

Betracht, das wohl der Methyläther einer mit Laudanidin isomeren aber nach rechts drehenden Base ist. Anscheinend ist das Laudanidin durch partielle Spaltung des Laudanins entstanden und sind daher weitere Versuche geboten, um diese Vermuthung zu prüfen. Das Laudanin würde darnach aus zwei Basen bestehen, wovon die eine nach links polarisirt, das ist das Laudanidin, und die andere eben so stark nach rechts polarisirt; das Laudanosin würde der Methyläther dieser letzteren Base sein. In dieser Richtung werde ich nun diese Gruppe von Opiumbasen weiter untersuchen und behalte mir eine Mittheilung über das dabei erhaltene Resultat vor.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium der
Universität Tübingen.

Zur Köhnlein'schen Darstellung der Paraffine¹⁾;
von *Fritz Kluge*.

Durch Prüfung der Frage, ob Chloraluminium sich mit Propyljodid umsetze, kam im Jahre 1883 B. Köhnlein²⁾ auf eine Methode zur Darstellung der gesättigten Kohlenwasserstoffe, die darauf beruht, dass der von einem Theile des Alkyljodids abgespaltene Jodwasserstoff, wenn er verhindert wird, zu entweichen, den Rest zu dem entsprechenden Paraffin reducirt. Ganz analog verhielten sich Isobutyl- und Aethyljodid. Diese Reaction ist später von C. Kerez³⁾ weiter untersucht worden; dabei wurde ermittelt, dass nur das Aluminiumchlorid, und auch dieses nur bei höherer Temperatur, das Propyljodid in Paraffin zu verwandeln im Stande ist, während das Bromid und Jodid

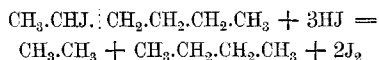
¹⁾ Inaug.-Dissert. Tübingen, 1894.

²⁾ Inaug.-Dissert. Tübingen, 1883; Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16** a, 560.

³⁾ Inaug.-Dissert. Tübingen, 1885; diese Annalen **231**, 285.

desselben Metalles nur die Abspaltung von Jodwasserstoff bewirken. Es wurde zugleich gezeigt, dass die Bildung des Paraffins aus keiner sehr glatten Reaction hervorgeht, indem nur etwas mehr als die Hälfte des Jods in Freiheit gesetzt, dagegen unter Umständen bis zu drei Vierteln des Propyljodids zu Propan reducirt wurde⁴⁾.

Diese Umsetzung ist seither im Tübinger Laboratorium wiederholt zur Darstellung von Paraffinen benutzt worden. So wurde vor einiger Zeit auch versucht⁵⁾, aus dem aus Mannit dargestellten secundären Hexyljodid Hexan darzustellen. Man erhielt jedoch statt desselben beim Oeffnen des Rohres ein mit grosser Gewalt ausströmendes, mit leuchtender Flamme brennendes Gas und eine in Folge der starken Abkühlung zunächst zurückbleibende, dann aber ebenfalls lebhaft siedende Flüssigkeit, welche letztere als Gas gesammelt und durch die Analyse als Butan erkannt wurde. Es lag die Vermuthung nahe, dass das zuerst entwichene Gas Aethan gewesen und das secundäre Hexyljodid nach der Gleichung:



gespalten sei. Diese Spaltung wäre analog derjenigen, welche ungesättigte Verbindungen an Stelle der Doppelbindung erleiden.

Im Anschluss an letztere Arbeiten habe ich nun auf Veranlassung des Herrn Prof. Lothar Meyer unternommen, zu untersuchen, ob allgemein alle secundären Jodide unter denselben Umständen neben dem das Jodatom bindenden Kohlenstoffatom gespalten werden. Wäre dies nämlich der Fall, so hätten wir damit ein bequemes Mittel, den Ort des Jods und folglich auch die Atomverkettung secundärer Alkohole zu bestimmen. Diese Vermuthung hat sich jedoch nicht bestätigt, sondern es ergab sich, dass *die Temperatur einen vorwiegenden*

4) Bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Isopropyljodid im offenen Rohre bildet sich bei der Temperatur von circa 80° Propylen, das stürmisch entweicht.

5) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1893, **26**, 2071.

Einfluss auf die Natur des entstehenden Paraffins ausübt, sodass, je nach dem angewandten Wärmegrade, aus einem und demselben Jodide verschiedene Paraffine erhalten werden können.

Es wurde untersucht die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf 1) Isopropyljodid, 2) secundäres Butyljodid, 3) tertiäres Butyljodid, 4) secundäres Hexyljodid, 5) secundäres Octyljodid und im Anschluss daran: 6) normales Butyljodid, 7) Isoamyljodid.

Das Aluminiumchlorid wurde durch Ueberleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas über erhitztes Aluminiumblech dargestellt. Von den Jodiden stellte ich das Isopropyljodid nach der Methode von Markownikoff aus Glycerin, das tertiäre Butyljodid nach Butlerow's Methode aus tertiärem Butylalkohol selbst dar. Das secundäre Butyljodid und das secundäre Octyljodid wurden von Kahlbaum in Berlin käuflich bezogen. Das secundäre Hexyljodid, das normale Butyljodid und das Isoamyljodid wurden der Laboratoriumsammlung entnommen. Die von Kahlbaum bezogenen Jodide wurden durch Bestimmung des Siedepunktes geprüft und erwiesen sich als rein. Sämmtliche Jodide wurden vor dem Gebrauche sorgfältig getrocknet. Die Benutzung geschah in der Weise, dass die betreffenden Mengen, in dünne Glasröhrchen so eingeschmolzen, dass die Röhrchen fast ganz davon erfüllt waren, zu dem lose im Einschmelzrohre befindlichen Aluminiumchlorid gebracht wurden. Die Einschmelzröhren wurden zu einem Schlauchansatz und einer feinen, dickwandigen Capillare ausgezogen und zuerst vermittelt einer Wasserstrahl-luftpumpe, später vermittelt einer Quecksilberluftpumpe unter Erwärmen des Rohres luftleer gepumpt und dann zugeschmolzen. Das Röhrchen mit dem organischen Jodid wurde dann durch Schütteln des Rohres zertrümmert und so beide Substanzen gut mit einander gemengt. Die Röhren setzte ich dann in einem Luftbade — es wurde dazu ein mit zwei Regulatoren für Druck und Temperatur versehener Ofen von Lothar Meyer verwandt — in allen Versuchen, bei denen nichts anderes angegeben ist, während fünf bis sechs Stunden oder die Nacht hindurch ununterbrochen einer Temperatur von 130—140° aus.

Die eintretenden Erscheinungen waren in allen Fällen fast genau die gleichen. Beim Mischen des Jodids mit dem Aluminiumchlorid zeigte sich schon bei gewöhnlicher Temperatur eine Bräunung; eine weitergehende Umsetzung war aber in der Regel erst wahrzunehmen, wenn auf eine gewisse, je nach der Natur des Jodids verschiedene Temperatur erwärmt wurde. Nur das tertiäre Butyljodid lieferte schon in der Kälte eine sehr lebhafte Gasentwicklung.

Nach vollendeter Umsetzung enthielten alle Röhren drei deutlich zu unterscheidende Stoffe. Die Glaswand war mit sehr schönen Jodkrystallen besetzt, wie sie sich beim Erhitzen im Vacuum so oft bilden; im unteren Theile des Rohres befand sich eine braune, dickflüssige Masse, über welcher eine leichtbewegliche, durch wenig aufgelöstes Jod violett gefärbte Flüssigkeit stand.

Die Aufsammlung des gasförmigen Paraffins wurde in folgender Weise ausgeführt. Das Rohr wurde eine halbe bis dreiviertel Stunde in eine Kältemischung aus Eis und Kochsalz gesteckt; dann über die Capillare ein sehr dickwandiger Gummischlauch gezogen und mit Draht auf dem zwischen Capillare und Rohr ausgezogenen Schlauchansatze gut befestigt. Das andere Ende des Schlauches, der zuvor mit Wasser gefüllt worden, führte zu einem mit Wasser gefüllten gläsernen Gasometer, da wegen der Gegenwart des Jodwasserstoffes Quecksilber nicht anwendbar war. Gewöhnlich wurde der Schlauch mit dem *oberen* Hahne des Gasometers verbunden, um das Gas nur mit der Oberfläche des Wassers in Berührung zu bringen; in einzelnen Fällen haben wir es jedoch auch von unten durch das Wasser aufsteigen lassen, um sicher allen Jodwasserstoff zu beseitigen. Nachdem alle Verbindungen hergestellt worden, wurde die äusserste sehr feine Spitze der Capillare mit einer Zange im Schlauche abgebrochen, worauf das Gas in der Regel sich stürmisch entwickelte. Meistens liess aber, in Folge der durch die Verdunstung entstandenen bedeutenden Abkühlung, die Heftigkeit des Stromes bald nach, sodass es leicht war,

das Gas in verschiedenen Portionen aufzusammeln. Auch konnte man in manchen Fällen das Rohr nach der ersten Entwicklung wieder zuschmelzen und so die zweite Fraction beliebig lange aufheben. Die letzten Theile wurden gewöhnlich durch Erwärmen des Rohres gewonnen.

Die aufgesammelten Gase wurden stets bei vermindertem Drucke analysirt⁶⁾. Der Raumersparniss wegen sollen hier nur die auf ein Volumen des Gases berechneten Werthe der Contraction C und der Kohlensäure K, sowie die aus diesen für die Formel C_nH_{2m} sich ergebenden Zahlenwerthe für n und m nebst der für die Natur der Gase charakteristischen Differenz beider angegeben werden. Diese Differenz war in der Regel nahezu $m - n = 1$, woraus folgt, dass nur Paraffine erhalten wurden.

Die verschiedenen Jodide lieferten nun folgende Ergebnisse.

1. *Isopropyljodid (2-Jodpropan)*, Siedep. 89° .

Es wurden 11,2 g Jodid mit 2,9 g Aluminiumchlorid auf 145° erhitzt. Zwei Analysen der ersten und eine der zweiten Fraction der erhaltenen Gase lieferten folgende Zahlen.

	C	K	m	n	$m - n$	Formel
I.	2,91	2,77	3,83	2,77	1,06	$C_{2,77}H_{7,65}$
I.	2,86	2,74	3,72	2,74	0,98	$C_{2,74}H_{7,44}$
II.	3,07	3,03	4,14	3,03	1,10	$C_{3,03}H_{8,28}$

Da die für m und n erhaltenen Werthe nicht genau ganze Zahlen sind, so folgt, dass das Gas ein Gemisch ist, das jedoch nur Paraffine enthält, da nahezu $m - n = 1$ ist. Das Gas ist in der Hauptmasse Propan, dem in der ersten Fraction etwas eines niederen, in der letzten wenig eines höheren Paraffins beigemengt war.

Aus diesen Versuchen folgt, dass das Isopropyljodid einfach reducirt und nicht gespalten wird. Man kann also zur Darstellung des reinen Propans sowohl das primäre wie das

⁶⁾ Diese Annalen 1884, **226**, 87.

secundäre Propyljodid verwenden. Es wird jedoch zweckmässig sein nicht über 130° zu erhitzen.

2. *Primäres Normalbutyljodid (1-Jodbutan)*, Siedep. 129° .

Angewandt: 10 g Jodid und 2,1 g Aluminiumchlorid, erhitzt auf 140° . Das Gas wurde vor der Analyse mit Alkohol und Schwefelsäure gewaschen.

C	K	m	n	m — n	Formel
3,49	3,95	4,97	3,95	1,02	$C_{3,95}H_{9,94}$
3,50	3,96	5,00	3,96	1,04	$C_{3,96}H_{10,00}$

Es hat sich also aus dem primären normalen Jodid reines normales Butan gebildet. Eine Spaltung hat bei 140° nicht stattgefunden.

3. *Secundäres Butyljodid (2-Jodbutan)*, Siedep. 117° .

a. Bei 80° . 9,6 g secundäres Butyljodid wurden mit 2,8 g Aluminiumchlorid im luftleer gepumpten Rohre so lange vorsichtig erwärmt, bis eine Reaction eintrat. Bei circa 80° zeigte sich eine Einwirkung unter äusserst reger Gasentwicklung. Da die Reaction beim Erkalten des Rohres nachliess, so wurde das Rohr während zwei Tagen auf der Temperatur von 80° erhalten. Nach dieser Zeit zeigten sich wie in früheren Fällen drei verschiedene Stoffe im Rohre, kleine Jodkrystalle, und über der dickflüssigen Masse eine geringe Quantität des leichtbeweglichen, flüssigen Kohlenwasserstoffs. Die Analyse des, zur Beseitigung etwa vorhandenen Jodwasserstoffs, von unten in das Wassergasometer eingeleiteten Gases ergab:

C	K	m	n	m — n	Formel
3,58	4,13	5,16	4,13	1,03	$C_{4,13}H_{10,32}$

Bei 80° bildet sich also auch aus secundärem Butyljodid reines normales Butan; eine Spaltung neben dem Jodatom findet nicht statt.

b. Durch Erhitzen auf 160° wurde dagegen ein wesentlich anderes Ergebniss erzielt. 6,8 g Jodid lieferten mit 2,6 g Aluminiumchlorid ein Gas folgender Zusammensetzung:

C	K	m	n	m — n	Formel
2,91	2,90	3,82	2,90	0,92	C _{2,90} H _{7,64}
2,97	3,00	3,94	3,00	0,94	C _{3,00} H _{7,88}
2,96	2,99	3,92	2,99	0,93	C _{2,99} H _{7,84}

Da die Differenz (m — n) hier zu klein war, wurde die dritte Analyse mit Gas ausgeführt, das zuvor in einer Hempel'schen Pipette mit rauchender Schwefelsäure behandelt worden war. Die Uebereinstimmung derselben mit den beiden ersten zeigt, dass keine Olefine zugegen waren. Die etwas zu klein gefundenen Werthe von m müssen daher durch irgend etwas anderes bedingt sein. Es ist aber nicht zweifelhaft, dass das Gas *Propan* war. *Das secundäre Butyljodid wird also bei 160° gespalten und Propan gebildet.*

c. Es wurde nun eine noch weitergehende Spaltung zu erzielen versucht, indem 10,2 g secundäres Butyljodid mit 3,2 g Aluminiumchlorid im Luftofen auf 225° erhitzt wurden. Nach dem Erhitzen zeigte sich im Rohre ausser der dickflüssigen Masse und den sehr schönen grossen Jodkrystallen sehr wenig der leichtbeweglichen Flüssigkeit. Das Rohr wurde gut gekühlt und dann geöffnet. Das mit grosser Heftigkeit ausströmende und von unten in das Gasometer geleitete Gas ergab bei der Analyse:

C	K	m	n	m — n	Formel
3,00	3,00	4,00	3,00	1,00	C ₃ H ₈

Das Gas war also ganz reines Propan.

Bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf secundäres Butyljodid bilden sich also bei 80° Butan, bei 150—225° Propan.

4. Tertiäres Butyljodid (2-Methylpropan), Siedep. 98° C.

a. Bei gewöhnlicher Temperatur. 4,6 g Aluminiumchlorid wurden zu 11,9 g tertiärem Butyljodid gegeben. Nach dem Zerschellen des inneren Glasrohres mengten sich die Substanzen unter einer äusserst regen Gasentwicklung schon in der Kälte. Es wurde daher das Einschmelzrohr nicht erhitzt, sondern

während drei Tagen bei gewöhnlicher Temperatur liegen gelassen. Es zeigten sich dann ebenso wie bei den Versuchen mit Isopropyl- und secundärem Butyljodid drei verschiedene Stoffe im Rohre. Nur waren die Jodkrystalle viel kleiner, doch deutlich zu erkennen. Von der dickflüssigen Masse war nur wenig zu sehen. Dagegen befanden sich circa 4 ccm einer leichtbeweglichen Flüssigkeit im Rohre. Die Analyse des mit grosser Heftigkeit entweichenden Gases ergab:

C	K	m	n	m — n	Formel
3,64	4,31	5,27	4,31	0,96	$C_{4,31}H_{10,54}$
3,66	4,30	5,32	4,30	1,02	$C_{4,30}H_{10,61}$

Das Gas ist also *Butan*, vermischt mit einer geringen Menge eines höheren Homologen. *Eine Spaltung hat nicht stattgefunden.*

b. Bei 140°. 3,0 g Aluminiumchlorid wurden mit 8,0 g tertiärem Butyljodid während sechs Stunden auf circa 140° erhitzt. Nach dem Erkalten des Rohres zeigten sich wieder drei verschiedene Stoffe in demselben: die Jodkrystalle, die dickflüssige Aluminiumverbindung und der leichtbewegliche, flüssige Kohlenwasserstoff.

Die Analyse des Gases ergab:

C	K	m	n	m — n	Formel
2,96	3,01	3,92	3,01	0,91	$C_{3,01}H_{7,84}$
3,16	3,24	4,32	3,24	1,08	$C_{3,24}H_{8,61}$

Für die zweite Analyse war das Gas, um es von etwa beigemengtem Jodiddampf zu befreien, erst mit Alkohol und dann mit Schwefelsäure gewaschen worden. Nach dieser Analyse scheint es eine nicht ganz unerhebliche Menge Butan enthalten zu haben.

Um die Natur der beiden verschiedenen aus tertiärem Butyljodid erhaltenen Gase noch sicherer festzustellen, wurde die Dichtigkeit derselben bestimmt.

Gasdichte-Bestimmung der aus dem tertiären Butyljodid erhaltenen Kohlenwasserstoffe Butan und Propan. — Das hierzu verwandte Butan wurde dargestellt durch 24stündiges

Einwirken von 3,2 g Aluminiumchlorid auf 8,7 g tertiäres Butyljodid bei 60°.

Das Propan wurde erhalten durch fünfstündiges Einwirken von 2,3 g Aluminiumchlorid auf 9 g tertiäres Butyljodid bei 150°.

Die Gase wurden vor der Wägung durch Alkohol und Schwefelsäure gewaschen.

Die Wägung der Gase geschah in zwei fast genau gleich grossen Glaskugeln der von Chancel⁷⁾ beschriebenen sehr bequemen Form mit zwei zur Ab- und Zuleitung des Gases bestimmten Hähnen. Die eine Kugel B diente nur als Tara, während Kugel A zur Aufnahme der Gase bestimmt war.

Das Füllen der Kugel A mit Gas geschah in der Weise, dass die Kugel durch die Wasserstrahlluftpumpe luftleer gepumpt, dann Gas eingeleitet und dieses wieder ausgepumpt wurde. Nachdem so zweimal durch Chlorcalcium getrocknetes Gas eingeleitet und wieder ausgepumpt war, geschah erst die eigentliche Füllung mit Gas.

Zur Bestimmung des Raumgehalts der Kugel wurde dieselbe durch eine Quecksilberluftpumpe luftleer gepumpt und dann gewogen. Sodann wurde die Kugel mit ausgekochtem destillirten Wasser gefüllt und wieder gewogen.

Kugel A fasste 244,827 g Wasser von 20,4°. Da die Dichte des Wassers bei 20,4° bezogen auf Wasser von 4° $d = 0,998151$ ist, so ergibt sich das Volumen der Kugel A = 245,28 ccm bei 20,4°. Zur Controle wurde eine Dichtigkeitsbestimmung der Luft gemacht. Bei 20,7° und 732,5 mm Barometerstand enthielt die Kugel A 0,2829 g trockene Luft. Daraus berechnet sich die Dichte der Luft bezogen auf Wasser von 4° $d = 0,001288$ bei 0° und 760 mm Druck.

Diese Zahl ist um etwa $\frac{1}{2}$ pC. zu klein, wahrscheinlich weil in der evacuirten Kugel eine Spur Luft zurückgeblieben war.

⁷⁾ Chancel, Compt. rend. 1882, **94**, 626.

Bei 14,2° und 736 mm Druck enthielt die Kugel A 0,5872 g Butan. Daraus folgt für die *Dichte des Butans* gegen Wasser von 4° $d = 0,002601$ bei 0° und 760 mm Druck.

Bei 18,4° und 706 mm Druck enthielt die Kugel A 0,4399 g Propan. Demnach ist die *Dichte des Propans* $d = 0,001977$ bei 0° und 760 mm Druck.

Bezogen auf die Dichte der Luft ergibt sich:

berechnet:

$$\text{Dichte des Butans} = 2,011 \quad 2,005$$

$$\text{Dichte des Propans} = 1,529 \quad 1,521$$

5. Isoamyljodid, (1-Jod-3-Methyl-Butan), Siedep. 148°.

9 g Isoamyljodid wurden mit 3,2 g Aluminiumchlorid während fünf Stunden auf 140° erhitzt. Nach dem Erkalten zeigte sich nur ein wenig von der leichtbeweglichen Flüssigkeit im Rohre. Das Rohr wurde gekühlt und dann geöffnet. Die Analysen des ausgeströmten Gases ergaben:

C	K	m	n	m - n	Formel
3,40	3,85	4,80	3,85	0,95	C _{3,83} H _{9,50}
3,50	4,00	5,00	4,00	1,00	C ₄ H ₁₀

Da sich bei der ersten Analyse bei der Explosion Spuren von Jodquecksilber im Eudiometer gezeigt hatten, die Vermuthung also nahe lag, dass noch etwas Jodiddampf im Gase sei, so wurde für die zweite Analyse das Gas durch Waschen mit Alkohol und Schwefelsäure gereinigt. Diese Analyse des gereinigten Gases ergab genau die Zusammensetzung des *Butans*. Aus diesem Versuche ergibt sich unzweifelhaft, dass die *Spaltung der Kohlenstoffkette nicht von der Stellung des Jodes abhängt*, wie ursprünglich vermuthet worden war. Mag das entstandene Butan das normale oder das verzweigte (2-Methyl-Propan) gewesen sein, was nicht untersucht wurde, so ist doch auf keinen Fall die Spaltung beim Jodatome erfolgt.

Es wird dadurch wahrscheinlich, dass erst die Reduction des Jodids und dann erst die Spaltung des entstandenen

Kohlenwasserstoffes stattfindet, welche schon von Gustavson⁸⁾ unter ähnlichen Bedingungen beobachtet wurde.

6. *Secundäres Hexyljodid (2-Jod-Hexan)*, Siedep. 167°.

a. Bei 80—90°. 13,4 g secundäres Hexyljodid wurden mit 3,2 g Aluminiumchlorid im luftleer gepumpten Rohre bei gewöhnlicher Temperatur zusammengebracht. Es zeigte sich keine Einwirkung. Dagegen trat sofort ein heftiges Aufschäumen ein, als das Rohr auf 90° erwärmt wurde. Beim Erkalten des Rohres liess die Reaction wieder nach. Es wurde daher das Rohr während drei Tagen auf der Temperatur von circa 90° erhalten. Nach dieser Zeit schien die Reaction beendet, denn es fand keine Gasentwicklung im Rohre mehr statt. Es hatte sich eine geringe Menge der leichtbeweglichen Flüssigkeit gebildet. Das Rohr wurde zur Vorsicht gekühlt und dann geöffnet. Es strömte unter sehr wenig Druck eine geringe Menge Gas aus, das sich als Butan erwies. Nach dem Herausnehmen des Rohres aus der Kältemischung fand sich die leichtbewegliche Flüssigkeit noch im Rohre vor. Sie wurde herausgegossen und das Rohr schnell mit trockenem Aether ausgespült. Die Flüssigkeit wurde sammt der ätherischen Lösung auf dem Wasserbade ein wenig erwärmt, um den Aether zu verdampfen und dann aus einem kleinen Reagensrohre mit Seitenansatz fractionirt. Es ging zuerst etwas Aether über, dann blieb die Temperatur längere Zeit bei 68° constant, und es destillirte ein wenig einer brennbaren Flüssigkeit. Diese wurde mit Natronlauge entfärbt und getrocknet. *Es war das normale Hexan.*

Um eine grössere Quantität Hexan auf diese Weise zu erhalten, wurden 31 g secundäres Hexyljodid mit 10 g Aluminiumchlorid während vier Tage im luftleer gepumpten Rohre zusammen gelassen und zeitweilig erwärmt. Dabei wurde die Temperatur von 80° nicht überschritten. Am fünften Tage

⁸⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1881, **14**b, 2619; vergl. auch A. Bernthsen, Lehrb. d. org. Chem. 1. Aufl. S. 43, 4. Aufl. S. 53, Anmerkung.

trat beim Erwärmen kein Aufschäumen mehr ein. Es wurde deshalb die Reaction als beendet angesehen und das gekühlte Rohr geöffnet. Es zeigte sich, wie vorausszusehen, kein Ueberdruck im Rohre, andererseits war, trotzdem das Rohr vorher luftleer gepumpt war, doch kein Unterdruck vorhanden. Es hatte sich also wahrscheinlich wieder etwas Butan gebildet. Die im Rohre befindliche leichtbewegliche Flüssigkeit wurde ausgegossen und fractionirt. Bei 68° destillirte eine dunkle, fast schwarze Flüssigkeit, die mit Natronlauge gewaschen, getrocknet und nochmals fractionirt wurde. *Auf diese Weise wurden 4 g reines, hellgelbes Hexan vom Siedep. 68° gewonnen.*

b. Bei 128°. 16,9 g Jodid und 4,6 g Aluminiumchlorid wurden eine Nacht hindurch auf 128° erhitzt und das entstandene Gas in zwei Fractionen angesammelt.

	C	K	m	n	m — n	Formel
I.	3,27	3,53	4,53	3,53	1,00	C _{3,53} H _{9,07}
II.	3,43	3,92	4,86	3,92	0,94	C _{3,92} H _{9,72}

Die letzte Portion war also ziemlich reines *Butan*.

Um das der ersten Fraction beigemischte niedere Paraffin in grösserer Menge zu erhalten, wurden drei Röhren mit

Al ₂ Cl ₆ :	4,5 g,	3,5 g,	4,5 g
C ₆ H ₅ J:	14,3 g,	12,0 g,	16,9 g

fünf Stunden auf 130° erhitzt und das Gas in einem grösseren Gasometer über Wasser aufgefangen. Um den niedriger siedenden Theil von dem höher siedenden zu trennen, wurde die ganze Menge des Gases verdichtet und zwar in folgender Weise: Das Gas wurde durch Alkohol gewaschen, durch Schwefelsäure getrocknet und dann in ein U-förmiges Rohr geleitet, welches durch feste Kohlensäure gekühlt wurde. Aus diesem wurde es nun partiell verdampft und die einzelnen Fractionen gesondert in Gasometern aufgefangen.

Es betrug die erste Fraction circa 25 ccm,

die zweite Fraction circa 4 l,

die dritte Fraction circa $\frac{3}{4}$ l.

Bei der Analyse der ersten Fraction des Gases wurde

keine Explosion beim Durchschlagen des elektrischen Funkens beobachtet. Auch ergab sich nach dem Verpuffen mit Knallgas keine Volumenveränderung. Dieses Gas war also beigemengte Luft, die zum Theil wohl in den Röhren zurückgeblieben, zum Theil aus den Apparaten nicht genügend ausgetrieben war.

Die Analysen der zweiten und dritten Fraction ergaben:

	C	K	m	n	m — n	Formel
II.	3,41	3,74	4,81	3,75	1,06	$C_{3,75} H_{9,62}$
III.	3,41	3,88	4,82	3,88	0,94	$C_{3,88} H_{10,07}$
IV.	3,52	4,01	5,04	4,01	1,03	$C_{4,01} H_{10,07}$

Für Analyse IV wurde das Gas noch einmal verdichtet und die zuletzt siedende Portion gesondert aufgefangen und analysirt. Sie bestand aus ganz reinem *Butan*. Das niedrigere Homologe, das den ersten Fractionen beigemengt war, für sich aufzufangen, war bei diesen Versuchen nicht gelungen. Seine Natur ergibt sich aber ziemlich unzweifelhaft aus dem folgenden Versuche, in welchem bei 225° *Propan* erhalten wurde.

c. Bei 225°. Es wurden 11 g secundäres Hexyljodid mit 3,2 g Aluminiumchlorid während acht Stunden auf 225° erhitzt. Nach dem Erkalten zeigte sich sehr wenig von der leichtbeweglichen Flüssigkeit im Rohre. Das Rohr wurde sorgfältig gekühlt und dann vorsichtig geöffnet. Das Gas strömte von unten in das Gasometer ein.

Die Analyse ergab:

C	K	m	n	m — n	Formel
3,00	3,00	4,00	3,00	1,00	$C_3 H_8$

Das Gas war somit reines *Propan*.

7. Secundäres Octyljodid (2-Jod-Octan), Siedep. 194°.

Es wurden 3,2 g Aluminiumchlorid mit 11,6 g secundärem Octyljodid zusammen auf 125° erhitzt. Nach dem Erkalten zeigte sich im Rohre eine geringe Quantität der leichtbeweglichen Flüssigkeit. Das Gas wurde über Wasser aufgesammelt und analysirt (Analyse I). Um es weiter zu reinigen wurde es in dem oben beim secundären Hexyljodid beschriebenen Apparate verdichtet und fractionirt (Analysen II und III).

	C	K	m	n	m — n	Formel
I.	3,40	3,76	4,80	3,76	1,04	$C_{3,76} H_{9,60}$
II.	3,31	3,59	4,62	3,59	1,03	$C_{3,59} H_{9,24}$
III.	3,49	3,90	4,98	3,90	1,08	$C_{3,90} H_{9,96}$

Die letzte Fraction war nahezu reines *Butan*, in den vorhergehenden wahrscheinlich mit etwas Propan vermischt. Es hat hier keine Spaltung in der Nähe des Jodatomes stattgefunden.

Es ist wahrscheinlich, dass bei niederen Temperaturen aus dem Octyljodid auch höhere Paraffine gewonnen werden können.

Zusammenstellung der Ergebnisse.

Die Versuche haben ergeben, dass die Natur der aus den Jodiden durch die Einwirkung von Aluminiumchlorid erzeugten Paraffine wesentlich von der Temperatur abhängig ist.

Es bilden sich bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid im geschlossenen Rohre auf

1. Isopropyljodid bei 145° Propan,
2. normales Butyljodid „ 140° Butan,
3. secundäres Butyljodid „ 80° Butan,
 „ 160° Propan,
 „ 225° Propan,
4. tertiäres Butyljodid „ 30° Butan,
 „ 140° Propan mit geringen Mengen Butan,
 „ 150° Propan,
5. Isoamyljodid „ 140° Butan,
6. secundäres Hexyljodid „ 80° Hexan,
 „ 90° Hexan neben etwas Butan,
 „ 128° Butan neben wenig Propan,
 „ 225° Propan,
7. secundäres Octyljodid „ 125° Butan.

Nur beim tertiären Butyljodid findet schon bei gewöhnlicher Temperatur Einwirkung statt, wobei sich Butan bildet. Bei höherer Temperatur als 140° liefert das tertiäre Butyl-

jodid reines Propan. Bei 140° ist die Spaltung noch nicht vollständig, indem neben Propan noch etwas Butan vorhanden ist.

Beim secundären Butyl- und secundären Hexyljodid beginnt die Einwirkung bei 80° und liefert die entsprechenden Kohlenwasserstoffe Butan und Hexan. Bei $160—225^{\circ}$ liefert das secundäre Butyljodid dagegen nur Propan. Bei 90° liefert das secundäre Hexyljodid zum grössten Theil noch Hexan, daneben aber als Product der Zerspaltung des Hexans schon etwas Butan. Bei 128° ist das Hexan schon ganz gespalten, indem Butan und durch weitere Spaltung des letzteren schon etwas Propan entstanden ist. Bei 225° ist die Zerspaltung des Butans vollständig, indem nur noch Propan vorhanden ist.

Das Isopropyl- und das normale Butyljodid liefern bei einer Temperatur bis 140° die entsprechenden Kohlenwasserstoffe Propan und Butan.

Das Isoamylchlorid ergiebt dagegen bei 140° schon Butan, indem jedenfalls zuerst Pentan entstanden, dieses aber gespalten worden ist.

Das secundäre Octyljodid liefert bei 125° schon Butan, das durch Spaltung des Octans entstanden zu denken ist. Bei höherer Temperatur wird es der Analogie nach auch Propan liefern.

Allgemein lassen sich also für die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf die Jodderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} im geschlossenen Rohre folgende Regeln aufstellen:

- 1) *Es bilden sich nur Paraffine.*
 - 2) *Es bildet sich zuerst immer der dem Jodid entsprechende Kohlenwasserstoff, also beim Butyljodid Butan, beim Hexyljodid Hexan etc.*
 - 3) *Die höheren Kohlenwasserstoffe bis zum Pentan erleiden durch Aluminiumchlorid und Jodwasserstoff eine Spaltung, welche bei circa $125—140^{\circ}$ zu Butan führt.*
 - 4) *Das Butan selbst wird bei noch höherer Temperatur ($160—225^{\circ}$) gespalten, indem sich Propan bildet. Bei letzterem findet bei diesen Temperaturen keine Zerspaltung mehr statt.*
-