die Operation des Einleitens mehrmals wiederholt wurde.

¹⁷⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **3**, 747.

Silva hat auch einen Aether mit zwei einander isomeren Radicalen untersucht, den Propylisopropyläther, welcher zu Isopropyljodid und normalem Propylalkohol zersetzt wurde.

Vergleichen wir die von Gal an den zusammengesetzten Aethern gemachten Beobachtungen mit der Regel Silva's, so könnte es zunächst fast scheinen, als wenn diese auch hier Anwendung fände; denn die Alkyle, die sich mit dem Jod verbanden, waren auch die mit geringerem Kohlenstoffgehalt; indessen geht aus der Arbeit von Sapper hervor, dass dies nicht allgemein der Fall ist, vielmehr stets die Säure und die Halogenverbindung des Alkoholradicales gebildet wird.

Da die angegebene Regel Silva's erst an verhältnissmässig wenig zahlreichen Fällen geprüft wurde, so übernahm ich ihre Ergänzung und Erweiterung.

Die untersuchten Aether stelle ich nach der Natur ihrer Radicale in drei Gruppen zusammen, von welchen Gruppe I wiederum in drei Unterabtheilungen zerfällt, nämlich:

Gruppe I mit Radicalen von verschiedenem Kohlenstoffgehalt.

- a) *Einwerthige Aether*: Aethylisopropyläther und Aethylisobutyläther.
- b) *Zweiwerthige Aether*: Gruppe der Methylendialkyläther, das Acetal und die Gruppe der Dialkyläthylenäther.
- c) *Dreiwerthige Aether*: Gruppe der Orthoameisensäureäther und der Triäthylglycerinäther.

Gruppe II mit isomeren Radicalen:

Die Gruppe der Butyläther und Propylisopropyläther.

Gruppe III mit Radicalen von gleichem Kohlenstoff-, aber ungleichem Wasserstoffgehalt.

Allylpropyläther und Allylisopropyläther.

Da einige von diesen Aethern bisher noch unbekannt sind, so habe ich vor ihrer Zersetzung durch die Halogenwasserstoffe auch einige ihrer physikalischen Eigenschaften untersucht.

Die Ausführung der Versuche im Allgemeinen.

In eine gewogene, dickwandige, einseitig zugeschmolzene Röhre von etwa 50 ccm Inhalt wurde der zu untersuchende reine Aether gebracht, das Gewicht der Glasröhre sammt Aether und damit auch die angewandte Menge des letzteren bestimmt. Gewöhnlich waren es 5—10 g. Hierauf wurde das Rohr in einen mit Eiswasser gefüllten Glascylinder gesetzt und die Oeffnung mit einem zweifach durchbohrten Kork verschlossen. In die eine Durchbohrung wurde ein kleiner Rückflusskühler geschoben, um mitgerissenen Aether zurückzuhalten, durch die andere führte eine dünnwandige Glasröhre, mittelst welcher der trockene Halogenwasserstoff in gleichmässigem Strome in den Aether eingeleitet wurde. An das obere Ende dieser Glasröhre waren zwei bis drei Kugeln geblasen, welche verhinderten, dass bei einem etwaigen Zurücksteigen der Aether in das Innere des Halogenwasserstoffentwicklungsapparates gelangte. — Die Absorption zeigte sich grösstentheils sehr heftig und dauerte bei gemässigtem Strome gewöhnlich eine Stunde. Nachdem der Aether mit dem Halogenwasserstoff gesättigt war, wurde die Röhre sammt Flüssigkeit abermals gewogen, um zu erfahren, wie viel Halogenwasserstoff aufgenommen war.

Um die Zersetzung vollständig zu machen, wurde die Röhre in eine Spitze ausgezogen, zugeschmolzen, im Wasserbade längere Zeit erwärmt, und nach dem Oeffnen die Operation des Einleitens, wenn nöthig, wiederholt.

Jod- und Bromwasserstoff wurden in bekannter Weise mittelst rothen Phosphors dargestellt und durch drei in einander mündende U-Röhren geleitet, deren erste feuchten rothen Phosphor und Glasperlen, die zweite feuchtes Jod- (bezw. Brom-)Kalium, die dritte Chlorcalcium enthielt.

Darstellung der Aether.

Von den Methoden, welche sowohl zu einfachen als auch zu gemischten Aethern führen, verdient die Einwirkung der Alkyl-

haloïde auf die Natrium- oder Kaliumalkoholate (Williamson)¹⁸⁾ vor den anderen den Vorzug, da sie glatt und rasch zum Ziele führt und verhältnissmässig die besten Ausbeuten liefert. Nach ihr wurden daher die zu dieser Arbeit benutzten Aether sämmtlich dargestellt.

Die Reaction geht glatt und fast quantitativ vor sich für Aether mit niedrigem Kohlenstoffgehalt. In den höheren Reihen, schon von der Propylreihe an, verringern sich die Ausbeuten jedoch beträchtlich.

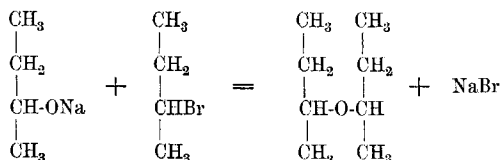
Es ist leicht ersichtlich, dass die Reinigung eines so dargestellten Aethers dann auf Schwierigkeiten stösst, wenn der zum Auflösen des Natriums benutzte Alkohol in Wasser unlöslich ist, wie z. B. die Butylalkohole mit Ausnahme des Trimethylcarbinols, die daher, wenn sie mit einem Aether vermischt sind, nicht durch Schütteln mit Wasser aus diesem entfernt werden. In diesem Falle kann eine Trennung nur durch die fractionirte Destillation erzielt werden. Der auf diese Weise erhaltene Aether enthält aber stets noch etwas Alkohol, von dem er durch längeres Stehenlassen über metallischem Natrium befreit werden kann, wobei freilich viel von dem Aether durch den sich entwickelnden Wasserstoff mitgerissen wird.

Kommt man nun in die Lage, einen in Wasser schwer löslichen Alkohol anwenden zu müssen, so wird man selbstredend darauf Bedacht nehmen, einen Ueberschuss von Alkohol bei der Reaction zu vermeiden, indem man das erhaltene Natriumalkoholat sowohl von dem überschüssigen, als auch von dem zur Krystallbildung dienenden Alkohol befreit, so dass also nur die theoretische Quantität zur Wirkung kommen kann.

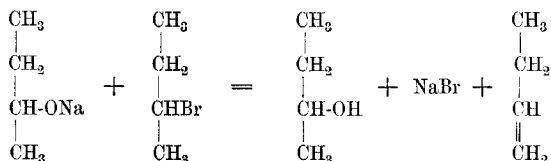
Es hat sich aber gezeigt, dass trotz Einhaltung dieser Vorsichtsmaassregel in vielen Fällen neben dem erhaltenen Aether eine wechselnde Menge von Alkohol wieder zurück-erhalten wurde in Folge einer zweiten Reaction, welche hervorgerufen wird durch Entstehung ungesättigter Kohlenwasserstoffe,

¹⁸⁾ Diese Annalen **77**, 37.

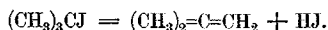
eine Erscheinung, welche von verschiedenen Forschern beobachtet worden ist, namentlich aber von Réboul¹⁹⁾ bei der Darstellung von Aethern mit secundären und tertiären Alkoholradicalen. So fand Réboul z. B., dass bei der Darstellung des Secundärbutyläthers aus secundärem Butylalkoholat (Aethylmethylcarbinolnatrium) und secundärem Butylbromid (Aethylmethylcarbinolbromid), neben der Aetherbildung:



noch folgende zweite Reaction und zwar im überwiegenden Maasse stattfindet:



Es wurde also unter Abscheidung von α -Butylen secundärer Butylalkohol zurückgebildet. Der Grund liegt in der leichten Dissociation, welche die secundären und tertiären Alkylhaloide bei hoher Temperatur erleiden. Lässt sich ja doch, wie Butlerow²⁰⁾ zeigte, das Trimethylcarbinoljodid, obwohl es bereits bei 98° siedet, nicht bei gewöhnlichem Luftdruck fractioniren, ohne dabei zum grössten Theil in Isobutylen und Jodwasserstoff zu zerfallen:



Ist nun während der Dissociation gleichzeitig ein Alkoholat zugegen, so wird der sehr reactionsfähige Jodwasserstoff dasselbe sofort zu Jodnatrium und Alkohol zersetzen.

Für die Darstellung gemischter Aether mit secundären und tertiären Kohlenstoffradicalen ergibt sich hieraus, dass

¹⁹⁾ Compt. rend. **108**, 39 und 62, 1889.

²⁰⁾ Diese Annalen **144**, 522.

das secundäre oder tertiäre Kohlenstoffradical, das in Reaction treten soll, nicht als Halogenverbindung zugegen sein darf, sondern in der Form seines Alkoholates zur Anwendung gebracht werden muss.

Von den primären Alkylhaloïden zeigen die Jodide die grösste Neigung zur Dissociation. Man wählt daher, wenn es sich um Aether mit hohem Kohlenstoffgehalt handelt, die Bromide, welche den genannten Uebelstand weniger aufweisen, dabei aber dennoch eine grosse Reactionsfähigkeit besitzen.

Die Hauptbedingung zur Erzielung einer guten Ausbeute scheint jedoch, wie ich beobachtet habe, darin zu liegen, dass bei der Einwirkung des Bromides auf das von Alkohol befreite Alkoholat eine bestimmte Temperaturgrenze innegehalten wird, und zwar soll in der Regel die Temperatur den Siedepunkt des in Reaction tretenden Bromides nicht überschreiten.

Freilich geht in diesem Falle der Umsatz viel langsamer vor sich und es dauert oft mehrere Tage und Nächte, bis alles Bromid zu Bromnatrium umgesetzt wird, aber die Bildung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen findet dann nur in geringem Maasse statt, und die Ausbeuten an Aethern fallen bedeutend beträchtlicher aus, was wegen des oft sehr kostbaren Ausgangsmaterials nicht genug zu schätzen ist.

I. Einwirkung von Jod- und Bromwasserstoff auf Aether, deren Radicale sich durch einen ungleichen Gehalt an Kohlenstoff unterscheiden.

a. Aether einwerthiger Radicale.

Aethyl-Isopropyl-Aether.

Réboul²¹⁾ erhielt diesen Aether beim Erhitzen eines Gemenges von einem Volum Isopropyljodid, zwei Volumen Triäthylamin und vier Volumen absolutem Alkohol auf 150° und fand den Siedepunkt bei 47—48° liegend, während Markow-

²¹⁾ Jahresb. ü. d. F. d. Chem. 1881, 409.

nikow²²⁾ ihn bei 54° angiebt. Letzteren habe auch ich erhalten.

Markownikow erhielt den Aether als Nebenproduct bei der Einwirkung des Isopropyljodids auf Cyankalium in alkoholischer Lösung.

Die Darstellung dieses Aethers führte ich mittelst der Williamson'schen Reaction aus und, um eine Abspaltung von Propylen möglichst zu vermeiden, löste ich das Natrium in dem Isopropylalkohol auf.

In einem trocknen Kölbchen, welches mit einem Rückflusskühler versehen und dessen oberes Ende mit einem Chlorcalciumrohr verbunden ist, wird ein Aequivalent gut mit Fliesspapier abgepresstes, metallisches Natrium zu wasserfreiem Isopropylalkohol in kleinen Stücken gegeben, welche sich unter heftiger Wasserstoffentwicklung und unter Erzeugung von Wärme auflösen. Nach vollständiger Auflösung beginnt beim Erkalten das Alkoholat in langen Nadeln zu krystallisiren. Hierauf giesst man durch das obere Ende des Kühlers in kleinen Portionen die berechnete Menge trocknen Jodäthyls hinzu, wobei wegen der heftig eintretenden Reaction das Kölbchen gekühlt werden muss. Ist alles Jodäthyl zugegeben, so erwärmt man noch eine Zeit lang auf dem Wasserbade, bis sämmtliches Jodäthyl umgesetzt erscheint. Um den gebildeten Aether von dem entstandenen Jodnatrium und dem noch vorhandenen Isopropylalkohol zu trennen, wird in das Kölbchen Wasser gegossen, worauf der Aether als obenauf schwimmende Schicht mittelst eines Scheidetrichters getrennt und dann über Chlorcalcium getrocknet wird. Durch fractionirte Destillation erhielt ich den Aether als eine bei 54° constant siedende Flüssigkeit, deren Geruch nicht viel von dem des gewöhnlichen Aethyläthers abweicht. Specifisches Gewicht bei 0° = 0,7447 (Markownikow).

Einwirkung von Jodwasserstoff. — Es wurden 10 g von

²²⁾ Diese Annalen **138**, 374.

dem Aether angewandt. Bei dem ersten Eintreten der Gasbläschen in den auf 0° abgekühlten Aether trat eine schwache Gelbfärbung ein, und dann bildete sich plötzlich eine weisse Emulsion. Die Absorption erschien sehr heftig, und jedes neu eintretende Gasbläschen erzeugte schwere, gelbe Tröpfchen, die sich im unteren Theile der Röhre zu einer dunkelbraunen Schicht ansammelten, welche beständig zunahm, während die darüber befindliche (emulsionsartige) sich verminderte. In dem Augenblicke, wo sich letztere nur noch als schmaler Streifen auf der Oberfläche befindet, ist auch die Reaction so gut wie beendet, und in kurzer Zeit macht sich der Jodwasserstoff durch Bildung von Nebeln an der oberen Oeffnung des Kühlers bemerkbar. Bei dem Eintreten dieser Erscheinung ist der Versuch zu unterbrechen, und durch die Wägung des Rohres ergibt sich, dass gerade ein Mol.-Gew. Jodwasserstoff von dem Aether aufgenommen wurde. Leitet man das Gas länger hindurch, so hat man zu befürchten, dass auch der entstandene Alkohol angegriffen und zum Theil in Jodid verwandelt wird. Das Rohr wurde an der ausgezogenen Stelle zugeschmolzen und zwei Stunden lang im Wasserbade erwärmt. Nach dem Oeffnen wurde die braune Flüssigkeit, welche stark sauer reagirte, mit verdünnter Natronlange geschüttelt und das erhaltene farblose Jodid über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet, während das Waschwasser mit einer reichlichen Quantität fester Pottasche versetzt wurde, um den Isopropylalkohol zu erhalten, welcher, wenn die Reaction nach Silva's Regel verläuft, hierbei entstehen musste. Auf der Pottaschelösung sammelte sich bald eine Schicht an, welche abgehoben und über frisch geglühten Pottaschestückchen getrocknet beim Fractioniren schnell auf 80° und von da langsam auf 90° stieg; sie war also Isopropylalkohol. Der reine Isopropylalkohol siedet bei 82,85° (corr.).

Das getrocknete Jodid war Jodäthyl, denn sein Siedepunkt lag (etwas zu hoch) bei 75—77°. Die erhaltene Quantität war der nach der Theorie zu erwartenden fast gleich, die Zersetzung also quantitativ.

Durch diesen Versuch wird die Regel Silva's bestätigt, denn das Jod verbindet sich mit dem Aethyl, dem kohlenstoffärmeren Radical, während der Alkohol des kohlenstoffreicheren, des Isopropyls, entsteht.

Aethyl-Isobutyl-Aether.

Würtz²³⁾ stellte diesen Aether als eine angenehm riechende Flüssigkeit dar, indem er Jodäthyl auf Natriumisobutylalkoholat einwirken liess. Der Siedepunkt liegt zwischen 78—80°.

In guter Ausbeute erhielt ich den Aether folgendermassen: 9 g Natrium wurden in reinem Isobutylalkohol aufgelöst, wobei erwärmt werden musste, da die Löslichkeit des Natriums mit dem Anwachsen des Kohlenstoffgehaltes in den Alkoholen abnimmt. Der Ueberschuss des Isobutylalkohols wurde dann mittelst eines trocknen Wasserstoffstromes ausgetrieben, wobei das Kölbchen in einem Lothar Meyer'schen Thonofen bis auf 180° erwärmt wurde. Das Natriumisobutylalkoholat blieb als eine schneeweisse, feste Masse zurück, die nach dem Zertrümmern des Kölbchens in einer trocknen Reibschale schnell gepulvert und mittelst eines vorher getrockneten Kupferbleches in ein Einschmelzrohr geschüttet wurde. Hierzu wurden 60 g Jodäthyl, die sich in einem zugeschmolzenen Röhrchen von dünnwandigem Glase befanden, hinzugegeben, durch kurzen Stoss dasselbe nach dem Zuschmelzen der äusseren Röhre an der Innenwand desselben zertrümmert, und das Natriumisobutylalkoholat mit dem Jodäthyl durch Schütteln innig vermischt.

Das Rohr gelangte dann in einen Ofen, dessen Gaszutritt regulirt werden konnte, und wurde so lange bei einer Temperatur von 74—75° Tag und Nacht erhitzt, bis alles Jodäthyl in Jodnatrium umgesetzt erschien. Dies nahm ungefähr eine Woche in Anspruch.

Um das Rohr zu öffnen, wurde der untere Theil desselben in kaltes Wasser getaucht, über die Spitze ein Gummischlauch

²³⁾ Diese Annalen **93**, 117.

gezogen und mit einer Zange dieselbe kurz abgebrochen. Das hierbei ausströmende Isobutylen war nicht bedeutend.

Der entstandene Aether wurde mittelst eines Kohlensäure- oder Wasserstoffstromes unter langsamem und vorsichtigem Erhitzen aus der Röhre, welche mit einem Kühler in Verbindung stand, abdestillirt, und das erhaltene, meist gelb gefärbte Rohproduct mit wenig Wasser gewaschen und über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet. Bei der fractionirten Destillation stieg das Quecksilber schnell auf 70° und von da langsam auf 80° , wobei der grösste Theil der Flüssigkeit als ziemlich reiner Aether überging, der, mit metallischem Natrium versetzt, die letzten Spuren von Isobutylalkohol verlor und zwischen 79 — 80° siedete.

Einwirkung von Jodwasserstoff. — Die bei dem Einleiten des Jodwasserstoffgases beobachteten Erscheinungen waren die gleichen, wie bei der Zersetzung des Aethylisopropyläthers. Auch hier wurde ungefähr ein Molekül Jodwasserstoff aufgenommen, und das Rohr nach dem Zuschmelzen noch eine Zeit lang im Wasserbade erwärmt. Beim Oeffnen zeigte sich starker Druck, auch war noch etwas freier Jodwasserstoff vorhanden. Das erhaltene, braune Zersetzungsproduct wurde mit verdünnter Natronlauge gewaschen und, nachdem es getrocknet, einer mehrmaligen fractionirten Destillation unterworfen.

Hierdurch gelangte ich zu zwei Flüssigkeiten, von denen die eine bei 72 — 80° und die andere zwischen 104 — 110° siedete. Die erste war demnach Jodäthyl, und die zweite Isobutylalkohol, dessen corrigirter Siedepunkt $= 108,4^{\circ}$ beträgt.

Obgleich durch die wiederholte Destillation etwas von dem Jodäthyl und dem Isobutylalkohol verloren gegangen war, so konnte doch aus den beträchtlich geringen Quantitäten, welche ich erhielt, constatirt werden, dass die Zersetzung der angewandten Aethermenge eine unvollständige gewesen war, eine Beobachtung, welche mit der von Silva bei der Zerlegung des Aethylamyläthers und Isopropylamyläthers gemachten in Uebereinstimmung steht, insofern die sich umsetzenden Aether-

mengen in dem Maasse abnehmen, wie ihr Kohlenstoffgehalt zunimmt.

Im Uebrigen aber wird die Regel Silva's wieder bestätigt.

b. Zweiwerthige Aether.

Methylendialkyläther.

Als Aether zweiwerthiger Alkohole habe ich zunächst die des für sich bekanntlich nicht existenzfähigen Methylenglykols, $\text{HO-CH}_2\text{-OH}$, untersucht. Der Methyläther, das Methylal wurde von Kane²⁴⁾ und Rénard²⁵⁾ durch Oxydation von Holzgeist dargestellt.

Henry²⁶⁾ erhielt aus Methylenjodid und Natriumalkoholat den Methylendiäthyläther, dessen Bildung Pratesi²⁷⁾ bei der Destillation von Trioxymethylen mit überschüssigem Alkohol und etwas Schwefelsäure beobachtet hatte.

Eine gute Ausbeute erzielte Greene²⁸⁾ durch Erhitzen von Methylenchlorid und Natriumäthylalkoholat, und Arnhold²⁹⁾ benutzte diese Methode, um eine grosse Anzahl von den Methylendialkyläthern darzustellen.

Einwirkung von Jodwasserstoff auf Methylal. — Der Jodwasserstoff wurde heftig absorbirt, so dass die Blasen kaum zur Hälfte der Flüssigkeitshöhe gelangten, wobei zugleich Gelbfärbung eintrat. Bald machte sich eine eigenthümliche Schichtenbildung bemerkbar, besonders wenn der Gaszufluss nur ganz allmählich geschah. In der unteren, hellgelb gefärbten und grössten Schicht, welche beständig zunahm, fand nur noch geringe Absorption statt. Ueber ihr kam eine kleine dunkelgelbe, in der die Gasbläschen vollständig aufgenommen wurden. Dann folgte eine farblose, wahrscheinlich aus noch unzersetztem

²⁴⁾ Diese Annalen **19**, 175.

²⁵⁾ Ann. de chim. et de phys. [5] **17**, 291.

²⁶⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 535c.

²⁷⁾ Gazzetta chim. ital. **13**, 314.

²⁸⁾ Jahresb. ü. d. F. d. Chem. 1879, 491.

²⁹⁾ Diese Annalen **240**, 192.

Methylal bestehende, und darüber eine hellgelbe Schicht. Schliesslich konnte noch bemerkt werden, dass die farblose Schicht durch einen sehr schmalen Ring in zwei kleinere getheilt war.

Um eine vollständige Zersetzung des Methylals herbeizuführen, musste zweimal im Wasserbade erwärmt und ebenso oft die Operation des Einleitens wiederholt werden, wobei mehr als zwei Mol.-Gew. Jodwasserstoff aufgenommen wurden.

Die so erhaltene, braune Flüssigkeit war nur noch in zwei Schichten getheilt, von welchen die obere und kleinere abgehoben und mit trockner Soda unter heftiger Kohlensäureentwicklung neutralisirt, beim Destilliren nur Wasser lieferte, also nur aus concentrirter Jodwasserstoffsäure bestand.

Die andere Schicht wurde der fractionirten Destillation unterworfen, wobei sich der bekannte stechende Geruch von Trioxymethylen bemerkbar machte, welches sich in der Vorlage auch als feste Substanz abschied. Es hatte sich somit bei der Zersetzung des Methylals Ameisenaldehyd gebildet, der zum grössten Theil durch Polymerisation in das Trioxymethylen übergegangen war. Da ich aber beim Fractioniren keinen constanten Siedepunkt erhielt, so behandelte ich das Ganze mit verdünnter Natronlauge, worauf der Aldehyd und das aus ihm entstandene Trioxymethylen in Lösung gingen, während das Jodid abgehoben werden konnte. Es siedete bei 43°, war also Jodmethyl. Die erhaltene Quantität betrug 44 g, nach der theoretischen Berechnung sollten 52 g entstehen.

Um den Aldehyd in dem Waschwasser nachzuweisen, wurde eine Probe desselben mit schwach ammoniakalischer Silberlösung versetzt, wodurch die zu erwartende Abscheidung von metallischem Silber eintrat.

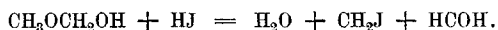
Salzsaures Fuchsin, welches mit schwefliger Säure so lange versetzt war, bis gerade die rosenrothe Farbe verschwand, ergab die für die Aldehyde charakteristische Blaufärbung.

Den chemischen Vorgang können wir uns folgendermassen verlaufend denken: Zunächst wirkt ein Mol.-Gew. Jodwasserstoff

ein, wobei das Jod sich des kohlenstoffärmeren Radicals, des Methyls, bemächtigt, während sich Monomethylmethylenalkohol bildet:



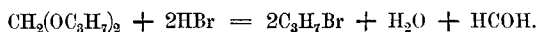
dieser aber zerfällt unter Aufnahme von einem zweiten Mol.-Gew. Jodwasserstoff unter Abspaltung von Wasser zu Jodmethyl und Formaldehyd:



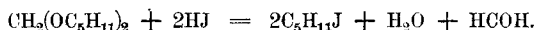
Einwirkung von Bromwasserstoff auf Methylendiäthyläther. — Um eine vollständige Zersetzung des Aethers zu erzielen, musste auch hier das Einleiten zweimal wiederholt werden. Die Absorption war ebenfalls energisch, doch bildeten sich nicht so viele Schichten wie im vorigen Falle. Der Aether wurde im Anfang gar nicht, nach dem Erhitzen aber nur wenig weingelb gefärbt, da bei Zersetzungen mittels Bromwasserstoff die Abscheidung von Halogen in geringerem Maasse stattfindet als bei dem leichter zersetzlichen Jodwasserstoff.

Der chemische Vorgang ist dem vorhergehenden gleich, indem sich auch hier Wasser und Aldehyd bilden. Das erhaltene Bromäthyl siedete bei 39°.

Einwirkung von Bromwasserstoff auf Methylendipropyläther. — Die Zerlegung war hier bedeutend schwerer und auch keine vollständige, woraus wir sehen, dass auch bei den zweiwerthigen Aethern mit dem Anwachsen des Kohlenstoffs die Widerstandskraft gegen Halogenwasserstoffe zunimmt. Der chemische Process war folgender:



Einwirkung von Jodwasserstoff auf Methylendiisoamyläther. — In noch höherem Maasse fand bei diesem Aether Widerstand statt. Das erhaltene Isoamyljodid betrug kaum die Hälfte der theoretisch berechneten Menge, obwohl die Operation des Einleitens und Erwärmens auch hier öfters wiederholt worden war:



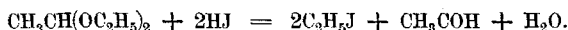
Die an Kohlenstoffatomen reicheren Radicale werden also viel schwerer als Halogenverbindungen abgespalten.

Acetal.

Diese Substanz ist als der Aethyläther des hypothetischen Aethylidenalkohols $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})_2$ aufzufassen.

Dargestellt wird sie nach Würtz³⁰⁾ durch Destillation eines Gemisches von zwei Theilen Weingeist, drei Theilen Braunstein und drei Theilen Schwefelsäure.

Einwirkung von Jodwasserstoff. — Die Beobachtungen waren die gleichen wie beim Methylal, doch scheint der Widerstand gegen Halogenwasserstoffe etwas geringer zu sein; denn nach zweimaligem Einleiten und Erwärmen mit dem Gase war die Zersetzung bereits vollständig beendet, nach der Gleichung:



Dialkyläthylenäther.

Von den Verbindungen, welche das Glycol nach der Theorie mit den verschiedenlichsten primären Alkoholen eingehen kann, sind bis jetzt nur der Monoäthyl- und der Diäthyläther dargestellt worden.

Würtz³¹⁾ erhielt sie beide aus Mononatriumglycolat und Jodäthyl. Der Siedepunkt des Monoäthyläthers ist 135°, der des Diäthyläthylenäthers etwa 12° niedriger, nämlich 123,5°.

Aehnlich wie Würtz verfuhr Demole³²⁾.

Es ist bekanntlich sehr schwer, ein reines Dinatriumglycolat durch directes Auflösen von Natrium in Glycol zu erhalten. Forcrand³³⁾ hat aber 1890 gezeigt, dass man dazu leicht auf einem kleinen Umwege gelangen kann. Er fand nämlich, dass die primären Alkohole die Eigenschaft besitzen, sich mit Mononatriumglycolat zu krystallinischen Verbindungen

³⁰⁾ Ann. de chim. et de phys. [3] **56**, 139.

³¹⁾ Ann. de chim. et de phys. [3] **55**, 429.

³²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **9**, 745.

³³⁾ Ann. de chim. et de phys. [6] **22**, 433.

zu vereinigen, und dass aus diesen das reine Dinatriumglycolat zu gewinnen ist.

Um solche Verbindungen darzustellen, löst man ein Aequivalent Natrium in drei oder vier Aequivalenten eines primären Alkohols und setzt nach der Abkühlung ein Aequivalent Glycol hinzu. Dieses löst das auskrystallisirte Natriumalkoholat unter starker Wärmeentwicklung auf. Dann vertreibt man ungefähr die Hälfte des Alkohols durch einen trocknen Wasserstoffstrom, wobei das Gefäss am besten in einem Lothar Meyer'schen Thonofen zwischen 130—150° erhitzt wird, bis die Masse in der Wärme zu krystallisiren beginnt.

Setzt man das Erhitzen weiter fort, so wird auch der Krystallalkohol ausgetrieben, und das reine Dinatriumglycolat bleibt als eine schneeweisse, sehr harte, fettig glänzende Masse im Gefässe zurück.

Die Art der Darstellung dieser Alkoholderivate zeigt, dass das Glycol selbst in der Kälte die einwerthigen Alkohole aus ihren Metallderivaten austreibt; es können sich also die Alkohole in den Alkoholaten, wie die Säuren in den Salzen ersetzen.

Indem ich das in der angegebenen Weise erhaltene Dinatriumglycolat, welches nach dem Zertrümmern des Kölbchens in einer trocknen Reibschale schnell zerrieben, in ein Einschlussrohr gebracht war, auf Methyl- und Aethyljodid, Propyl- und Isobutylbromid in den berechneten Mengen einwirken liess, gelang es mir, die entsprechenden Dialkyläthylenglycoläther zu erhalten. Die Einwirkung der Halogenverbindungen geschah auch hier am vortheilhaftesten bei der Temperatur ihrer Siedepunkte; aber trotz dieser Vorsicht war die Bildung ungesättigter Kohlenwasserstoffe nicht ganz zu vermeiden, die bei der Methylverbindung in nur geringem, bei der Isobutylverbindung dagegen in sehr hohem Maasse stattfand.

Der entstandene Aether wurde aus dem Rohre mittelst eines Wasserstoffstromes unter Erwärmen ausgetrieben und in der Vorlage als ein gelbgefärbtes Rohproduct erhalten, das durch Schütteln mit Wasser von zurückgebildetem Glycol befreit

und dann über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet wurde. Durch Destillation über Natrium wurden Spuren der Mono-
verbindung beseitigt.

Um die Dampfdichten der Dialkyläthylenäther und einige ihrer Dampfensionen bei verschiedenen Temperaturen zu bestimmen, benutzte ich einen Apparat ³⁴⁾, welchen Herr Prof. Dr. Lothar Meyer nach dem von A. W. Hofmann modificirten Principe Gay Lussac's so hat construiren lassen, dass eine und dieselbe Menge Substanz bei verschiedenen Temperaturen und unter einem von wenigen Millimetern bis zu zwei Atmosphären veränderlichem Drucke untersucht werden kann. P. Schoop ³⁵⁾ benutzte den Apparat zur Bestimmung der Aenderung der Dampfdichte von einigen Estern mit Druck und Temperatur.

Nachdem einige Aenderungen angebracht worden waren, wandten ihn Lothar Meyer und Karl Seubert ³⁶⁾ auch für Gasanalysen unter vermindertem Drucke an.

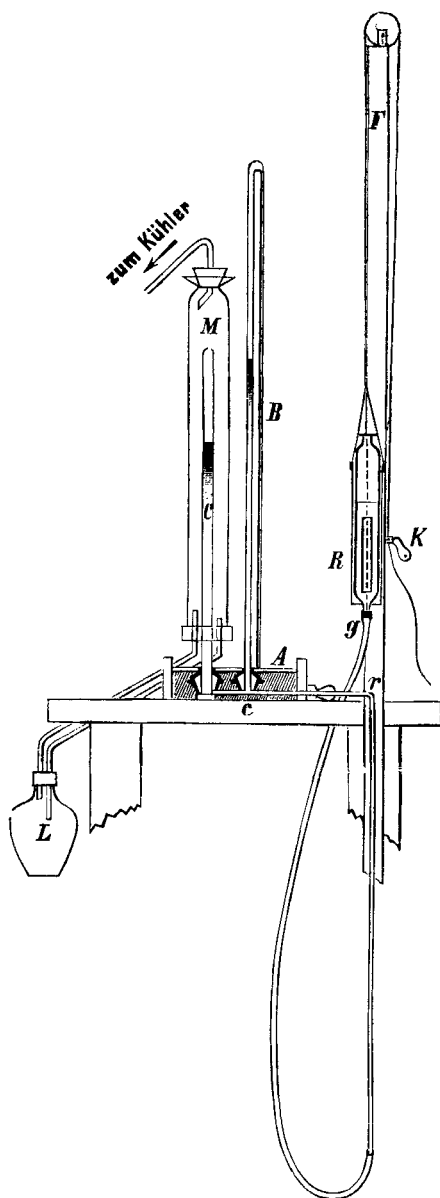
In der einfacheren Art, wie ich ihn für meine Zwecke gebraucht habe, möge der Apparat hier kurz wiedergegeben sein. In der Figur ist derselbe im Durchschnitt gezeichnet, und die Einrichtung daraus leicht ersichtlich.

In den dicken, gusseisernen Boden einer im Uebrigen in der Bunsen'schen Form aus Holz und Spiegelglas hergestellten Quecksilberwanne *A* sind zwei einander ganz gleiche konische Vertiefungen eingedreht, welche unten durch eine wagerechte Bohrung *c* mit einander in Verbindung stehen. In diese Vertiefungen sind sechs verschiedene, eiserne, ebenfalls kegelförmige Zapfen sehr sauber eingeschliffen und können, etwas angefettet, mittelst eines Bajonettverschlusses luftdicht in jede derselben eingedrückt werden. In einem dieser Zapfen ist das

³⁴⁾ Derselbe ist in vorzüglicher Ausführung von Herrn Universitätsmechaniker Eugen Albrecht in Tübingen hergestellt worden.

³⁵⁾ Ann. d. Physik u. Chemie. Neue Folge 1881, **21**, 550.

³⁶⁾ Diese Annalen **226**, 87.



Figur 1. (Text Seite 167 und 169.)

mit Millimeterscala versehene Hempel'sche Barometerrohr *B*, in dem anderen das etwa 17 mm weite in Kubikcentimeter getheilte Rohr *C* etwas gefettet eingesetzt. Die Bohrung *c* und das absteigende Glasrohr *r* stehen durch den dickwandigen Gummischlauch *g* mit dem Quecksilbergefass *R* in Verbindung, welches in der senkrechten, mehr als zwei Meter langen Führung *F* an einer Schnur beliebig auf und ab bewegt und mittelst der selbstthätigen Schnurklemme *K* an jeder beliebigen Stelle festgehalten werden kann. Der ganze Apparat ist auf einem umränderten und an den Füßen mit Stellschrauben versehenen Tischchen befestigt.

Um den Apparat mit Quecksilber zu füllen, wird das Glasgefäss *R* möglichst weit gesenkt, mit reinem, vorher erwärmtem Quecksilber gefüllt und langsam gehoben, bis die in *r* und *c* eingeschlossene Luft entwichen ist. Man lässt dann nach Wegnahme der Röhren *B* und *C* soviel Quecksilber in die Wanne treten, dass es deren Boden reichlich fingerhoch bedeckt. Zum Schutz gegen etwa später eindringende Feuchtigkeit brachte ich in das Barometerrohr *B* eine kleine Phosphorsäureanhydridstange von circa 2,5 cm Länge, welche so mit federndem Nickeldraht umwickelt war, dass sie im oberen Ende des Barometers hängen blieb. Diese Vorsicht ist nöthig, wenn das Barometer auf die Dauer trocken bleiben soll.

Nachdem auch das Rohr *C* mit trockenem Quecksilber gefüllt, von anhaftender Luft befreit und in der Wanne umgestürzt war, führte ich den zu untersuchenden Aether mittelst eines Hofmann'schen Stöpselfläschchens in dasselbe ein.

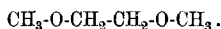
Um die Substanz auf eine constant bleibende Temperatur zu erwärmen, diente mir die aus der Figur leicht verständliche Vorrichtung. Ueber das Rohr *C* wird ein gut schliessender Korkstopfen bis in die Nähe der Wanne geschoben, welcher dem umgebenden Glasmantel *M* als Stütze dienen soll. Der Kork besitzt zwei Durchbrohrungen, durch welche Glasröhren führen, die ihrerseits mit dem Heizgefäss *L* in Verbindung stehen. Die eine dient zum Einströmen des Dampfes in den

Glasmantel, die andere führt die in dem letzteren zum Theil verdichtete Flüssigkeit in das Heizgefäss zurück. Durch den oben am Glasmantel angebrachten Kühler wird der ausströmende Dampf condensirt.

Als Heizflüssigkeiten verwandte ich Methylalkohol, Aethylalkohol, Aceton, Wasser, Anilin und einige Fractionen von Steinkohlenbenzin. Zur Bestimmung der Dampftensionen innerhalb 4—40° füllte ich den Glasmantel mit warmem Wasser an, dessen Temperatur durch Zusatz von kälterem in die gewünschte niedrigere übergeführt werden konnte.

Bei den Beobachtungen habe ich, wenn die Spannung des gesättigten Dampfes bestimmt werden sollte, den im Rohre *C* herrschenden Druck so gross gemacht, dass nicht alle Flüssigkeit in Dampf verwandelt wurde, was aber, da die Dampfspannung der untersuchten Aether schon bei mässigen Temperaturen eine beträchtliche war, nur bis zu einer gewissen Temperaturgrenze ausgeführt werden konnte, die in manchen Fällen noch 50° vom Siedepunkt entfernt lag. Sollte dagegen die Bestimmung des Molekulargewichts ausgeführt werden, so wurde das Gefäss *R* so lange gesenkt, bis keine Spur von Flüssigkeit mehr nachzuweisen war. Dann las ich nach zehn Minuten ab und vergrösserte durch weiteres Senken das Volumen, so dass ich mehrere Ablesungen bei verschiedenem Drucke machen konnte, was mit einem wagerecht eingestellten Kathetometerfernrohr geschah.

Die Quecksilberhöhe in *C* und *B* wurde gemessen, indem das Fadenkreuz auf die Kuppe in *C* eingestellt und von da um seine genau senkrecht gestellte Axe bis auf die Scala in *B* gedreht wurde. Die Differenz dieser Ablesung mit dem Stande der Quecksilberkuppe in *B* ergab dann den jeweilig herrschenden Druck, der nach Bunsen's Tafel VI auf 0° reducirt wurde.

Dimethyläthylenäther,

Zur Darstellung dieses Aethers wurden 10 g Natrium in Aethylalkohol aufgelöst, hierzu 14 g Glycol gegeben und der Aethylalkohol mittelst Wasserstoffstromes vollständig abdestillirt. Auf das so erhaltene Dinatriumglycolat wirkten dann 62 g Jodmethyl 190 Stunden lang bei einer Temperatur von 60° ein. Die erhaltene Ausbeute belief sich auf etwas mehr als die Hälfte der theoretischen.

Der Aether stellt eine farblose, stark ätherisch riechende Flüssigkeit dar, die bei 82—83° siedet unter 713 mm Druck. Specifisches Gewicht bei 0° = 0,8914, bei 20° = 0,8732.

Eine Dampfdichtebestimmung bei Anwendung von Wasserdampf als Heizmittel ergab, dass 0,1741 g Substanz bei 99° und einem Drucke von 0,5672 m Quecksilber (von 0°) ein Volumen von 84 ccm erfüllten. Ein gleiches Volumen Luft, unter denselben Bedingungen gemessen, würde

$$\frac{1,293 \cdot 0,084 \cdot 0,5672 \cdot 273}{372 \cdot 0,76} = 0,05951 \text{ g}$$

wiegen. Daraus ergibt sich die Dichte d auf Wasserstoff bezogen:

$$d = \frac{0,1741}{0,05951} = 2,925.$$

Das Molekulargewicht ist dann = 2,925 · 28,87 = 84,5, während es sich nach der Formel zu 89,8 berechnet.

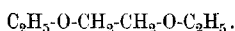
Die Spannung s des gesättigten Aetherdampfes, innerhalb der Temperaturen 4—60° beobachtet, ergibt sich aus folgender Tabelle:

t	s	t	s
4°	24 mm	35°	127,1 mm
10°	32,1 „	42°	162,4 „
15°	43,9 „	45°	181,6 „
22°	68 „	50°	204,5 „
25°	85,4 „	57°	245,1 „
30°	102,3 „	60°	271,2 „

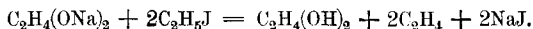
In der Seite 175 beigefügten Tafel ist diese Tabelle graphisch dargestellt, indem als Abscissen die Temperaturen, als Ordinaten die Spannungen gezeichnet sind.

Einwirkung von Jodwasserstoff. — Zu dem Versuche wurden 6,5 g des Aethers angewandt, welche zwei Molekulargewichte Jodwasserstoff absorbirten. Dabei färbte sich der Aether tief dunkelbraun, nachdem sich am Boden vorher eine dunkelbraune Schicht angesammelt hatte. Die Reaction geht in demselben Sinne vor sich wie bei den Methylendialkyläthern, doch anscheinend nicht so glatt, da erst nach der zweiten Operation des Einleitens und Erwärmens eine vollkommene Zersetzung herbeigeführt war.

Diäthyläthylenäther,



Auf 24 g Dinatriumglycolat wirkten 68 g Jodäthyl bei 75° acht Tage und acht Nächte lang ein. Beim Oeffnen der Röhre war Druck vorhanden, welcher durch das nach folgender Gleichung entstandene Aethylen verursacht war:



Die erhaltene Ausbeute kam der Hälfte der theoretischen fast gleich. Der Aether besitzt einen eigenthümlichen, nicht unangenehmen Geruch. Den Siedepunkt fand ich zu 123° bei 720 mm, übereinstimmend mit dem von Würtz gefundenen. Specifisches Gewicht bei 0° = 0,8628, bei 20° = 0,8484.

Zur Bestimmung der Dampfdichte wurde als Heizmittel Anilin (185°) verwandt. Es ergab sich, dass 0,0782 g Substanz bei 185° und einem Drucke von 0,2987 m ein Volumen von 66,8 ccm erfüllten. Das Gewicht eines gleichen Volums Luft ist:

$$\frac{1,293 \cdot 0,0668 \cdot 0,2987 \cdot 273}{458 \cdot 0,76} = 0,0208 \text{ g,}$$

demnach die Dichte:

$$d = \frac{0,0782}{0,02028} = 3,856$$

und das Molekulargewicht $= 3,856 \cdot 28,87 = 111,4$; berechnet: 117,8.

Die Tensionen des gesättigten Dampfes sind aus der Tafel und der Tabelle ersichtlich.

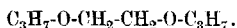
t	s	t	s
5°	12,2	50°	88,5
20°	26,1	65°	155,2
30°	41,4	79°	284,5
40°	64		

Einwirkung von Jodwasserstoff. — Dieselbe geschah in der gleichen Weise wie bei der Methylverbindung, und auch hier trat eine vollkommene Spaltung erst nach mehrmaliger Einwirkung ein, und zwar nach der Gleichung:



Das erhaltene Jodäthyl siedete constant bei 72°, und aus dem Waschwasser konnte das Glykol durch Pottasche ausgeschieden werden.

Dipropyläthylenäther,



Um eine allzugrosse Bildung von Propylen zu vermeiden, benutzte ich, wie schon einmal hervorgehoben, statt des Propyljodids die Bromverbindung und liess 53 g derselben auf 24 g Dinatriumglycolat bei 72—73° zwei Wochen lang einwirken. Die Menge des entstandenen Propylens war immerhin eine beträchtliche, so dass die Ausbeute zu wünschen übrig liess.

Der Aether ist eine sehr angenehm riechende Flüssigkeit, welche bei 724 mm Druck zwischen 159—160° siedet.

Specifisches Gewicht bei 0° = 0,8486, bei 20° = 0,8389.

Eine Dampfdichtebestimmung ergab folgende Werthe:

0,0669 g Substanz bei 185° und 0,2080 m Druck erfüllten ein Volumen von 65,2 ccm.

$$\frac{1,293 \cdot 0,0652 \cdot 0,2080 \cdot 273}{458 \cdot 0,76} = 0,01378 \text{ g,}$$

$$d = \frac{0,0669}{0,01328} = 4,853.$$

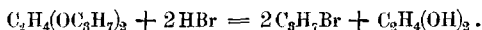
Molekulargewicht = 140,3; berechnet = 145,7.

Die Dampftensionen wurden zwischen den Temperaturgrenzen 5° und 79° gemessen.

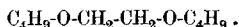
t	s	t	s
5°	10,5 mm	33°	29,5 mm
15°	13,5 "	49°	47 "
23°	20,5 "	79°	113 "

Einwirkung von Bromwasserstoff. Die Zersetzung mittelst dieses Gases ging, wie anzunehmen war, bedeutend schwerer vor sich. 3 g des Aethers absorbirten zwar bei dem ersten Einleiten zwei Molekulargewichte Bromwasserstoff, wurden aber erst durch wiederholtes Behandeln annähernd völlig zersetzt, wobei die Flüssigkeit nur schwach gelb gefärbt wurde.

Es bildeten sich Glycol und Propylbromid (71°) nach der Gleichung:



Diisobutyläthylenäther,



60 g Isobutylbromid wurden mit 24 g Dinatriumglycolat mehrere Wochen auf 92° erwärmt. Die Bildung von Isobutylen war hier ganz beträchtlich, und um die Menge desselben zu constatiren, wurde das Gas durch einen Geisler'schen Absorptionsapparat geleitet, welcher mit Brom gefüllt war, und das so entstandene Isobutylenbromid gewogen. Es ergab sich, dass circa der vierte Theil des angewandten Isobutylbromids in Isobutylen umgesetzt war.

Der Aether riecht angenehm und siedet bei 181° unter 733 mm Druck. Specifisches Gewicht bei 0° = 0,8349, bei 20° = 0,8245.

Eine Dampfdichtebestimmung ergab folgende Werthe:

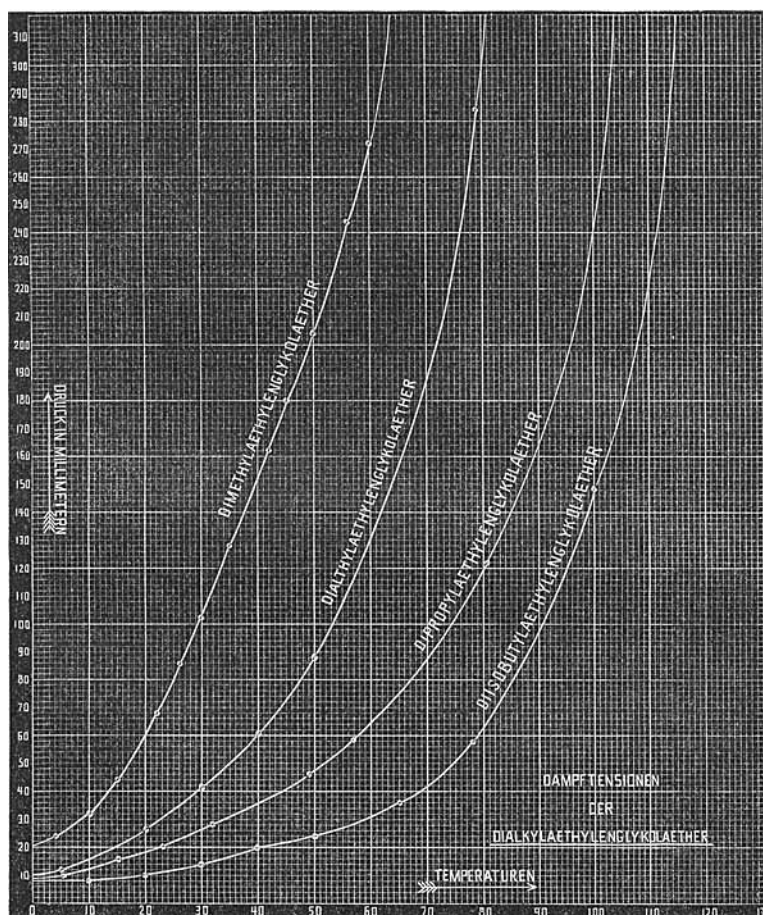
0,0667 g Substanz bei 185° und 0,2036 m Druck erfüllten ein Volumen von 55,2 ccm.

$$\frac{1,293 \cdot 0,0552 \cdot 0,2036 \cdot 273}{458 \cdot 0,76} = 0,03784,$$

$$d = \frac{0,0667}{0,03784} = 5,838.$$

Erhaltenes Molekulargewicht = 168,6, theoretisches = 173,6.

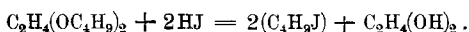
Die Dampftensionen wurden innerhalb 10^0 bis 100^0 beobachtet. Aus der Tafel sieht man, wie die Tensionen der Aether mit dem Wachsen des Kohlenstoffs beträchtlich abnehmen.



Figur 2. (Text Seite 172 bis 175.)

t	s	t	s
10^0	8,1 mm	50^0	24,2 mm
20^0	12,5 „	65^0	35,5 „
30^0	16,4 „	78^0	58,5 „
40^0	20,3 „	100^0	148 „

Einwirkung von Jodwasserstoff. — Wie zu erwarten war, ging die Zerlegung hier bedeutend schwieriger vor sich als wie bei der Methyl- und Aethylverbindung. Sie gelang nur unvollkommen, wobei Isobutyljodid und Glycol resultirten:



c. Dreiwertlige Aether.

Orthoameisensäureäther.

Die Orthoameisensäureäther, auch Methenyltrialkyläther genannt, können bekanntlich als die Alkylverbindungen des ersten dreiwertigen Alkohols aufgefasst werden, welchem die Formel $\text{CH}(\text{OH})_3$ zukommen würde.

Es sind nur Trialkylverbindungen bekannt, und zwar einfache und gemischte, um deren Darstellung sich viele Forscher verdient gemacht haben.

So erhielten 1854 Williamson und Kay³⁷⁾ den Orthoameisensäureäthyläther durch Behandeln von Chloroform mit Natriumäthylalkoholat in alkoholischer Lösung, während Pinner³⁸⁾ salzsaure Formimidäther auf verschiedene Alkohole einwirken liess und so zu gemischten Orthoameisensäureäthern gelangte.

Ladenburg und Wichelhaus³⁹⁾ liessen ein Gemisch von Alkohol und Chloroform zu der berechneten Menge Natrium tropfen, welches sich unter einer Schicht wasserfreien Aethers befand, während Deutsch⁴⁰⁾ umgekehrt das Natrium zu dem Gemisch setzte und auf diese Weise bessere Ausbeuten erzielte. Diese Methode dient jetzt allgemein zur Darstellung der einfachen Orthoameisensäureäther⁴¹⁾.

³⁷⁾ Diese Annalen **92**, 364.

³⁸⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 1674.

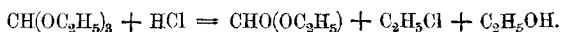
³⁹⁾ Diese Annalen **152**, 164.

⁴⁰⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12**, 116.

⁴¹⁾ Da sie rasch und glatt zum Ziele führt, so ergab sich das Vorführenderische, sie auch zur Darstellung der einfachen gewöhnlichen Aether zu verwenden, und ich liess deshalb, um beispielsweise den Aethylisobutyläther darzustellen, Natrium in berechneter Menge auf

Die Orthoameisensäureäther sind unzersetzt siedende, in Wasser schwerlösliche Flüssigkeiten, deren Geruch an den der Fichtennadeln erinnert.

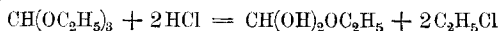
Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Orthoameisensäureäthyläther. — Arnhold⁴²⁾ liess in der Kälte Chlorwasserstoff auf die Aethylverbindung einwirken, die bei vollständiger Absorption des Gases erst gelb, dann braun gefärbt wurde. Nachdem der Aether von dem Gase nichts mehr absorbirte, wurde das Rohr auf dem Wasserbade erwärmt und gleichzeitig trockene Kohlensäure hindurchgeleitet, um den überschüssigen Chlorwasserstoff und gebildetes Chloräthyl auszutreiben. Der Rückstand wurde alsdann rectificirt, wobei sich ergab, dass derselbe aus einbasischem Ameisensäureäther bestand. Arnhold stellt die Zersetzung durch die Gleichung dar:



Darnach müsste zunächst der dialkylierte Orthoameisensäureäther entstanden und unter Abgabe von Aethylalkohol in gewöhnlichen Ameisensäureäthyläther übergegangen sein:



Da aber die Entstehung des Alkohols nicht ausdrücklich nachgewiesen wurde, so bleibt die Möglichkeit, dass nach der Gleichung:



zwei Mol.-Gew. Salzsäure einwirkten, und nicht Alkohol, sondern Wasser abgespalten wurde. Sei dem wie ihm wolle, auf jeden Fall bemächtigt sich das Halogenatom, wie aus dem Versuche hervorgeht, des Kohlenstoffradicals, welches an Stelle des Wasserstoffs in die Hydroxylgruppe eingetreten war. Diese wird durch den Hinzutritt des Wasserstoffs der Säure wieder zurückgebildet.

ein Gemisch von Isobutylbromid und Aethylalkohol, das sich unter einer Schicht wasserfreien Aethers befand, einwirken, aber die erhaltene Ausbeute war gering, da sich eine bedeutende Menge Isobutylen entwickelte.

⁴²⁾ Diese Annalen **240**, 195.

Einwirkung von Jodwasserstoff auf Orthoameisensäure-äthyläther. — Beim ersten Einleiten des Gases färbte sich der Aether erst gelb, dann dunkelbraun. Die Absorption war energisch und bald bildeten sich zwei Schichten, von denen die untere anfangs sehr klein, aber etwas heller war, allmählich aber grösser wurde und schliesslich die obere übertraf. Die Absorption währte mehrere Stunden, und das Volumen der Flüssigkeit nahm bedeutend zu. Als kein Jodwasserstoff mehr aufgenommen wurde, brachte ich die Röhre aus dem Eiswasser und wog die aufgelöste Menge des Gases. Diese entsprach ungefähr $3\frac{3}{4}$ Molekulargewichten. Bei Zimmertemperatur begann der überschüssige Jodwasserstoff aus der dunkelbraunen Flüssigkeit in Strömen zu entweichen, weshalb ich die Röhre eine Nacht lang mit aufgestecktem Rückflussrohre in kaltem Wasser stehen liess, sodass das überschüssige Gas langsam sich verflüchtigen konnte.

Das durch Schütteln mit verdünnter Natronlauge erhaltene Jodäthyl kam in seiner Quantität den zu erwartenden drei Molekulargewichten nicht ganz gleich, doch war immerhin die Zersetzung als eine quantitative zu bezeichnen. Hieraus erschen wir zugleich, dass diese bei diesen dreierwerthigen Aethern eine bedeutend leichtere ist als bei den zweierwerthigen Methylenäthern.

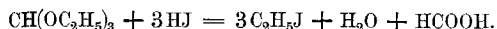
Die in dem Waschwasser neben Jodnatrium als Natriumsalz vorhandene Ameisensäure wurde zunächst mittelst Bleinitratlösung nachgewiesen, indem neben dem gelben Bleijodid auch das weisse ameisensaure Blei erkannt wurde.

Salpetersaures Silber gab einen fast weissen Niederschlag, der sich bald durch Abscheidung von metallischem Silber schwärzte. Das saure Filtrat wurde beim Kochen ebenfalls geschwärzt durch Zersetzung des noch gelösten ameisensauren Silbers.

Statt das Zersetzungsproduct mit Natronlauge zu schütteln, kann dies auch mit Barythydrat geschehen, und nach dem Eindampfen das entstandene Baryumjodid von dem ameisensauren

Baryum durch Kochen mit Alkohol getrennt werden, worin das letztere unlöslich ist.

Die Zersetzung des Aethers verlief nach folgender Formel:



Einwirkung von Bromwasserstoff auf Orthoameisensäurepropyläther. — Beim Eintreten des Bromwasserstoffes färbte sich die Flüssigkeit weingelb, und jedes eintretende Bläschen erzeugte gelbe Tröpfchen, die zu Boden fielen und dort eine dunkelbraune Schicht bildeten. Bald färbte sich die ganze Flüssigkeit unter heftiger Absorption stark dunkelbraun. Nachdem letztere beendet, wobei zwei Mol.-Gew. Bromwasserstoff absorbiert wurden, schmolz ich das Rohr zu und erhitze noch kurze Zeit im Wasserbade. Das erhaltene Propylbromid siedete bei 72°, und die erhaltene Quantität desselben 4,8 g kam den theoretisch zu erwartenden 5,6 g ziemlich nahe. Da nur zwei Molekeln Bromwasserstoff aufgenommen waren, scheint der Umsatz nach folgender Gleichung stattgefunden zu haben:



Wie ersichtlich, unterscheiden sich meine Versuche von dem Arnhold's nur durch eine weitergreifende Zersetzung des Aethers, denn während der Chlorwasserstoff nach Arnhold's allerdings nicht ganz zweifelloser Annahme nur mit einem Molekulargewichte in Reaction trat, geschah dies beim Bromwasserstoff mit zweien, der Jodwasserstoff dagegen machte die Zersetzung vollständig, indem er zu drei Molekeln einwirkte.

Triäthylglycerinäther.

Löst man Natrium in Aethylalkohol und fügt Glycerin hinzu, dessen aus der Luft absorbiertes Wasser mittelst eines von Prof. Dr. Lothar Meyer⁴³⁾ construirten Apparates im Vacuum abdestillirt worden war, so bleibt ein weisser Nieder-

⁴³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 1834; Lassar Cohn, Arbeitsmethoden für organisch-chemische Laboratorien, S. 25. 1891.

schlag, welcher aus Mononatriumglycerat mit Aethylalkohol verbunden besteht⁴⁴⁾.

Aus diesem Mononatriumglycerat erhält man durch Wiederholung des Verfahrens das Dinatriumglycerat als eine weisse, äusserst hygroskopische Masse⁴⁵⁾. Versuche, in ähnlicher Weise ein drittes Natriumatom einzuführen, misslangen.

Das Dinatriumglycerat giebt mit Jodäthyl den Diäthylglycerinäther, auch Diäthylin genannt, den man auch durch Einwirkung des Dichlorhydrins auf Natriumäthylalkoholat darstellen kann⁴⁶⁾.

Diäthylglycerinäther liefert mit Phosphorpentachlorid den Chlordiäthylglycerinäther⁴⁷⁾, welcher, mit Natriumäthylalkoholat bei einer Temperatur von 100 — 120° behandelt, in den Triäthylglycerinäther übergeht. Dieser stellt eine angenehm riechende Flüssigkeit dar, welche bei 185° siedet.

Einwirkung von Jodwasserstoff. — Drei Molekeln Jodwasserstoff wurden sehr heftig absorbirt, wobei der Triäthylglycerinäther stark gefärbt wurde. Nach dem Erwärmen im Wasserbade wurde das erhaltene Jodäthyl destillirt, aber kein constanter Siedepunkt erhalten, was offenbar durch Zersetzungsproducte des Glycerins verursacht war.

Die erhaltene Quantität kam der theoretischen nicht gleich, sondern betrug nur etwa den dritten Theil derselben. Hieraus sehen wir, dass der dreibasische Glycerinäther ebenso schwer, wenn nicht noch schwerer, zersetzt wird als der zweibasische Diäthyläthylenglycoläther.

Das Glycerin konnte mittels Pottaschelösung ausgefällt werden, doch war die erhaltene Menge zu gering, als dass ein constanter Siedepunkt erhalten werden konnte.

⁴⁴⁾ Löbisch und Loos, Monatsh. f. Chem. **2**, 785; Forcrand, Ann. de chim. et de phys. [6] **11**, 494.

⁴⁵⁾ Löbisch und Loos, Monatsh. f. Chem. **2**, 843.

⁴⁶⁾ Réboul, diese Annalen Suppl. **1**, 238.

⁴⁷⁾ Réboul und Lourenco, diese Annalen **119**, 238.

II. Einwirkung von Jodwasserstoff auf Aether, deren Radicale isomer sind.

Um bei der Untersuchung der Einwirkung der Wasserstoffsäuren auf Aether mit isomeren Radicalen sicher entscheiden zu können, welches von diesen sich mit dem Salzbilder vereinigt, bedurfte ich eines zuverlässigen Trennungs- und Erkennungsmittels für die Jodide.

Ich fand dieses in dem Pyridin, dessen Verbindungen mit den Jodiden der Radicale zur Charakteristik der letzteren geeignet sind.

Da aber diese Verbindungen zum Theil bisher noch nicht beschrieben sind, so will ich die von mir dargestellten, nämlich die der verschiedenen Butyljodide hier zunächst beschreiben.

Pyridiniumalkylhaloide.

Die Eigenschaft des Pyridins, sich direct mit Alkylhaloiden zu vereinigen, wodurch es sich analog dem Trimethylamin als tertiäre Base kennzeichnet, wurde zuerst von Anderson⁴⁸⁾ erkannt. Dieser erhielt aus Pyridin und Jodäthyl das Pyridiniumäthyljodid und aus diesem auch das Platindoppelsalz des Pyridiniumchloräthyls als orangerothe, tafelförmige Krystalle, welche in einem Gemisch von Alkohol und Aether unlöslich, in kaltem Wasser etwas, in heissem dagegen leicht löslich sind. Sie schmelzen nach Ladenburg⁴⁹⁾ bei 240—242°.

Durch Behandeln mit feuchtem Silberoxyd wurde die freie Base erhalten.

Jodmethyl und Pyridin geben nach Lange⁵⁰⁾ schon bei gewöhnlicher Temperatur Pyridiniumjodmethyl, aus welchem in einfacher Weise die Chlorverbindung durch frisch gefälltes Chlorsilber erhalten wurde.

⁴⁸⁾ Diese Annalen **94**, 360.

⁴⁹⁾ Diese Annalen **247**, 5.

⁵⁰⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 3438.

Das Platindoppelsalz bildet hellgelbe Nadeln und schmilzt bei 202 — 203°.

Zum qualitativen Nachweis⁵¹⁾ dieser Verbindungen dient der beim Erwärmen mit Aetzkali und wenig Wasser auftretende, an Isonitrile und an Senföle erinnernde, stechende Geruch, ferner der selbst in sehr verdünnten Lösungen durch Quecksilberchlorid und Cadmiumchlorid hervorgebrachte feine, weisse Niederschlag.

Beim Erhitzen auf 300° tritt bekanntlich eine Wanderung der Alkylgruppen in den Kern ein⁵²⁾.

Bei der Darstellung von α - und γ -Propylpyridin erhielt Ladenburg⁵³⁾ das Pyridiniumpropyljodid als Nebenproduct, doch wurde es von ihm nicht näher beschrieben.

Von den vier der Theorie nach möglichen isomeren Pyridiniumbutyljodidverbindungen gelang es mir, drei zu erhalten. Nur das Pyridiniumtertiärbutyljodid ist so unbeständig, dass es schon bei seiner Bildung, auch bei verhältnissmässig niedriger Temperatur, sich zersetzt.

Pyridiniumnormalbutyljodid,



5 g wasserfreies Pyridin und 20 g säurefreies normales Butyljodid wurden im Rohre so lange auf 120 — 130° erhitzt, bis der Geruch nach Pyridin verschwunden war. Die erhaltene, hellgelb gefärbte Krystallmasse wurde auf porösen Thontellern getrocknet, wobei das überschüssige und durch theilweise Zersetzung braun gefärbte normale Butyljodid sich verflüchtigte und das Salz in ziemlich reinem Zustande zurückliess. Durch Waschen mit etwas Alkohol wurde dieses völlig weiss erhalten, und durch Eindampfen der wässrigen Lösung, welche man in trockner Luft auskrystallisiren lässt, erhielt ich es in prächtigen

⁵¹⁾ Hofmann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1884, **17**, 1908.

⁵²⁾ Ladenburg, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 1410 und 2059.
Lange, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 3438.

⁵³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 772.

Nadeln. Diese sind hygroskopisch und in Alkohol löslich, aus dem sie durch Aether wieder gefällt werden können.

Ein Schmelzpunkt liess sich nicht bestimmen, da bereits vorher Zersetzung eintrat. Dies ist auch bei den anderen (isomeren) Pyridiniumbutyljodiden der Fall.

Kocht man die wässrige Lösung mit überschüssigem, frisch gefälltem Chlorsilber, welches keine Salpetersäure enthalten darf, filtrirt dann ab, dampft ein und bringt den erhaltenen Syrup unter die Glocke über Schwefelsäure, so erhält man das Pyridiniumnormalbutylchlorid in schönen Nadeln, welche aber so hygroskopisch sind, dass sie an feuchter Luft sofort zerfliessen.

Quecksilberchloridlösung giebt mit diesem, wie auch mit den anderen Pyridiniumchloridverbindungen einen feinen, weissen Niederschlag, der durch Reiben mit dem Glasstabe krystallinisch wird, indem sich feine Nadelchen bilden.

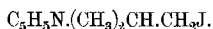
Das Platinsalz krystallisirt aus heisser wässriger Lösung bei langsamem Erkalten in langen, orangegelben Nadeln, welche unter dem Mikroskop Säulen mit schief abgeschnittenen Ecken bilden und mit diesen sich oft so gruppiren, dass briefcouvert-ähnliche Krystalle entstehen. Sie schmelzen glatt bei 205°.

0,1550 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,0433 Pt.

Berechnet für	Gefunden
$(C_5H_5N \cdot CH_3 \cdot (CH_2)_3 \cdot Cl)_2 PtCl_4$	
28,63	28,58

Das Goldsalz, $C_5H_5N \cdot C_4H_9 \cdot Cl \cdot AuCl_3$, krystallisirt in hellgelben Blättchen, welche in kaltem Wasser, kaltem Alkohol und in Aether unlöslich sind. Schmelzpunkt = 111°.

Pyridiniumisobutyljodid,



Die Darstellung dieser Verbindung war der vorhergehenden analog. Sie krystallisirt in feinen Nadelchen, welche ebenfalls hygroskopische Eigenschaften besitzen.

Die Chlorverbindung krystallisirt unter der Glocke über Schwefelsäure in grossen Tafeln, und ihr Platinsalz bildet gold-

gelbe Blättchen, welche in kaltem Alkohol und Aether unlöslich sind.

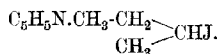
Der Schmelzpunkt war 220°, doch trat Zersetzung ein.

0,2691 g getrocknetes Salz gaben 0,0776 Pt.

Berechnet	Gefunden
28,63	28,83

Das Goldsalz bildet hellgelbe, spiessförmige Nadeln mit dem Schmelzpunkt 139°.

Pyridiniumsecundärbutyljodid,



Dieses Salz wurde in kleinen Nadeln erhalten, welche unter dem Mikroskop federartig unter einem Winkel von 60° an einander gereiht, salmiakähnliche Krystalle zeigten. Es unterscheidet sich von den isomeren Verbindungen dadurch, dass es sehr wenig hygroskopisch ist, sich aber bereits beim Eindampfen leicht unter Jodabscheidung zersetzt.

Die Chlorverbindung krystallisirt in Nadeln, die stark hygroskopische Eigenschaften besitzen. Ihr Platinsalz erhielt ich in kurzen, dicken Säulen, welche unter dem Mikroskop eine dachförmige Zuspitzung zeigten. Der Schmelzpunkt war 191°.

0,0994 g, getrocknet, gaben 0,0282 Pt.

Berechnet	Gefunden
28,63	28,37

Das Goldsalz stellt hellgelbe Nadeln dar vom Schmelzpunkt 129°.

Beim Behandeln von Pyridin mit Tertiärbutyljodid erhielt ich eine bedeutende Abspaltung von Isobutylene, obwohl die Temperatur sehr niedrig, höchstens 40°, gehalten war. Die Analyse der in das Chlorid und dann in das Platinsalz übergeführten Jodverbindung ergab, dass sich jodwasserstoffsäures Pyridin gebildet hatte.

0,068 g des getrockneten Platinsalzes gaben 0,0235 Pt.

Berechnet für	Gefunden
$(C_5H_5N.HCl)_2PtCl_4$	
34,27	34,56

Nachdem die Eigenschaften der isomeren Pyridinverbindungen festgestellt worden, konnten die Aether mit isomeren Radicalen untersucht werden.

Butyläther.

Bei der schon erwähnten Schwierigkeit, in der Fettreihe Aether mit tertiären Alkoholradicalen darzustellen, hat Réboul von den zehn der Theorie nach möglichen Butyläthern nur sieben erhalten, von denen nur einer, der Normaltertiärbutyläther, das Radical Tertiärbutyl enthält; die erhaltene Ausbeute war aber eine so minimale, dass von dieser Darstellungsweise als unbrauchbar abgesehen werden muss.

In folgender Tabelle sind die Butyläther mit Angabe der Formel, des Siedepunktes und des specifischen Gewichtes zusammengestellt.

Aether	Formel	Siedepunkt	Spec. Gew.
Normalbutyläther	$(CH_3CH_2CH_2CH_2)_2O$	140,5°	0,784 bei 0° 0,7685 bei 20°
Isobutyläther	$[(CH_3)_2CHCH_2]_2O$	122—122,5°	0,7616 bei 15°
Normalisobutyläther	$\begin{array}{c} CH_3CH_2CH_2CH_2 \\ (CH_3)_2CHCH_2 \end{array} \text{O}$	131,5—132°	0,763
Secundärbutyläther	$[(C_2H_5)(CH_3)CH]_2O$	120—121°	0,756 bei 21°
Normalsecundärbutyläther	$\begin{array}{c} CH_3CH_2CH_2CH_2 \\ (C_2H_5)(CH_3)CH \end{array} \text{O}$	131—131,5°	0,7687 bei 15°
Isosecundärbutyläther	$\begin{array}{c} (CH_3)_2CH_2CH \\ (C_2H_5)(CH_3)CH \end{array} \text{O}$	121—122°	0,7652 bei 15°
Normaltertiärbutyläther	$\begin{array}{c} CH_3CH_2CH_2CH_2 \\ (CH_3)_3C \end{array} \text{O}$	124—125° ?	?
Isotertiärbutyläther	—	—	—
Secundärtertiärbutyläther	—	—	—
Tertiärbutyläther	—	—	—

Wie ersichtlich, konnten für meine Untersuchungen nur drei von diesen Aethern in Betracht kommen, nämlich der Normalbutylisobutyläther, der Normalbutylsecundärbutyläther und der Isobutylsecundärbutyläther.

Ueber ihre Darstellungsweise giebt Réboul nur Folgendes an: Man erhitzt ein Molekulargewicht des Alkoholates auf 100° während 70—80 Stunden in einem zugeschmolzenen Kolben mit etwas weniger als einem Molekulargewicht des Bromides, bis man sicher ist, dass dies letztere zerstört ist. Er bemerkt dazu, dass als Nebenproduct Butylen auftritt.

Normalbutylisobutyläther.

In befriedigender Ausbeute erhält man den Aether, wenn 7 Theile Natrium in Isobutylalkohol aufgelöst werden, und auf das erhaltene entalkoholisirte Natriumisobutylalkoholat 42 Theile Normalbutylbromid ca. 100 Stunden lang bei 100° einwirken. Beim Oeffnen der Röhre macht sich nur wenig Druck bemerkbar und der über etwas Natrium gestandene Aether siedet constant bei 132°. Er besitzt einen angenehmen Geruch, der an den der Ananas erinnert.

Einwirkung von Jodwasserstoff. — Die Erscheinungen, welche sich bei dem Einleiten dieses Gases ergaben, waren analog denen, welche früher bei dem Aethylisobutyläther beobachtet wurden. Das dunkelbraune Zersetzungsproduct wurde mit verdünnter Natronlauge geschüttelt, doch konnte hierdurch der neben dem Jodid zugleich entstandene Alkohol nicht getrennt werden, da die Butylalkohole bekanntlich in Wasser schwer löslich sind. Auch die fractionirte Destillation konnte nicht zum Ziele führen, da einerseits die Flüssigkeitsmenge zu gering und andererseits die Siedepunkte der möglichen Producte zu nahe an einander lagen, wie dies aus folgender Tabelle hervorgeht.

	Siedepunkt		Siedepunkt
Normaler Butylalkohol	116°	Normales Butyljodid	129,6°
Isobutylalkohol	108,4°	Isobutyljodid	120°
Aethylmethylecarbinol	99°	Aethylmethylecarb.-jodid	117°

Die Trennung wurde daher mittelst der Pyridinverbindungen durchgeführt.

Das Gemisch von Jodid und Alkohol wurde noch einmal mit wenig Wasser nachgewaschen, um Spuren von Natronlauge zu entfernen und dann über frisch geglühter Pottasche getrocknet. Hierauf wurde es in ein Einschmelzrohr gegossen, mit Pyridin im Ueberschuss versetzt und 8—10 Stunden lang auf eine Temperatur von 130—140° erhitzt, also bedeutend länger, wie dies bei der Darstellung der Pyridiniumverbindungen geschah, so dass ich sicher sein konnte, dass alles Jodid an Pyridin gebunden war.

In dem Rohre hatten sich nach vollendeter Reaction zwei Schichten gebildet. Die untere, sehr dunkle, war eine zähe Flüssigkeit und bestand aus dem Additionsproduct, während die obere farblos und leichtbeweglich war, so dass ich sie bequem von der unteren abgiessen konnte. Sie enthielt den Alkohol, welcher aber noch mit Pyridin verunreinigt war. Letzteres wurde durch Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure entfernt und der Alkohol über frisch geglühter Pottasche getrocknet. Obgleich die Menge desselben nur gering war, so konnte ich doch durch Destillation den Siedepunkt bestimmen, welcher zwischen 105—109° lag. Demnach lag Isobutylalkohol vor, der auch durch seinen Geruch erkannt wurde.

In das braune syrupöse Additionsproduct, welches bei Gegenwart von überschüssigem Pyridin nicht zu krystallisiren vermag, wurde so lange heisser Wasserdampf eingeleitet, bis die Flüssigkeit farblos und der Geruch nach Pyridin verschwunden war. Dann wurde mit frisch gefälltem Chlorsilber gekocht und die so erhaltene Chlorverbindung mit überschüssigem Platinchlorid versetzt, worauf das Platinsalz als ein feiner, hellgelber Niederschlag zu Boden fiel, welcher zweimal umkrystallisirt prächtige lange Nadeln lieferte, an denen ich die Normalbutylverbindung erkannte, deren Vorhandensein auch durch den Schmelzpunkt von 205° bestätigt wurde.

Die Zersetzung des Normalbutylisobutyläthers geht dem-

nach in dem Sinne vor sich, dass das Jod sich mit dem Radical Normalbutyl, der Wasserstoff dagegen sich mit dem Sauerstoff und dem Radical Isobutyl verbindet.

Normalbutylsecundärbutyläther.

Bei der Darstellung des secundären, wie auch des tertiären Butylalkoholates zeigten sich folgende nicht uninteressante Erscheinungen, welche wesentlich zur Charakterisirung der primären, secundären und tertiären Alkohole beitragen.

Während zur Auflösung von 7 g metallischem Natrium in normalem Butylalkohol nur wenige Stunden gebraucht wurden, waren zur Auflösung der gleichen Menge Natrium in secundärem Butylalkohol fast 24 Stunden erforderlich, obschon eine grössere Quantität des Alkohols angewendet wurde. Ferner zeigte das secundäre Butylalkoholat in entalkoholisirtem Zustande eine grössere Unbeständigkeit an der Luft als das primäre, indem es bei dem Zerreiben in der Reibschale plötzlich unter lebhafter Feuererscheinung zu brennen begann, was ich bei dem primären nicht zu beobachten hatte.

Hieraus folgt, dass das Wasserstoffatom einer secundär gestellten Hydroxylgruppe schwerer sich durch Natrium ersetzen lässt als das einer primären und dass die ONa-Gruppe in secundärer Stellung der Oxydation viel leichter zugänglich ist als in der primären.

Weiter muss man folgern, dass das Wasserstoffatom einer Hydroxylgruppe an einem tertiären Kohlenstoffatom durch Natrium mit noch grösserer Schwierigkeit zu ersetzen sein und die ONa-Gruppe sich durch noch grössere Unbeständigkeit auszeichnen wird. Dies ist auch durch den Versuch bestätigt worden, indem Réboul, um 2 g Natrium in Trimethylcarbinol aufzulösen, ungefähr fünf Stunden und circa 80 g Alkohol gebrauchte, eine Quantität, welche die theoretisch erforderliche ganz beträchtlich übertrifft. Ferner zeigte sich die Unbeständigkeit des tertiären Butylalkoholates darin, dass es z. B. mit Isobutylbromid keine Spur von dem erwarteten Tertiärbutyliso-

butyläther gab, sondern neben etwas Trimethylcarbinol hauptsächlich Jodnatrium und Isobutylen, obwohl das Trimethylcarbinol in Form seines Alkoholates keinen ungesättigten Kohlenwasserstoff abspalten sollte. Dieser leichten Zersetzbarkeit ist es wohl zuzuschreiben, dass Aether des tertiären Butylalkohols nicht bekannt sind.

Um eine Berührung des secundären Butylalkoholates mit der Luft zu vermeiden, wurde das Auflösen des Natriums in einem Einschmelzrohre vorgenommen, wobei ich aber nur $1\frac{1}{2}$ g in Anwendung bringen konnte. Um eine genügende Menge von Aether zu erhalten, benutzte ich daher gleich vier Röhren und liess auf das entalkoholisirte secundäre Butylalkoholat das Normalbutylbromid in bekannter Weise einwirken. Die Quantität des entstandenen Isobutylen war nur gering.

Einwirkung von Jodwasserstoff. — Die Trennung des Jodides von dem Alkohol geschah in derselben Weise wie vorhin. Der erhaltene Alkohol stellte sich durch den Geruch und Siedepunkt ($97-100^\circ$) als secundärer Butylalkohol heraus. Das Platinsalz zeigte die schönen Nadeln der Normalbutylverbindung und schmolz bei 205° . Es war also auch hier das Radical Normalbutyl, welches sich mit dem Jod verbunden hatte.

Isobutylsecundärbutyläther.

Auf das in derselben Weise wie angegeben dargestellte secundäre Butylalkoholat liess ich Isobutylbromid in berechneter Quantität bei 92° 14 Tage lang einwirken. Auch hier hatte sich nur wenig Isobutylen gebildet. Der Aether wurde in guter Ausbeute (75 pC.) erhalten. Er besitzt einen an Coriander erinnernden Geruch.

Die Einwirkung des Jodwasserstoffes gab Isobutylalkohol und Secundärbutyljodid (das Platinsalz schmolz bei $178,5^\circ$).

Auffallend erscheint in diesem Versuche, dass das Jod, abweichend von den beiden vorhergehenden Fällen, nicht an das primäre Radical, sondern an das secundäre tritt; und ferner ist es merkwürdig, dass Silva, als er den Propylisopropyläther

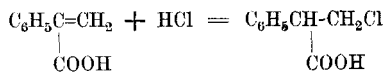
mittelst Jodwasserstoff zersetzte, das secundäre Isopropyljodid und primären Propylalkohol erhielt, während ich bei der Zersetzung des Normalbutyl-Secundärbutyläthers, dessen Radicale denselben Unterschied in der Natur der Kohlenstoffatome besitzen, gerade umgekehrt primäres Normalbutyljodid und secundären Butylalkohol erhielt. Um sicher zu sein, dass kein Irrthum obwalte, habe auch ich den Propylisopropyläther mit Jodwasserstoff behandelt und ebenfalls Isopropyljodid, welches bei 80—90° siedete, erhalten, ausserdem aber noch den Bromwasserstoff zu Hülfe gezogen, welcher den Propylisopropyläther in dem gleichen Sinne wie der Jodwasserstoff zersetzte, nämlich zu Isopropylbromid und primärem Propylalkohol.

Auf Grund der angeführten Beobachtungen können wir folgenden Satz aufstellen:

„Wirkt Jodwasserstoff auf einen gemischten Aether ein, dessen Radicale einander isomer sind, so verbindet sich das Jod mit demjenigen Radical, welches sich von dem normalen Kohlenwasserstoff ableiten lässt. Lassen sich beide Radicale von demselben Kohlenwasserstoff ableiten, so bevorzugt das Jod vom dem Butylen das primäre vor dem secundären, von dem Propylen aber umgekehrt das secundäre vor dem primären.“

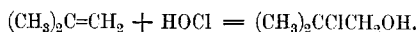
Diese Ausnahme ist auffallend, steht aber nicht allein. In der Propanreihe machen auch das Acrolein und die Acrylsäure eine Ausnahme von der Regel, dass bei Anlagerung von Halogenwasserstoff der Salzbilder an das mit der geringsten Menge Wasserstoff verbundene C-Atom trete; denn ersteres bildet β -Chlorpropionaldehyd und letzteres β -Chlorpropionsäure.

Auch die Einführung eines Phenylrestes ändert an diesem Verhalten der Acrylsäure gegen Chlorwasserstoff nichts: α -Phenylacrylsäure (Atropasäure) giebt mit Salzsäure: α -Phenyl- β -chlorpropionsäure:



Bei Anlagerung von Unterchlorigsäure an ungesättigte Verbindungen addirt sich das Chlor derselben in der Regel eben-

falls dem wasserstoffärmeren der beiden doppelt gebundenen Kohlenstoffatome. So giebt Isobutylen β -Chlorisobutylalkohol:



Dagegen giebt Propylen $\text{CH}_3\text{C}=\text{CH}_2$ sowohl gechlorten normalen $\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{OH}$, als auch gechlorten Isopropylalkohol $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2\text{Cl}$.

Diese Beispiele mögen genügen, um zu zeigen, wie gerade die Verbindungen der Propanreihe am leichtesten zu Ausnahmen hinneigen, und es ist möglich, dass auch hier in Bezug auf die aufgestellte Regel ein solcher Fall vorliegt. Bevor jedoch keine weiteren Beweise geliefert sind, muss die Regel noch mit grosser Vorsicht aufgenommen werden.

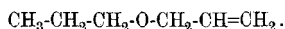
III. Einwirkung von Jod- und Bromwasserstoff auf Aether, deren Radicale wohl gleichen Kohlenstoffgehalt, aber ungleiche Anzahl von Wasserstoffatomen besitzen.

Für die Aether mit nicht isomeren Radicalen können wir die Regel Silva's besser so ausdrücken, indem wir sagen:

„Wird ein gemischter Aether durch einen Halogenwasserstoff zu Alkohol und Alkylhaloid gespalten, so vereinigt sich das Halogen mit dem kleineren von beiden Radicalen.“

Es fragt sich, ob die Regel in dieser Form ihre Geltung behält, wenn der Gehalt an Kohlenstoff in beiden Radicalen gleich und nur der an Wasserstoff verschieden ist.

Zur Beantwortung dieser Frage waren solche Aether in den Kreis dieser Untersuchung zu ziehen, deren Radicale wohl gleichen Kohlenstoff-, aber ungleichen Wasserstoffgehalt besitzen. Solche Aether sind z. B. der Propylallyläther und der Isopropylallyläther, und diese zu untersuchen war der Zweck des dritten Abschnittes. Ueber beide fanden sich in der Literatur noch keine Angaben vor.

Propylallyläther,

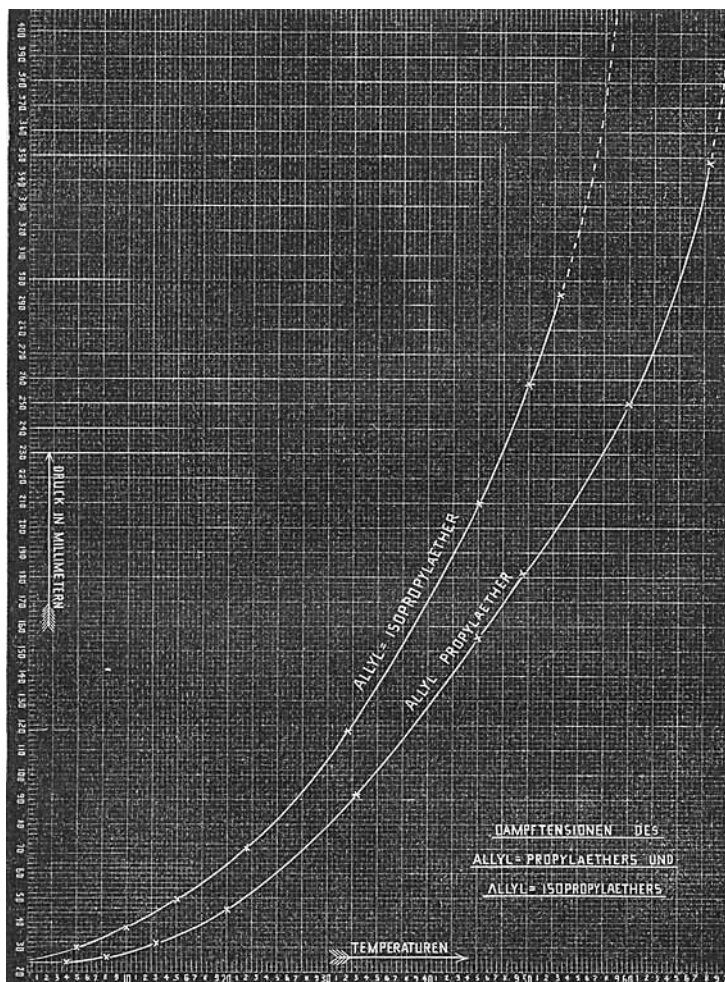
Auf 25 g entalkoholisirtes Natriumpropylalkoholat wirkten 46 g reines Allyljodid ca. 92 Stunden lang bei 100° ein. Beim Oeffnen der Röhre machte sich kein Druck bemerkbar, und die erhaltene Ausbeute war fast quantitativ. Entalkoholisirt man dagegen das Natriumpropylalkoholat nicht, so fällt sie geringer aus. Der Propylallyläther ist eine wasserhelle, unangenehm riechende, die Augen zum Thränen reizende Flüssigkeit, welche bei 90—91° siedet. Specifisches Gewicht bei 0° = 0,8004, bei 20° = 0,787.

Eine Dampfdichtebestimmung bei Anwendung von Wasserdampf als Heizmittel ergab, dass 0,0629 g Substanz bei 99° und einem Drucke von 0,2035 m Quecksilber (von 0°) ein Volumen von 71,5 ccm erfüllten, hieraus erhält man das Molekulargewicht zu 99,9, während es nach der Formel sich zu 99,8 berechnet.

Die Dampfspannungen, welche innerhalb der Temperaturen 40—50° beobachtet werden konnten, finden sich in folgender Tabelle angegeben und sind in der auf folgender Seite abgedruckten Tafel graphisch dargestellt.

t	s	t	s
4°	23,7 mm	33°	92,3 mm
8°	25,8 „	46°	156 „
13°	32,7 „	50°	181,5 „
20°	45,8 „		

Einwirkung von Jodwasserstoff. — Es wurden zwei Molekeln Jodwasserstoff von dem Aether sehr heftig absorbirt, jedoch trat eine so starke Abscheidung von Jod ein, dass die Flüssigkeit vollkommen schwarz gefärbt wurde. Durch die fractionirte Destillation des erhaltenen Jodides gelangte ich zu zwei verschiedenen Antheilen, von denen der eine zwischen 85—90°, der andere zwischen 91—100° siedete. Letzterer hatte den bekannten stechenden Geruch des Allyljodids, welches bei 101 bis 102° siedet.



Figur 3. (Text Seite 192.)

Malbot⁵⁴⁾ und auch Simpson⁵⁵⁾ haben nun gezeigt, dass das Allyljodid bei Gegenwart von überschüssigem Jodwasserstoff sich zunächst in Propylenjodid umlagert, das seiner-

⁵⁴⁾ Ann. chim. et phys. [6] **19**, 355.

⁵⁵⁾ Diese Annalen **129**, 127.

Annalen der Chemie **276**. Bd.

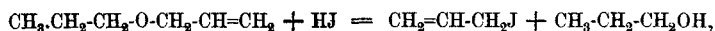
seits in Propylen und Jod zerfällt. Ueberschüssiger Jodwasserstoff verwandelt dann das Propylenjodid, sowie das freiwerdende Propylen zu Isopropyljodid.

Dieser Umlagerung ist auch die starke Abscheidung von Jod zuzuschreiben, welche ich bei dem Einleiten des Jodwasserstoffes in den Aether beobachtet habe.

Isopropyljodid siedet bei $89,5^{\circ}$ (corrigirt) und es ist ersichtlich, dass der erste Antheil der Fraction hauptsächlich daraus besteht. Dieser absorbirte auch kein freies Brom, was dagegen der zweite Antheil, welcher noch aus unverändertem Allyljodid bestand, in vollem Maasse that.

Der entstandene Propylalkohol konnte aus dem Waschwasser mittelst Pottasche erhalten werden. Er siedete zwischen $93-97^{\circ}$.

Die Zersetzung des Propylallyläthers durch Jodwasserstoff lässt sich daher in folgende Formel kleiden:

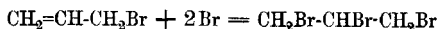


wonach das Jod sich des kleineren Radicals bemächtigt, während das grössere zur Bildung des Alkohols dient. Somit sehen wir die von mir abgeänderte Silva'sche Regel bestätigt.

Einwirkung von Bromwasserstoff. — Um zu einer glatten Zersetzung des Aethers zu gelangen und um die Umlagerung der Allylhalogenverbindung zu vermeiden, stellte ich den Versuch noch einmal mit Bromwasserstoff an, da die Umlagerung des Allylbromids, wie Roth⁵⁶⁾ gefunden hat, nicht erfolgt, wenn der Bromwasserstoff völlig trocken ist. Die Absorption geschah auch hier energisch, doch trat keine Bromabscheidung ein, sondern die Flüssigkeit färbte sich erst nach dem Erwärmen weingelb. Die ganze Menge des erhaltenen Allylbromids siedete zwischen $70-73^{\circ}$, da aber auch das Propylbromid bei 71° siedet, so wurde zum Unterschiede nach einer Angabe von Tollens⁵⁷⁾ Brom addirt. Das so erhaltene Tribromhydrin:

⁵⁶⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **14**, 1351.

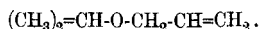
⁵⁷⁾ Diese Annalen **156**, 168.



siedete zwischen 216—220°.

Auch der Propylalkohol wurde als eine zwischen 95—97° siedende Flüssigkeit erhalten.

Isopropylallyläther,



47 g Allyljodid und 25 g entalkoholisirtes Natriumisopropylalkoholat wirkten in derselben Weise ein, wie bei dem vorhergehenden Aether. Da nur wenig Propylen entstanden war, so fiel die Ausbeute befriedigend aus. Der Aether siedet bei 82—83° und 730 mm Druck. Sein Geruch ist der isomeren Verbindung sehr ähnlich, nur etwas schwächer.

Specifisches Gewicht bei 0° = 0,7905, bei 20° = 0,7764.

Eine Dampfdichtebestimmung ergab die folgenden Werthe:

0,0614 g Substanz erfüllten ein Volumen von 53,2 ccm bei einem Drucke von 0,2662 m, woraus sich das Molekulargewicht zu 100,2 berechnet, während es nach der Formel 99,8 beträgt.

Die Dampftensionen wurden zwischen 5—57° beobachtet.

5° = 29,6 mm	45° = 210,7 mm
10° = 38,5 „	50° = 256,9 „
15° = 50,7 „	54° = 295,1 „
22° = 71,4 „	57° = 388,0 „
32° = 118,1 „	

Sie sind beträchtlich grösser als die der isomeren Verbindung.

Einwirkung von Bromwasserstoff. — Die Erscheinungen waren hier die gleichen wie bei dem vorhergehenden Aether. Das erhaltene Allylbromid wurde ebenfalls in Tribomhydrin verwandelt und der Isopropylalkohol als eine zwischen 80—83° siedende Flüssigkeit erhalten.

Auch durch diesen Versuch wird die aufgestellte Regel bestätigt. Es ist noch zu erwähnen, dass die Einwirkung des Bromwasserstoffes bei beiden Aethern eine ziemlich schwierige und daher keine ganz vollständige war.

Schlussbetrachtung.

Stellen wir die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zusammen, so sehen wir, dass der von Silva aufgestellte Satz da, wo er angewandt werden konnte, seine Bestätigung fand, dass aber nicht bloss die in den Radicalen befindliche Anzahl der Kohlenstoffatome, sondern auch die der Wasserstoffatome als maassgebend anzusehen ist. Der demnach abgeänderte Satz lautet nun:

„Wird ein gemischter Aether durch einen Halogenwasserstoff zu Alkohol und Alkylhaloid gespalten, so vereinigt sich das Halogen mit dem kleineren von beiden Radicalen.“

„Bei den zwei- und dreiwertigen Aethern findet die Spaltung in dem Sinne statt, dass das Halogen sich stets mit den einwertigen Radicalen verbindet.“

Die Zersetzung der Aether ist dann eine leichte und quantitative, wenn die Anzahl der Kohlenstoffatome in den Radicalen gering ist, in dem Maasse aber, wie jene zunimmt, wird auch die Zersetzung schwerer und unvollkommener. So setzen die isomeren Butyläther dem Jodwasserstoff einen grösseren Widerstand entgegen als der Propyläther, und dieser wird wieder schwerer zersetzt als der Aethylisobutyl- und der Aethylisopropyläther.

Auch bei den zweiwertigen Aethern, wie den Methylendialkyläthern und Dialkyläthylenglycoläthern konnte deutlich die zunehmende Unvollkommenheit der Zersetzung mit dem Anwachsen der Radicale wahrgenommen werden.

Die dreibasischen Orthoameisensäureäther wurden leichter zersetzt als jene.

Der dreibasische Triäthylglycerinäther dagegen wurde durch den Jodwasserstoff nur schwer zerlegt.

Für Aether mit isomeren Radicalen wurde auf Grund der Zerlegung des Normalbutylisobutyläthers, des Normalbutylsecundärbutyläthers und des Isobutylsecundärbutyläthers folgender Satz aufgestellt:

„Wirkt Jodwasserstoff auf einen gemischten Aether ein, dessen Radicale einander isomer sind, so verbindet sich das Halogen mit demjenigen Radical, welches sich von dem normalen Kohlenwasserstoff ableiten lässt. Lassen sich beide Radicale von demselben Kohlenwasserstoff ableiten, so geht, soweit die bisherigen Beobachtungen reichen, das Halogen an dasjenige, welches die primäre Structur besitzt.“

Der Propylisopropyläther macht jedoch eine Ausnahme, indem das Halogen nicht an das primäre Radical Propyl, sondern an das secundäre Isopropyl tritt.

Die Einwirkung des Jodwasserstoffes geschah in allen Fällen energischer als die des Bromwasserstoffes, und wir erkennen darin wieder eine Bestätigung des allbekannten Unterschiedes, welchen die Halogenwasserstoffe in ihrer Reactionsfähigkeit zeigen.

Für die Darstellung der Aether sind, zumal wenn es sich um Aether mit hohen Kohlenstoffradicalen handelt, folgende Bedingungen einzuhalten.

Die secundären, sowie die höheren primären müssen stets als Natriumalkoholate in Anwendung gebracht werden, und zwar in entalkoholisirtem Zustande. Das Auflösen des Natriums findet in den primären Alkoholen leichter statt als in den secundären und tertiären. In Form der letzteren haftet das Natrium jedoch mit so geringer Affinität, dass von der Darstellung von Aethern mit tertiären Kohlenstoffradicalen abgesehen werden musste.

Die Unbeständigkeit der tertiären Verbindungen zeigte sich übrigens noch in der vergeblich versuchten Anlagerung des Trimethylcarbinoljodids an das Pyridin, wogegen die anderen isomeren Butyljodide sich mit diesem zu gut krystallisirenden Verbindungen vereinigten.

Die Halogenverbindungen, stets primärer Natur, kamen in den niederen Reihen als Jodide, in den höheren als Bromide in Anwendung, und bei ihrer Einwirkung auf das Natrium-

alkoholat war es von hoher Bedeutung, dass die Temperatur nicht die ihrer Siedepunkte überstieg.

Als neu in den Kreis der bis jetzt bekannten Aether wurden aufgenommen der Propylallyläther, der Isopropylallyläther und die Methyl-, Propyl- und Isobutyläther des Aethylen-glycoles. Das zur Darstellung der letzteren dienende Dinatrium-glycolat wurde aus dem Natriumäthylalkoholat gewonnen durch Verdrängen des Aethylalkohols mittelst Glycols.

Tabellarische Uebersicht der Aether und ihrer Umsetzungsproducte.

a. Einwerthige Aether.

Aether	Halogen	Hydroxyl
$C_2H_5-O-CH=(CH_3)_2$ (Aethylisopropyläther)	C_2H_5J	$(CH_3)_2CHOH$
$C_2H_5-O-CH_2.CH=(CH_3)_2$ (Aethylisobutyläther)	C_2H_5J	$(CH_3)_2CH.CH_2OH$
$CH_2=CH-CH_2-O-CH_2CH_2CH_3$ (Allylpropyläther)	$CH_2=CH-CH_2J$	$CH_3.CH_2CH_2OH$
$CH_2=CH-CH_2-O-CH.(CH_3)_2$ (Allylisopropyläther)	$CH_2=CH-CH_2J$	$(CH_3)_2CHOH$

b. Einwerthige Aether mit isomeren Radicalen.

Aether	Halogen	Hydroxyl
$CH_3CH_2CH_2-O-CH(CH_3)_2$ (Propylisopropyläther)	$(CH_3)_2CHJ$ (Isopropyljodid)	$CH_3CH_2CH_2OH$ (Norm. Propylalk.)
$CH_3CH_2CH_2CH_2-O-CH_2CH(CH_3)_2$ (Normalbutylisobutyläther)	$CH_3CH_2CH_2CH_2J$ (Norm.-Butyljodid)	$(CH_3)_2CHCH_2OH$ (Isobutylalkohol)
$CH_3CH_2CH_2CH_2-O-CH=(CH_3)(C_2H_5)$ (Normalbutylsecundärbutyläther)	$CH_3CH_2CH_2CH_2J$ (Norm.-Butyljodid)	$(C_2H_5)(CH_3)CHOH$ (Sec. Butylalkohol)
$(C_2H_5)(CH_3)CH-O-CH_2CH(CH_3)_2$ (Secundärbutylisobutyläther)	$(C_2H_5)(CH_3)CHJ$ (Sec. Butyljodid)	$(CH_3)_2CHCH_2OH$ (Isobutylalkohol)

c. Zweiwerthige Aether.

Aether	Halogen	Hydroxyl
$\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2$ (Methylen dimethyläther)	$2\text{CH}_3\text{J}$	HCOH
$\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ (Methylen diäthyläther)	$2\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$	HCOH
$\text{CH}_2(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$ (Methylen dipropyläther)	$2\text{C}_3\text{H}_7\text{J}$	HCOH
$\text{CH}_2(\text{OC}_5\text{H}_{11})_2$ (Methylen diamyläther)	$2\text{C}_5\text{H}_{11}\text{J}$	HCOH
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ (Acetal)	$2\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$	CH_3COH
$\text{C}_2\text{H}_4(\text{OCH}_3)_2$ (Dimethyläthylenglycoläther)	$2\text{CH}_3\text{J}$	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$
$\text{C}_2\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ (Diäthyläthylenglycoläther)	$2\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$
$\text{C}_2\text{H}_4(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$ (Dipropyläthylenglycoläther)	$2\text{C}_3\text{H}_7\text{J}$	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$
$\text{C}_2\text{H}_4(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$ (Diisobutyläthylenglycoläther)	$2\text{C}_4\text{H}_9\text{J}$	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$

d. Dreiwerthige Aether.

Aether	Halogen	Hydroxyl
$\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ (Triäthylorthoameisensäureäther)	$3\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$	HCOOH
$\text{CH}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ (Tripropylorthoameisensäureäther)	$3\text{C}_3\text{H}_7\text{J}$	HCOOH
$\text{C}_3\text{H}_5(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ (Triäthylglycerinäther)	$3\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$	$\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$