

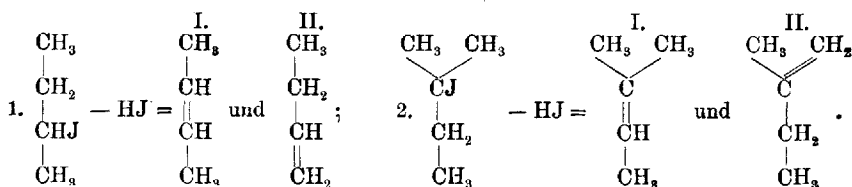
Ueber die Einwirkung von Brom auf tertiäre Alkohole der Reihe $C_nH_{2n+2}O$;

von

Wl. Ipatiew.

Die gewöhnliche Methode, von Alkoholen der Reihe $C_nH_{2n+2}OH$ zu Kohlenwasserstoffen der Acetylenreihe zu gelangen, besteht bekanntlich darin, dass man zunächst Monohaloïdderivate $C_nH_{2n+1}X$ darstellt, dieselben mittelst alkoholischer Kalilösung in Aethylenkohlenwasserstoffe C_nH_{2n} überführt, zu letzteren 1 Mol. Brom addirt und von den erhaltenen Dibromiden $C_nH_{2n}Br_2$ mit Hülfe von weingeistigem Alkali 2 Mol. Bromwasserstoff entzieht, wobei der gesuchte Kohlenwasserstoff C_nH_{2n-2} entsteht.

Wenn man die einzelnen Phasen einer solchen Synthese näher betrachtet, sieht man, dass die Abspaltung von Elementen der Haloïdwasserstoffe aus den Alkylhaloïdverbindungen und ebenso auch die Addition von Brom zu den Aethylenkohlenwasserstoffen nicht immer genügend glatt stattfinden, nicht in der erwarteten Richtung vor sich gehen, und dass dadurch die Ausbeute an dem darzustellenden Kohlenwasserstoff beträchtlich vermindert wird. In der That haben Wagner's Versuche¹⁾ gezeigt, dass die Regel von Saytzev über die Abspaltung der Haloïdwasserstoffe aus den Alkylhaloïdverbindungen nur die vorwaltende Richtung der Reaction angiebt, dass aber daneben auch eine Abspaltung in anderer Richtung stattfindet. Beispielsweise entstehen aus dem Jodür des secundären Butylalkohols unter Einwirkung von weingeistigem Alkali zwei verschiedene Butylene, und ebenso giebt das Jodür des Dimethyläthylcarbinols unter diesen Bedingungen zwei Amylene: das Trimethyläthylen und das unsymmetrische Methyläthyläthylen:

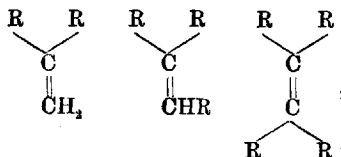

¹⁾ Ber. 21, 1235 u. ff.

In beiden Fällen ist die Hauptreaction diejenige, welche die Produkte I giebt. Die doppelte Richtung der Reaction wird von Faworsky¹⁾ dadurch erklärt, dass das mit Jod verbundene Kohlenstoffatom einerseits mit einer Methylgruppe, andererseits mit einer Methylengruppe direct verbunden ist, also mit zwei Gruppen, welche nach ihrer Hydrogenisation einander ähnlich sind. Die Abspaltung von Jodwasserstoff geschieht hauptsächlich auf Kosten des Wasserstoffes der Methylengruppe und nur theilweise wird der Wasserstoff dazu aus der Methylgruppe genommen. Wenn aber das mit Jod verbundene Kohlenstoffatom zwischen den Gruppen CH und CH₃ liegen würde, so müsste nach seiner Ansicht die Reaction nur in einer Richtung vor sich gehen, auf Grund der verschiedenen Hydrogenisation dieser beiden Gruppen.

Die Frage bleibt leider noch unentschieden, aber auch das vorhandene Material ist schon genügend, um bei der Abspaltung von Haloidwasserstoffen aus Haloidderivaten der Alkohole mittelst weingeistigem Alkali auf die doppelte Richtung dieser Reaction Rücksicht nehmen zu müssen.

In weit grösserem Maasse muss die Reaction, welche bei der Verbindung eines Aethylenkohlenwasserstoffs mit Haloïden vor sich geht, in Betracht genommen werden, denn hier sind die Abweichungen von dem normalen Verlauf der Reaction schon bedeutend grösser. Die Einwirkung von Chlor auf Aethylenkohlenwasserstoffe ist umständlich und eingehend von Lwow, Scheschukow, Chupotsky und Kondakow studirt worden. Aus ihren Arbeiten lassen sich folgende Schlüsse über die Reaction zwischen Chlor und den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n} ziehen:

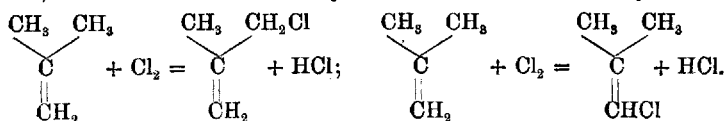
1. Die Kohlenwasserstoffe, welche eine der folgenden Constitutionen haben:



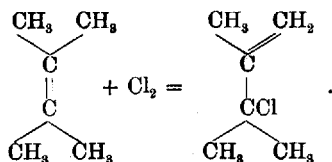
¹⁾ „Zur Frage über den Mechanismus der Isomerisation etc.“ (Dissertation), December 1891 (russisch).

geben bei der Bearbeitung mit Chlor unter den verschiedenartigsten Bedingungen keine Grenzchloride $C_nH_{2n}Cl_2$, sondern ausschliesslich ungesättigte Chlorüre $C_nH_{2n-1}Cl$, wobei die Reaction unter reichlicher Entwicklung von Chlorwasserstoff erfolgt.

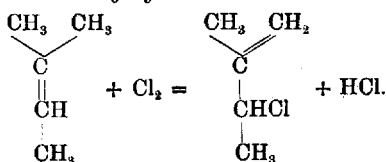
Scheschukow¹⁾ erhielt beim Chloriren des Isobutylens, ungeachtet der verschiedenen modificirten Bedingungen der Reaction, stets nur das Isobutenylchlorid und das Isocrotylchlorid.



Chupotsky erhielt bei der Einwirkung von Chlor auf Tetramethyläthylen ebenfalls ein ungesättigtes Chlorür:



Kondakow²⁾ endlich erhielt beim Chloriren des Trimethyläthylens das Chlorür C_5H_9Cl :



Der Grund, weshalb beim Chloriren der genannten Kohlenwasserstoffe keine Dichloride, sondern nur ungesättigte Monochlorüre gebildet werden, bleibt in diesen Untersuchungen unaufgeklärt. M. Lwow³⁾ vermuthet, dass die Reaction des Chlors in diesen Fällen als eine wenigstens aus zwei Phasen bestehende betrachtet werden muss. In erster Phase lagert sich das Chlormolekül an die doppelt gebundenen Kohlenstoffatome des Aethylens, worauf in zweiter Phase eine Abspaltung von Chlorwasserstoff, vielleicht in Folge der Unbeständigkeit

¹⁾ Journ. russ. phys. chem. Gesellsch. 16, 478.

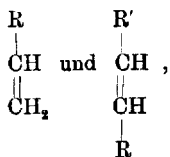
²⁾ Ber. 18, Ref. 660.

³⁾ Journ. russ. phys. chem. Gesellsch. 16, 509.

der gebildeten Dichloride, erfolgt, und ein ungesättigtes Monochlorür entsteht:

- I. $C_nH_{2n} + Cl_2 = (C_nH_{2n}Cl_2)$.
- II. $(C_nH_{2n}Cl_2) = C_nH_{2n-1}Cl + HCl$.

2. Kohlenwasserstoffe der Constitution:



d. h. monosubstituirte und symmetrisch bisubstituirte Aethylenkohlenwasserstoffe geben bei der Einwirkung von Chlor Dichloride, $C_nH_{2n}Cl_2$, ohne Entwicklung von Chlorwasserstoff. In der That, bei der Einwirkung von Chlor auf Pseudobutylen erhielt Scheschukow¹⁾ nur das Dichlorid, $C_4H_8Cl_2$, ohne dass eine Chlorwasserstoffentwicklung beobachtet wurde. Kondakow²⁾ fand, dass beim Chloriren des Isopropyläthylens nur ein Dichlorid, $C_5H_{10}Cl_2$ gebildet wird, aber bei der Bearbeitung des Propyläthylens³⁾ und des symmetrischen Methyläthyläthylens mit Chlor war eine Chlorwasserstoffentwicklung bemerkbar, und obgleich das Hauptprodukt der Reaction ein Dichlorid, $C_5H_{10}Cl_2$, war, wurde dessen ungeachtet auch eine geringe Menge von ungesättigten Chlorüren erhalten. Auf diese Weise ist diese letztere Annahme über die Einwirkung von Chlor auf die erwähnten Kohlenwasserstoffe nicht unbedingt zutreffend, denn nach den Versuchen von Kondakow werden nicht von allen diesen Kohlenwasserstoffen ausschliesslich Dichloride gebildet, sondern es entstehen in einigen Fällen neben den Dichloriden auch ungesättigte Monochlorüre.

Es ist also nicht immer die Möglichkeit gegeben, zu Aethylenkohlenwasserstoffen 1 Mol. Chlor zu addiren und eine gute Ausbeute des Dichlorids, welches zur Synthese eines Acetylenkohlenwasserstoffs dienen kann, zu erhalten.

Ganz verschieden davon erfolgt die Reaction der Aethylenkohlenwasserstoffe mit einem anderen Haloid — nämlich mit

¹⁾ Journ. russ. phys. chem. Gesellsch. 16, 474.

²⁾ Ber. 21, Ref. 439.

³⁾ Das. 24, 92.

Brom. Durch zahlreiche Versuche ist es unzweifelhaft festgestellt, dass das Brommolekül zu den doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen tritt, und in keinem einzigen Falle ist die Bildung ungesättigter Bromüre beobachtet worden. Worin der Grund eines so verschiedenen Verhaltens dieser beiden Haloide liegen kann, ist bis jetzt unberührt geblieben. Der Versuch von Kondakow¹⁾, dasselbe durch die Verschiedenheit der physikalischen Eigenschaften beider Haloide zu erklären, trägt noch nichts zur Beantwortung dieser Frage bei, denn seine Arbeit ist bei weitem noch nicht beendet. Eigentlich müsste das aus einem Aethylenkohlenwasserstoff und Brom entstehende Produkt die Zusammensetzung $C_nH_{2n}Br_2$ haben, aber auch die vorhandenen Untersuchungen dieser wichtigen Reaction zeigen schon, dass es nicht ganz der Fall ist. Allgemein wurde anerkannt, dass die Zusammensetzung des aus Brom und einem Kohlenwasserstoff C_nH_{2n} entstehenden Bromids $C_nH_{2n}Br_2$ sein muss, und als Bestätigung dessen wurde angeführt, dass der Kohlenwasserstoff eine der Formel $C_nH_{2n}Br_2$ entsprechende Gewichtsmenge Brom absorbiert. Allein auf Grund der eingehenden Untersuchung von Faworsky²⁾ muss man zugeben, dass nicht alles dabei entstehende Bromür die Formel $C_nH_{2n}Br_2$ hat, sondern dass die Einwirkung von Brom auf Aethylenkohlenwasserstoffe complicirter ist, als es auf den ersten Blick scheinen könnte. Faworsky untersuchte näher die Addition von Brom zu Trimethyläthylen, welches aus dem Jodür des Dimethyläthylcarbinols mittelst weingeistigem Alkali dargestellt war. Zu diesem Kohlenwasserstoff wurde unter Abkühlung mit Eiswasser Brom bis zur bleibenden Färbung zugesetzt. 170 Grm. des Bromürs wurden unter einem Druck von 30 Mm. fractionirt, wobei folgende Fractionen erhalten wurden:

1.	40°— 64° . . .	18 Grm.
2.	61°— 66° . . .	80 „
3.	66°—125° . . .	37 „
4.	Ueber 125° . . .	21 „
		<hr/> 156 Grm.

¹⁾ Ber. 24, 929.

²⁾ „Zur Frage über den Mechanismus der Isomerisation etc.“ (russ. Dissert.).

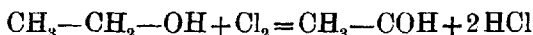
Es erwies sich weiter, dass die erste Fraction hauptsächlich das tertiäre Amylbromid $C_5H_{11}Br$ enthielt, die zweite aus reinem Amylendibromid $C_5H_{10}Br_2$ bestand und die dritte Tribrompentan $C_5H_9Br_3$ enthielt. Wie aus den Resultaten der Destillation zu ersehen ist, wurden dabei nur 80 Grm. des erforderlichen Amylendibromids $C_5H_{10}Br_2$ erhalten, was eine Ausbeute von gegen 47 % des Rohbromids ausmacht.

Auf welche Weise das Brom sich mit Kohlenwasserstoffen anderer Constitution verbindet, d. h. mit solchen, welche normale Radicale oder Isoradiale enthalten, symmetrisch oder asymmetrisch bisubstituiert sind u. s. w., diese Frage ist bis jetzt noch ganz unerörtert, und es lässt sich nur vermuthen, dass auch in diesen Fällen die Reaction nicht ganz regelmässig gehen wird. Aber auch auf Grund der Untersuchung des Trimethyläthylens kann man schon voraussagen, dass mit trisubstituierten Aethylenkohlenwasserstoffen das Brom drei verschiedene Produkte geben wird und dass die Ausbeute des darzustellenden Dibromids keine grosse sein wird.

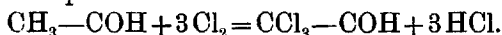
Die Ausbeute der Acetylenkohlenwasserstoffe wird folglich bei der üblichen Methode stark beeinträchtigt, einerseits dadurch, dass die Abspaltung der Haloïdwasserstoffe von den Haloïdhydrinen der Alkohole in zwei verschiedenen Richtungen erfolgt und man deshalb keinen einheitlichen Aethylenkohlenwasserstoff erhält, andererseits aber auch in Folge der unbefriedigenden Addition des Broms und noch mehr des Chlors zum letzteren. Das war der Grund, welcher mich bewog, nach einer anderen Darstellungsweise von Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-2} aus den Alkoholen $C_nH_{2n+1}OH$ zu suchen. Zum Theil ist es mir auch gelungen, diese Frage hinsichtlich der Synthese von Kohlenwasserstoffen, welche sich aus tertiären Alkoholen darstellen lassen, zu lösen. Die Methode besteht in unmittelbarer Einwirkung von Brom auf tertiäre Alkohole. Diese Arbeit ist mir von A. Faworsky vorgeschlagen worden, dem ich auch hierbei meinen herzlichen Dank für das Thema und für die zahlreichen Rathschläge, welche er mir während der Arbeit mit grosser Bereitwilligkeit gegeben hatte, ausdrücke.

Einwirkung von Haloïden auf fette Alkohole. Die Einwirkung von Chlor und Brom auf fette Grenzalkohole gehört zu den bis jetzt noch wenig untersuchten Reactionen. Es ist noch nicht gelungen, mit Bestimmtheit den Mechanismus dieser Reaction festzustellen, was natürlich ihrer Complicirtheit zuzuschreiben ist. Aber auch auf Grund der bekannten Thatsachen kann man schon einige Regelmässigkeiten hinsichtlich der entstehenden Produkte constatiren und die complicirte Reaction zum Theil in einzelne Phasen zergliedern.

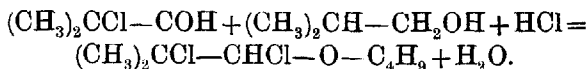
Die Einwirkung von Chlor auf Aethylalkohol wurde zuerst von Liebig¹⁾ untersucht, welcher dabei das Chloral gewann. Die einfachste Erklärung der Reaction wäre die, dass die Bildung des Chlorals durch die oxydirende Wirkung des Chlors bedingt wird und dass die Reaction dabei in zwei Phasen verläuft: die erste Phase würde in der Entziehung von zwei Wasserstoffatomen von dem mit Hydroxyl verbundenen Kohlenstoffatom bestehen, wobei Aldehyd und Chlorwasserstoff gebildet werden:



und in der zweiten Phase würde das Chlor auf den gebildeten Aldehyd metaleptisch einwirken und den Trichloraldehyd bilden:



Eingehendere Erklärungen dieser Reaction sind von Lieben²⁾ und Würtz³⁾ gegeben worden, welche dieselbe als in vier Phasen vor sich gehend betrachteten; die Erklärungen dieser beiden Chemiker sind übrigens wenig mit einander übereinstimmend. Bei der Einwirkung von Chlor auf den auf 0° abgekühlten Isobutylalkohol bilden sich, wie Versuche von Brochet⁴⁾ zeigen, zwei Schichten: die obere besteht aus Salzsäure, unverändert gebliebenem Alkohol und monochlorirtem Aldehyd $(\text{CH}_3)_2\text{CCl—COH}$, die untere Schicht enthält Dichlorisobutyläther, welcher sich nach folgender Reaction bildet:



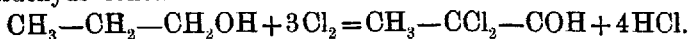
¹⁾ Ann. Chem. 1, 189.

²⁾ Ber. 3, 910.

³⁾ Zeitschr. Chem. 1871, 679.

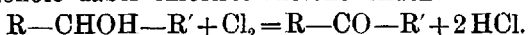
⁴⁾ Compt. rend. 118, 1280—1282.

Die Reaction des Propylalkohols¹⁾ mit Chlor ist ebenfalls untersucht und dabei die Bildung eines bichlorsubstituirtten Aldehyds constatirt worden:



Auf Grund der vorhandenen Angaben kann man folglich die Reaction des Chlors auf primäre Alkohole in der Weise erklären, dass in erster Phase der Alkohol vom Chlor zu Aldehyd oxydirt wird, welcher letzterer in der zweiten Phase metaleptisch zu einem Chloraldehyd chlorirt wird.

Wenn diese Auffassung zutreffend ist, so müssten secundäre Alkohole dabei chlorirte Ketone bilden:



Tertiäre Alkohole können mit Chlor weder Aldehyde noch Ketone bilden. Die Einwirkung des Chlors auf secundäre Alkohole ist leider noch gar nicht untersucht worden, und was tertiäre Alkohole²⁾ anbetrifft, so ist nur die Einwirkung von Chlor auf Trimethylcarbinol versucht worden.

Als Bestätigung der eben gegebenen Erklärung über die Einwirkung von Chlor auf Alkohole kann die neuerdings erschienene Arbeit von Étard³⁾ dienen, welche die Einwirkung eines anderen Haloïds, des Broms, auf fette Grenzalkohole aufklärt. Vor ihm war nur die Einwirkung des Broms auf Aethylalkohol untersucht worden, wobei Bromdämpfe in absoluten Alkohol eingeleitet wurden und Bromal entstand.⁴⁾ Ein zweiter Versuch über die Einwirkung von Brom auf Alkohole, dessen Étard in seiner Arbeit nicht erwähnt, gehört Albizky⁵⁾, welcher Dimethyläthylcarbinol, unter Abkühlung mittelst Eiswassers, mit Brom bearbeitete. Die Reaction ist sehr kurz beschrieben, die Reactionsprodukte sind nicht näher untersucht worden und der Mechanismus der Reaction ist vom Verfasser nicht berührt.

Was nun die Arbeit von Étard betrifft, so hat er die Einwirkung des Broms auf alle drei Arten der Fettalkohole untersucht.

¹⁾ Spring, Bull. de l'Acad. Belgique [3] 3, 402.

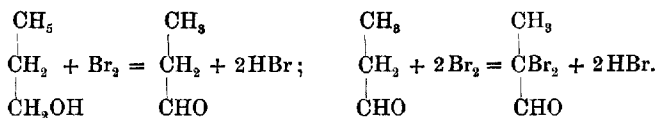
²⁾ Lieben, Ber. 8, 1017.

³⁾ Ber 25, Ref. 501.

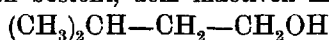
⁴⁾ Löwig, Ann. Chem. 3, 288.

⁵⁾ Journ. russ. phys. chem. Ges. 69, 304.

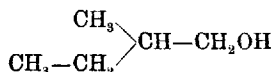
Von primären Alkoholen liess er Brom auf Propylalkohol, Isobutylalkohol und Gährungsamylalkohol einwirken und erhielt in allen drei Fällen bromsubstituirte Aldehyde, so dass man sich die Reaction in zwei Phasen vorstellen kann: zuerst wird der Alkohol vom Brom zu Aldehyd oxydirt und darauf wirkt das Brom metaleptisch auf den gebildeten Aldehyd:



Die sich bildende Bromwasserstoffsäure wirkt auf den noch unverändert gebliebenen Alkohol unter Bildung von Alkylbromid, welches auch in der That in den Reactionenprodukten aufgefunden wurde. Die metaleptische Wirkung des Broms beschränkt sich augenscheinlich auf das neben der Carbonylgruppe stehende Kohlenstoffatom, wie aus den Versuchen von Étard zu ersehen ist, denn z. B. bei der Einwirkung von Brom auf den Gährungsamylalkohol, welcher bekanntlich aus zwei Isomeren besteht, dem inactiven Alkohol

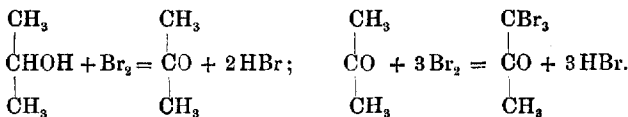


und dem activen



erhielt Étard zwei bromsubstituirte Aldehyde: einen dem activen Alkohol entsprechenden monobromsubstituirten Aldehyd, und einen dem inactiven Alkohol entsprechenden bibromsubstituirten.

Von secundären Alkoholen hat Étard den Isopropylalkohol untersucht und bei der Einwirkung von Brom ein Tribromaceton erhalten:



Was endlich die tertiären Alkohole betrifft, so werden in diesem Falle, nach den Versuchen von Étard, weder Ketone noch Aldehyde, sondern nur Dibromide gebildet. Aus Trimethylcarbinol erhielt Étard das Dibromid $(\text{CH}_3)_2\text{CBr}-\text{CH}_2\text{Br}$, aus Dimethyläthylcarbinol zwei Dibromide, von denen das eine

die Constitution $(\text{CH}_3)_2\text{CBr}-\text{CHBr}-\text{CH}_3$, hatte; die Constitution des anderen hat Étard nicht bestimmt und giebt nur seine Siedetemperatur, 230° , an.

Das Brom wirkt folglich auf Alkohole, gleich dem Chlor, oxydirend ein und führt primäre und secundäre Alkohole in bromsubstituirte Aldehyde, resp. Ketone über. Da die Reaction von Brom auf tertiäre Alkohole in der Arbeit von Étard, und ebenso auch bei Albizky, nur oberflächlich untersucht ist und Étard die Constitution der aus tertiärem Amylalkohol sich bildenden Dibromide nicht genügend bestätigt, so unternahm ich zuerst eine eingehende Untersuchung der Einwirkung von Brom auf das Dimethyläthylcarbinol.

Einwirkung von Brom auf Dimethyläthylcarbinol. Das zu meinen Versuchen benutzte Dimethyläthylcarbinol war von Kahlbaum bezogen und siedete nach dem Trocknen mit Aetzbaryt bei $101,5^\circ$ — $102,5^\circ$. Der erste Versuch wurde unter den von Albizky¹⁾ gegebenen Bedingungen vorgenommen: zu dem in einem Kolben befindlichen Alkohol wurde unter Abkühlung mittelst Eiswasser das Brom aus einem Hahntrichter unter Umschütteln tropfenweise zugegeben. Während dessen war keine Reaction zu bemerken, und der Kolbeninhalt hatte die Farbe des zugegossenen Broms. Nachdem 1 Mol. Brom zugesetzt war, wurde der Kolben bis zum nächsten Tage in Eiswasser stehen gelassen. Aber bald nachdem ich das Laboratorium verlassen hatte, trat eine Explosion ein und das Produkt ging verloren.

Darauf änderte ich die Bedingungen der Reaction und beschloss, das Brom zum Alkohol bei Zimmertemperatur zuzugießen. Auch in diesem Falle war im Anfange keine Einwirkung des Broms wahrzunehmen, denn der Kolbeninhalt behielt die Farbe des Broms. Ich hatte aber noch nicht Zeit gehabt, die ganze Quantität Brom zuzugießen, als im Kolben starkes Knistern vernehmbar wurde und gleich darauf eine Explosion statt fand. Glücklicherweise gelang es, das Produkt zu retten; es bestand aus einem schweren, Brom enthaltenden Oele, welches sorgfältig mit Wasser gewaschen und mit geschmolzenem Chlorealcium getrocknet wurde.

¹⁾ Journ. russ. phys. chem. Ges. 19, 365.

Um nun auch eine annähernde Vorstellung von dem Bromür zu haben, wurden die erhaltenen 85 Grm. Oel der Destillation unter vermindertem Druck (gegen 30 Mm.) unterworfen. Die Destillation begann bei gegen 40° , aber das Thermometer blieb erst bei 67° stehen und hier ging bis 69° die Hauptmenge, 51 Grm., über; darauf stieg das Thermometer auf 119° , wobei ebenfalls eine geringe Fraction gesammelt wurde. Die Resultate der Destillation sind folgende:

1. 40° — 67°
2. 67° — 69° 51 Grm.
3. 69° — 119°
4. 119° — 121°
5. Wenig Harzrückstand.

Die Siedetemperatur des erhaltenen Bromids ist sehr nahe derjenigen des Amylendibromids $C_5H_{10}Br_2$, welches Faworsky aus Brom und Trimethyläthylen erhielt. Eine im Vergleich zu den Versuchen von Faworsky grössere Ausbeute dieses Dibromids, welches in obigem Falle schon 60% des Rohprodukts ausmachte, veranlasste mich, nach noch günstigeren Bedingungen der Reaction zu suchen und dieselbe bei einer solchen Temperatur erfolgen zu lassen, dass jeder zugesetzte Tropfen Brom sofort mit dem Alkohol reagiren müsste.

Der Kolben, welcher den Alkohol enthielt, wurde in ein Wasserbad gestellt und mit einem doppelt durchbohrten Pfropfen, zur Aufnahme eines Rückflusskühlers und eines Hahntrichters, geschlossen. Auf 1 Mol. Alkohol wurde 1 Mol. Brom angewandt. Der Versuch zeigte, dass wenn man die Temperatur des Wasserbades bei 50° — 56° hält, jeder zugesetzte Tropfen Brom sofort in Reaction tritt, was durch das Verschwinden der Farbe des Broms angedeutet wird. Nachdem alles Brom zugegeben war, wurde die Masse bis zum anderen Tage stehen gelassen. Der Kolbeninhalt hatte eine schwach gelbliche Farbe angenommen und bestand aus zwei Schichten — einer oberen, wässrigen Schicht mit saurer Reaction und der unteren, schweren Schicht des Bromids. Letzteres wurde mittelst eines Scheidetrichters von der wässrigen Schicht getrennt, mit einer 10procent. Sodalösung und darauf mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Das so gereinigte Bromid stellte eine vollkommen klare Flüssigkeit

dar, hatte einen schwach ätzenden Geruch und konnte an der Luft unverändert aufbewahrt werden. Um die Ausbeute der verschiedenen Produkte zu zeigen, will ich einen von den Versuchen näher beschreiben.

Zu 100 Grm. Dimethyläthylcarbinol wurden 189 Grm. Brom zugegeben, die erste Hälfte davon bei einer Temperatur des Wasserbades nicht über 52° , die zweite Hälfte bei einer 40° nicht überschreitenden Temperatur. Es wurden 227 Grm. trocknen Bromids erhalten, welches bei einem Druck von 16 Mm. fractionirt wurde. Die Resultate der Destillation sind folgende:

1.	40° — 64°	12 Grm.
2.	64° — 66°	172 „
3.	66° — 118°	28 „
4.	118° — 120°	9 „
5.	Harzrückstand	6 „
			<hr/> 227 Grm.

Die bei 64° — 66° siedende Fraction betrug gegen 75% des Rohbromürs.

Die erste Fraction, in der das tertiäre Amylbromid, $C_6H_{11}Br$, vorausgesetzt werden konnte, wurde mit einem grossen Ueberschuss von Wasser längere Zeit bei Zimmertemperatur stehen gelassen, so lange noch eine Auflösung bemerkbar war. Das sauer gewordene Wasser wurde durch ein nasses Filter abfiltrirt und mit Kaliumcarbonat übersättigt, wobei sich an der Oberfläche eine ölige Schicht abschied, welche bei näherer Untersuchung sich als das Dimethyläthylcarbinol erwies. Die erste Fraction enthält also hauptsächlich das tertiäre Amylbromid $C_6H_{11}Br$.

In der zweiten, bei 64° — 66° siedenden Fraction wurde der Bromgehalt nach Carius bestimmt.

1,0337 Grm. Substanz gaben 1,6874 Grm. AgBr, entsprechend 0,7181 Grm. oder 69,46% Br. Die Formel $C_6H_{10}Br_2$ verlangt 69,56% Br.

Das Amylendibromid ist eine klare, an der Luft beständige Flüssigkeit. Das spec. Gew. wurde bei 0° und bei $20,5^{\circ}$ bestimmt.

Gewicht des Pyknometers	17,6488 Grm.
„ „ „ mit Wasser bei 0°	19,6466 „
„ „ „ „ der Substanz bei 0°	21,0462 „
„ „ „ „ „ „ „ „ $20,5^{\circ}$	20,9869 „
Spec. Gew. bei 0°	1,7005
„ „ „ „ $20,5^{\circ}$	1,5729
Ausdehnungscoefficient zwischen 0° und $20,5^{\circ}$	0,00134.

In der bei 118° — 120° siedenden Fraction wurde nicht der Bromgehalt, sondern nur das spec. Gew. bei 0° bestimmt.

Gewicht des Pyknometers	17,6225 Grm.
„ „ „ mit Wasser bei 0°	19,6203 „
„ „ „ mit der Substanz bei 0°	21,6972 „
Das spec. Gew. bei 0°	2,0391 „.

Das gefundene spec. Gew. weicht ein wenig ab von dem spec. Gew. 2,0994, welches Faworsky für das Tribrompentan giebt¹⁾, dessen ungeachtet kann man aus der gefundenen Zahl schliessen, dass die Fraction 118° — 120° zum grössten Theil aus Tribrompentan, $C_5H_9Br_3$, mit geringen Beimengungen des Dibromids, $C_5H_{10}Br_2$, bestehen muss.

Bei der Einwirkung von Brom auf Dimethyläthylcarbinol entstehen folglich: ein tertiäres Amylbromid, ein Amylendibromid und ein Tribrompentan.

Um die Constitution des Dibromids, $C_5H_{10}Br_2$, festzustellen, habe ich die Reaction von Eltekow²⁾ — Einwirkung von Wasser mit Bleioxyd — benutzt. 25 Grm. des Dibromids wurden in zugeschmolzenen Röhren mit Bleioxyd und einem Ueberschuss von Wasser während 7—8 Stunden auf 140° — 150° erhitzt. Die von den Krystallen des Bleibromids abge-gossene klare Lösung wurde mit Wasserdampf destillirt, wobei in der Vorlage sich ein flüchtiges Produkt condensirte, das mit Kaliumcarbonat abgeschieden, mit Chlorcalcium getrocknet und der Destillation unterworfen wurde. Letztere begann bei 88° , das Thermometer stieg aber rasch auf 95° und hier ging der grösste Theil der Flüssigkeit über. Die verhältniss-mässig weiten Siedetemperaturgrenzen sprachen gegen die Homogenität des Produkts, weshalb ich es auch versuchte mit einer ammoniakalischen Silberoxydlösung zu erhitzen; ich erhielt dabei sofort einen Silberspiegel. Augenscheinlich bestand das Prodnkt aus einem Gemisch des bei 94° — 95° siedenden Methylisopropylketons und des Methyläthylacetaldehyds, welcher bei 86° siedet.

Zur Trennung des Ketons vom Aldehyd bearbeitete ich das Gemisch in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben

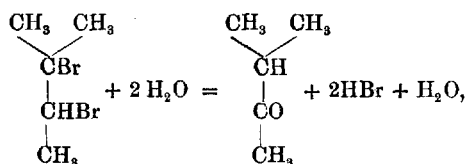
¹⁾ Dissertat., s. oben.

²⁾ Journ. russ. phys. chem. Ges. 10, 211.

im Wasserbade während 12 Stunden mit frisch gefälltem Silberoxyd. Der bei dieser Bearbeitung unverändert gebliebene Theil des Gemisches erwies sich als reines Methylisopropylketon, siedete bei 94° — 95° und gab mit einer conc. Natriumbisulfatlösung die für Ketone charakteristische krystallinische Verbindung. Die nach Abdestilliren des Ketons zurückgebliebene Flüssigkeit wurde filtrirt, durch Abdampfen concentrirt und zur Krystallisation über Schwefelsäure im Vacuum stehen gelassen. Das dabei auskrystallisirte Silbersalz glich nach seinem Aeusseren dem Silbersalze der Methyläthyllessigsäure; die Analyse des in geringer Menge erhaltenen Salzes gab folgende Resultate:

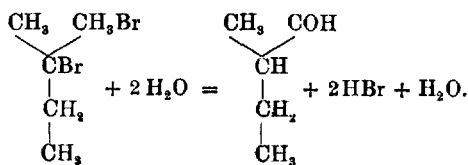
0,333 Grm. Salz gaben beim Glühen 0,1691 Grm. metallisches Silber, entsprechend 50,78% Ag; berechnet nach der Formel $C_4H_8AgO_2 = 51,6\%$ Ag.

Nach den von Eltekow entdeckten Regelmässigkeiten und nach den erhaltenen Resultaten muss man annehmen, dass das Bromid zum grössten Theil aus dem Amylendibromid folgender Zusammensetzung besteht:



welches die Bromatome an dem tertiären und dem secundären Kohlenstoffatom enthält und beim Erhitzen mit Wasser und Bleioxyd in das Methylisopropylketon übergeht.

Diesem Dibromid ist eine geringe Menge eines Isomeren beigemischt, welches die Bromatome an dem primären und dem secundären Kohlenstoffatom enthält und mit Wasser Methyläthylacetaldehyd bildet:



Da Kondakow¹⁾ die Ansicht ausgesprochen hatte, dass die Reaction von Eltekow nicht immer zu richtigen Schlüssen über die Structur von Dibromiden führt, beschloss ich, von meinem Dibromid zum entsprechenden Kohlenwasserstoff überzugehen, in der Voraussetzung, dass falls es das Dibromid mit Brom an dem primären und dem secundären Kohlenstoffatom enthielt, es ausser dem Kohlenwasserstoff auch den Aethylvaleryläther unter diesen Bedingungen bilden muss.

Zur Abspaltung des ersten Moleküls Bromwasserstoff aus dem Dibromid $C_6H_{10}Br_2$, benutzte ich die doppelte Gewichtsmenge einer Lösung von 1 Thl. KHO in 2 Thln. Alkohol. Das Dibromid wurde aus einem Hahntrichter tropfenweise zur siedenden, alkoholischen Kalilösung, welche in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben erhitzt wurde, zugesetzt. Das aus Bromtrimethyläthylen bestehende Reactionsprodukt wurde mit Wasserdampf abdestillirt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und unter gewöhnlichem Druck destillirt. Es ging beinahe vollständig bei 118° — 120° über, und die Temperatur 118° ist als seine Siedetemperatur anzusehen. Die Ausbeute beträgt über 80%. Der Bromgehalt wurde nach Carius bestimmt und es ergaben sich folgende Resultate:

1. 0,3770 Grm. Substanz gaben 0,4680 Grm. AgBr, entsprechend 0,1991 Grm. oder 53,08% Br.

2. 0,4900 Grm. Substanz gaben 0,6143 Grm. AgBr, entsprechend 0,2614 Grm. oder 53,35% Br.

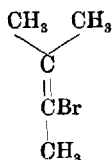
Berechnet für		Gefunden:	
C_6H_8Br :		1.	2.
Br	53,69	53,08	53,35 %.

Das Monobromtrimethyläthylen ist eine klare, angenehm riechende Flüssigkeit, welche sich an der Luft rasch verändert. Das spec. Gew. wurde bei 0° und bei $17,7^\circ$ bestimmt.

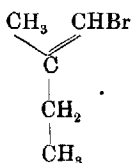
Gewicht des Pyknometers	17,6218 Grm.
„ „ „ mit Wasser bei 0°	19,6196 „
„ „ „ „ der Substanz bei 0°	20,6118 „
„ „ „ „ „ „ „ „ $17,7^\circ$	20,1870 „
Spec. Gew. bei 0°	1,3073
„ „ „ „ $17,7^\circ$	1,3063
Ausdehnungscoefficient zwischen 0° und $17,7^\circ$	0,00131.

¹⁾ Journ. russ. phys. chem. Gesellsch. 21, 79.

Angesichts der Constitution des Dibromids, welches als Ausgangsmaterial diene, muss der grösste Theil des gebromten Trimethyläthylens die Constitution:

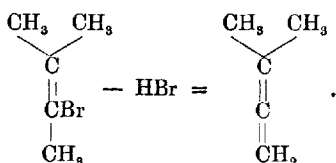


und nur ein kleiner Theil die Constitution



haben, was auch durch die weiteren Versuche bestätigt wurde.

Das gebromte Trimethyläthylen wurde mit conc. weingeistigem Alkali in zugeschmolzenen Röhren während 12 Stunden auf 140°—150° erhitzt. Beim Oeffnen derselben war Druck vorhanden. Der Röhreninhalt wurde in Eiswasser gegossen, das dabei ausgeschiedene Oel auf dem Wasserbade abdestillirt, das Destillat durch Waschen mit Wasser sorgfältig vom Alkohol befreit, mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und durch zwei- bis dreimalige Rectification in zwei Fractionen getheilt, von denen die grössere bei 39,5°—41°, die kleinere bei 114°—118° siedete.



Die erste, bei 39,5°—41° siedende Fraction gab mit ammoniakalischen Kupferchlorür- und Silbernitratlösungen keine Niederschläge, und bestand folglich aus Dimethylallen.¹⁾

¹⁾ Kondakow giebt die Siedetemperatur des Dimethylallens gleich 46°—48° an (Journ. russ. phys. chem. Gesellsch. 21, 36.). Ich hatte über 89 Grm. Dimethylallen in Händen und es siedete immer, wie auch bei Faworsky, bei 39,5°—41°.

Die Dampfdichte dieser Fraction wurde nach V. Meyer im Apparat von Konowalow, in Wasserdampf, bestimmt:

I. Substanz	0,068 Grm.
Volum der verdrängten Luft	22,4 Ccm.
Temperatur des Bades	17°
Barometerhöhe	763 Mm.
Temperatur des Quecksilbers im Barometer	17°
Gefundene Dampfdichte	2,48
II. Substanz	0,0450 Grm.
Volum der verdrängten Luft	15,1 Ccm.
Temperatur des Bades	18°
Barometerhöhe	763 Mm.
Temperat. des Quecksilbers im Baromet.	17°
Gefundene Dampfdichte	2,45.

Die nach der Formel C_5H_8 berechnete Dampfdichte ist gleich 2,35.

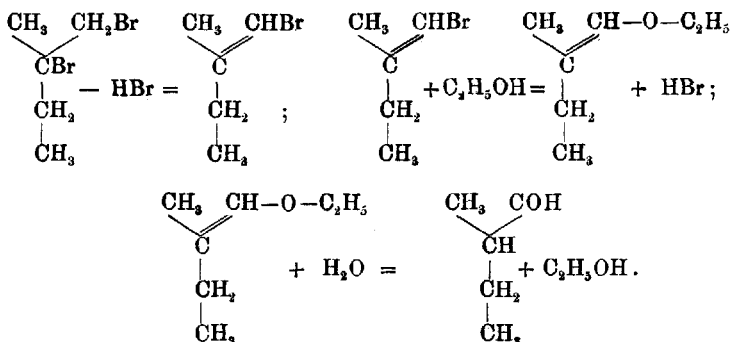
Die Ausbeute des Kohlenwasserstoffs beträgt gegen 36% bis 38% des ungesättigten Bromürs.¹⁾

Die zweite Fraction, welche bei 114°—118° siedete und nach der Voraussetzung aus einem Gemisch des unveränderten Bromürs und des Valeryläthers bestehen musste, wurde in einem zugeschmolzenen Rohre mit 1procent. Schwefelsäurelösung während 3—4 Stunden auf 130°—140° erhitzt. Nach dem Erkalten der Röhre hatte sich das Bromür am Boden derselben gesammelt; die über ihm stehende klare Flüssigkeit wurde abgegossen und über freiem Feuer abdestillirt, wobei das Destillat ausser Wasser eine flüchtige Substanz von aldehydartigem Geruch enthielt. Da die Menge dieser Substanz zu gering war um dieselbe aus der wässrigen Flüssigkeit zu isoliren, versuchte ich, das Destillat mit einer ammoniakalischen Silberoxydlösung zu erwärmen, und als der gebildete Silber Spiegel mir gezeigt hatte, dass es eine aldehydartige Substanz war, bearbeitete ich das ganze Destillat mit frisch gefälltem Silberoxyd während 12 Stunden auf dem Wasserbade. Die Flüssigkeit wurde abfiltrirt, durch Abdampfen concentrirt und im Vacuum über Schwefelsäure zur Krystallisation stehen gelassen. Das in kleiner Menge erhaltene Silbersalz wurde analysirt.

¹⁾ Um eine bessere Ausbeute des Dimethylallens zu haben, darf man die Röhren nicht über 145° erhitzen, denn bei höherer Temperatur beginnt der Kohlenwasserstoff Condensationsprodukte zu bilden.

0,2962 Grm. des getrockneten Salzes gaben beim Glühen 0,1510 Grm. oder 50,98% Ag; die Formel $C_5H_9AgO_2$ verlangt 51,66% Ag.

Der erhaltene Aldehyd ist folglich Methyläthylacetaldehyd; seine Bildung ist der Einwirkung 1procent. Schwefelsäure auf den Valeryläthyläther zuzuschreiben, welcher seinerseits aus dem Bromür folgender Constitution entstanden war:



Diese Reactionen beweisen vollkommen, dass das Amylen-dibromid, $C_5H_{10}Br_2$, thatsächlich eine geringe Beimengung eines Dibromids mit Brom am primären und tertiären Kohlenstoffatomen enthält, und dass folglich die Reaction von Eltekow zur Feststellung der Structur von Dibromiden mit Brom an benachbarten Kohlenstoffatomen ganz gut benutzt werden kann, was von Kondakow in Abrede gestellt wurde.

Bei der Einwirkung von Brom auf Dimethyläthylcarbinol¹⁾ entsteht also, wie aus den beschriebenen Versuchen zu sehen ist, hauptsächlich (77%) Amylendibromid, welches nach seiner Reinheit ein gutes Material zur Darstellung von Dimethylallen vorstellt.

Einwirkung von Brom auf Dimethylpropylcarbinol. Das Dimethylpropylcarbinol wurde synthetisch aus Zinkmethyl und Butyrylchlorid dargestellt. Da ich sehr grosse Quantitäten von Zinkmethyl zu bereiten hatte, benutzte ich dazu,

¹⁾ Ich benutze die Gelegenheit, auf ein von Étard in seiner Arbeit: „Ueber die Einwirkung von Brom auf fette Alkohole“ gemachtes Versehen aufmerksam zu machen. Bei der Einwirkung von Brom auf Dimethyläthylcarbinol erhielt Étard zwei Dibromide, ein bei 172° und ein anderes, bei 255° siedendes. Letzteres ist nach meinen Versuchen kein Dibromid, sondern Tribrompentan.

auf Rath von Faworsky, ein anderes, als die bisher üblichen Verfahren. Ich werde mir erlauben, dasselbe näher zu beschreiben, da die Reinheit des erhaltenen Zinkmethyls und seine sehr guten Ausbeuten nichts Besseres zu wünschen lassen.

Eine eiserne Quecksilberflasche, welche sorgfältig gewaschen, mittelst zwei grosser Gasbrenner während 24 Stunden gut durchgewärmt und mit dem Luftstrom eines Gebläses vollkommen abgekühlt war, wurde mit Zinkspähnen mittlerer Grösse gefüllt. Die Zinkspähne ihrerseits waren vorher stark mit Schwefelsäure angeätzt, mit Wasser gewaschen und auf dem Sandbade getrocknet. Die Flasche wurde mit den stark erwärmten Spähnen beinahe vollständig gefüllt, so dass von der Oberfläche der letzteren bis zum Halse nur ein freier Raum von 4—5 Cm. verblieb. Die von den heissen Spähnen erwärmte Flasche wurde mit einem Kork verschlossen und bis zum völligen Erkalten stehen gelassen, worauf durch einen Trichter mit Glaswolle eine abgewogene Menge Jodmethyl¹⁾ (am besten 1000 bis 1200 Grm., wie die entsprechenden Versuche gezeigt haben) zugesetzt wurde. In den mit Schraubengewinde versehenen Hals der Flasche wurde bis zu seiner Hälfte ein guter, trockner Sammetkork mit einem Vorstoss eingeschraubt, welcher mit einem Rückflusskühler verbunden war; in letzterem war das innere gläserne Rohr zur grösseren Sicherheit durch ein kupfernes ersetzt worden. Das andere Ende der kupfernen Röhre war mittelst eines Korkes und Kitt mit einem langen abgebogenen Glasrohr verbunden, dessen unteres Ende in einen Cylinder mit Quecksilber tauchte; die Höhe des Quecksilbers betrug gegen 18 Zoll. An das Glasrohr war ein kurzes seitliches Röhrchen angeschmolzen, welches

¹⁾ Das Jodmethyl wurde folgendermassen bereitet: auf 500 Grm. Methylalkohol wurden 1200—1300 Grm. Jod genommen; der Alkohol wurde in einen geräumigen Kolben eingegossen, $\frac{1}{6}$ Thl. des Jods zugefügt und unter Abkühlung mit Eiswasser und beständigem Umschütteln kleine Stückchen gelben Phosphors eingetragen. Je nachdem die Reaction vorschritt, wurde allmählich auch die übrige Menge Jod zugesetzt. Das gebildete Jodmethyl wurde auf gewöhnliche Weise abgeschieden und siedete nach dem Trocknen mit geschmolzenem Chlorcalcium bei 43°—43,5°. Die Ausbeute ist sehr gut. Vor dem Eingiessen in die Flasche mit Zinkspähnen wurde das Jodmethyl mit Phosphorsäureanhydrid getrocknet.

vermittelst eines Kautschukschlauches den Apparat mit einem mit Chlorcalcium gefüllten Cylinder verband, der seinerseits mit einem Gashahn verbunden war. Der Kautschukschlauch am seitlichen Glasrohr war während der ganzen Operation durch einen Quetschhahn geschlossen. Nachdem der ganze Apparat auf diese Weise aufgestellt war, wurde die Flasche erhitzt, und die Temperatur dabei so gehalten, dass das Jodmethyl aus dem Kühler zurücktropfte.¹⁾ Die Flasche wurde mittelst eines Brenners mit Gasregulator ununterbrochen Tag und Nacht erhitzt. Am vierten oder fünften Tage fingen gewöhnlich Gase sich zu entwickeln an, und am fünften oder sechsten Tage, falls alles richtig gemacht war, und die Zinkspähne nicht zu grob waren, zeigte sich im Vorstoss ein weisser Anflug und das Sieden in der Flasche hörte beinahe vollkommen auf. Dessenungeachtet setzte ich das Erhitzen während drei bis vier Mal 24 Stunden fort, damit auch keine Spur unzersetzt Jodmethyl in der Flasche bleiben konnte. Ich habe hier die mittlere Dauer der Reaction und der Erscheinungen, welche den Gang derselben zu verfolgen gestatten, angegeben; in einzelnen Fällen ging die Reaction rascher oder langsamer vor sich, da ihre Dauer von sehr vielen Bedingungen abhängt, die ich hier nicht näher berühren will, und wenn ich diesen Umstand erwähnt habe, so war es nur um zu zeigen, dass eine zu langsam gehende Reaction (natürlich wenn alles trocken und der Apparat gut zusammengestellt war) noch nicht auf ein Misslingen des Versuches schliessen lässt.

Wenn im Vorstoss sich ein deutlicher weisser Anflug der zinkorganischen Verbindung gezeit hatte und die Gasentwicklung auch bei stärkerem Erhitzen der Flasche nachliess, hielt

¹⁾ Um, wenn auch nur annähernd, die Temperatur kennen zu lernen, bei der die Reaction vor sich geht, habe ich folgenden Versuch gemacht. Ein in 100° getheiltes Thermometer wurde an die Flasche von aussen so angebunden, dass es dieselbe in seiner ganzen Länge, welche ungefähr der Höhe der Flasche entsprach, berührte; das untere Ende des Thermometers und der entsprechende Theil der Flasche waren mit Watte vor Wärmeverlust geschützt. Die Reaction begann, als das Thermometer ungefähr auf 50°—52° gestiegen war. Diese Temperatur ist in zwei Darstellungsversuchen beobachtet worden. Man könnte die Flasche auch in einem Wasserbade erwärmen, ich zog es jedoch vor, über freiem Feuer zu erhitzen.

ich die Reaction für beendet, öffnete den zum Leuchtgas führenden Quetschhahn und liess den Apparat in einer Leuchtgasatmosphäre abkühlen. Darauf destillirte ich das gebildete Zinkmethyl über freiem Feuer in einem Kohlensäurestrom ab. Die Kohlensäure wurde mit Schwefelsäure, Chlorcalcium und Phosphorsäureanhydrid getrocknet. Die Resultate von 11 Versuchen sind folgende:

Versuch:	CH_3J :	$(\text{CH}_3)_2\text{Zn}$:	Ausbeute:
1.	1200 Grm.	350 Grm.	¹⁾
2.	1400 „	390 „	87 %
3.	1200 „	380 „	95 „
4.	1400 „	412 „	92 „
5.	1200 „	335 „	84 „
6.	1100 „	324 „	90 „
7.	1000 „	265 „	86 „
8.	1100 „	300 „	85 „
9.	1100 „	320 „	91 „
10.	1075 „	290 „	81 „
11.	1075 „	311 „	86 „
<hr/>			
Im Ganzen 12850 Grm. 3677 Grm. Mittel 87 %.			

Das Butyrylchlorid habe ich zum grössten Theile selbst bereitet²⁾, das übrige war von Kahlbaum bezogen.

Um das Butyrylchlorid frei von Phosphoroxychlorid zu haben, wurde es mit Molybdänlösung geprüft und falls dabei ein gelber Niederschlag entstand, wurde es über buttersaurem Natrium der Destillation unterworfen.

1 Mol. Butyrylchlorid wurde durch einen Hahntrichter allmählich zu 2 Mol. mit Eiswasser abgekühltem Zinkmethyl,

¹⁾ Der erste Versuch war nicht ganz gelungen, denn das Zinkmethyl enthielt Jodmethyl. Ich hatte nämlich 480 Grm. Zinkmethyl abdestillirt, während 1200 Grm. CH_3J nur 400 Grm. $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ geben können. Ich nahm an, dass die 480 Grm. Destillat nur 350 Grm. $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ enthielten und berechnete nach diesen Zahlen auch die anzuwendenden Quantitäten Butyrylchlorid.

²⁾ Zu einer abgewogenen Menge Phosphorpentachlorid, welches sich in einer Retorte mit angeschmolzenem Kühler befand, wurde unter Abkühlung mit Schneewasser die bei 162° – 163° siedende Buttersäure tropfenweise zugegeben. Nachdem der gebildete Chlorwasserstoff durch Erwärmen entfernt war, wurde etwas über 2 Mol. sorgfältig getrocknetes buttersaures Natrium zugesetzt und das Butyrylchlorid darauf aus dem Paraffinbade abdestillirt. Seine Ausbeute betrug gegen 60 %.

unter beständigem Umschütteln des Kolbens, zugesetzt. Nachdem alles Butyrylchlorid eingegossen war, wurde der Kolben mit dem schwach röthlich gefärbten Reactionsprodukt zwei Mal 24 Stunden in Eiswasser und darauf 2 Tage lang bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Eine Gasentwicklung war nicht zu bemerken. Am 3. oder 4. Tage erstarrte der Kolbeninhalt zu einer festen, weissen, krystallinischen Masse, ein Beweis dafür, dass die Reaction glatt in der gewünschten Richtung vor sich ging. Das Produkt wurde noch ein paar Tage stehen gelassen, darauf mit Wasser und Eis zersetzt und mit Wasserdampf abdestillirt, das Destillat mit Kaliumcarbonat übersättigt, die aufschwimmende Schicht abgehoben und mit geschmolzenem Kaliumcarbonat getrocknet. 3076 Grm. Zinkmethyl und gegen 1080 Grm. Butyrylchlorid hatten 1130 Grm. des trocknen Oels gegeben, welches darauf mit dem Dephlegmator von Glinsky fractionirt wurde und folgende Fractionen gab:

1. 80° — 118°
2. 118° — 124° .

Die zweite, aus 930 Grm. bestehende Fraction, wurde mit Aetzbaryt getrocknet und zwei Mal mit dem Dephlegmator destillirt. Dabei wurden 837 Grm. Dimethylpropylcarbinol erhalten, welches zwischen $119,5^{\circ}$ und 122° — zum grössten Theile zwischen 121° und 122° — siedete. Die Ausbeute des Alkohols betrug gegen 50%.

Ich habe die Darstellung des Dimethylpropylcarbinols etwas ausführlicher beschrieben, in Folge der Bemerkung von L. Jawein¹⁾, dass bei der Synthese nach Butlerow ziemlich wenig dieses Alkohols erhalten wird und dass statt dessen grössere Mengen Hexylen (Dimethyläthylen) gebildet werden. Meine Versuche widersprechen dieser Beobachtung.

Zu einer abgewogenen Menge Dimethylpropylcarbinol wurde 1 Mol. Brom zugesetzt; die Reaction wurde ganz ebenso geleitet, wie sie beim Dimethyläthylcarbinol beschrieben ist. Die Reaction beginnt auch hier beim Erwärmen im Wasserbade auf 50° — 55° . Ich suchte dieselbe bei möglichst niedriger Temperatur zu leiten und goss die zweite Hälfte Brom bei einer 35° — 40° nicht übersteigenden Temperatur zu. Um

¹⁾ Ann. Chem. 195, 255.

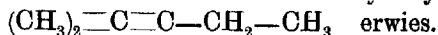
die Ausbeute der entstehenden Bromüre zu zeigen, will ich einen der Versuche näher beschreiben.

Zu 100 Grm. Dimethylpropylcarbinol wurden 162 Grm. Brom zugesetzt und 209 Grm. getrocknetes Bromid erhalten, welches darauf unter einem Druck von 16—17 Mm. fractionirt wurde. Die Destillation begann gegen 50°, das Thermometer stieg rasch auf 82° und bis 83° ging die Hauptmasse der Substanz über; dann stieg das Thermometer auf 125° und bis 135° wurde noch eine Fraction gesammelt. Im Kolben blieb etwas harzige Masse zurück. Die Resultate der Destillation sind folgende:

1.	50°—82° . . .	50 Grm.
2.	82°—84° . . .	150 „
3.	84°—125° . . .	12 „
4.	125°—135° . . .	10 „
		<hr/> 202 Grm.

Die erste Fraction, in der die Anwesenheit des tertiären Bromürs des Dimethylpropylcarbinols vermuthet werden konnte, wurde längere Zeit mit überschüssigem Wasser stehen gelassen, bis noch eine Auflösung bemerkbar war. Die stark saure, wässrige Flüssigkeit wurde durch ein nasses Filter abfiltrirt und mit Kaliumcarbonat übersättigt, wobei sich an der Oberfläche eine ölige Schicht ausschied, welche abgehoben und getrocknet wurde, bei 120°—122° siedete und sich als das Dimethylpropylcarbinol erwies.

Aus derselben Fraction der Bromide wurde durch Erwärmen mit weingeistigem Alkali in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben ein Kohlenwasserstoff dargestellt, welcher sich als das bei 67°—68° siedende Dimethyläthyläthylen



In der Fraction 82°—84° wurde der Bromgehalt nach Carius bestimmt.

0,4860 Grm. Substanz gaben 0,5386 Grm. AgBr, entsprechend 0,2292 Grm. oder 64,88% Br. Berechnet nach der Formel $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{Br}_2 = 65,5\%$ Br.

Das Hexylen dibromid ist eine klare, an der Luft unveränderliche Flüssigkeit, deren spec. Gew. bei 0° und bei 20,2° bestimmt wurde.

280 Ipatiew: Ueber die Einwirkung von Brom etc.

Gewicht des Pyknometers	17,6218 Grm.
„ „ „ mit Wasser bei 0° . . .	19,6196 „
„ „ „ „ der Substanz bei 0° . .	20,8385 „
„ „ „ „ „ „ bei 20,2° . . .	20,7858 „
Das spec. Gew. bei 0°	1,6196
„ „ „ 20,2°	1,5338
Ausdehnungscoefficient zwischen 0° und 20,2° . .	0,00130.

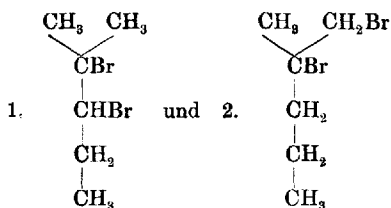
In der bei 125°—135° siedenden Fraction wurde der Gehalt an Brom ebenfalls nach der Methode von Carius bestimmt.

0,7107 Grm. Substanz gaben 1,2192 Grm. AgBr, entsprechend 0,5188 Grm. oder 72,99 % Br¹⁾; die Formel C₆H₁₁Br₃ verlangt 74,30 % Br.

Das bei 0° bestimmte spec. Gew. des Tribromhexans betrug:

Gewicht des Pyknometers	17,6218 Grm.
„ „ „ mit Wasser bei 0° . . .	19,6196 „
„ „ „ „ der Substanz bei 0° . .	21,6120 „
Das spec. Gew. bei 0°	1,9972.

Bei der Einwirkung von Brom auf Dimethylpropylcarbinol entstehen folglich das tertiäre Hexylbromid, Hexylendibromid und Tribromhexan. Die Ausbeute des Hexylendibromids ist gegen 70%. Nach Analogie mit dem Amylendibromid muss das bei 82°—84° siedende Hexylendibromid aus zwei Isomeren bestehen:

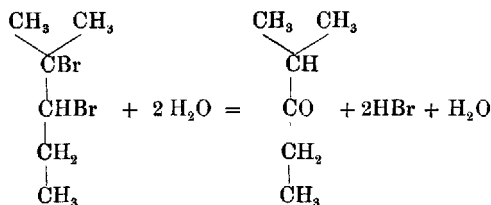


Das erste Isomere müsste den Hauptbestandtheil des Produkts ausmachen und das zweite nur in geringer Menge vorhanden sein.

Zur Feststellung der Constitution wurden 29 Grm. des Dibromids mit Bleioxyd und einem Ueberschuss von Wasser in zugeschmolzenen Röhren während 7—8 Stunden auf 140° bis 150° erhitzt, wobei eine vollständige Zersetzung stattfindet;

¹⁾ Die Analyse zeigt, dass das Tribromhexan unbedeutende Mengen Hexylendibromid enthielt.

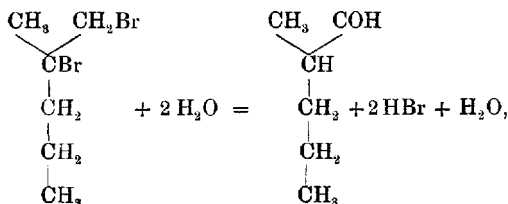
die von den Krystallen des Bleibromids abgegossene klare Flüssigkeit wurde mit Wasserdampf abdestillirt, und das Destillat mit Kaliumcarbonat übersättigt; das dabei aufschwimmende gelbliche Oel von ketonartigem Geruch wurde abgehoben, mit Chlorcalcium getrocknet und mit Thermometer destillirt. Es siedete bei 113° — 118° und gab mit einer ammoniakalischen Silberoxydlösung einen Spiegel. Zur Trennung des Ketons vom Aldehyd wurde das ganze Destillat mit frischgefälltem Silberoxyd in einem Kolben mit Rückflusskühler, durch Erwärmen im Wasserbade während 12 Stunden, oxydirt. Der Kolbeninhalt wurde mit Wasserdampf der Destillation unterworfen und das aus dem Destillat abgeschiedene Produkt erwies sich als reines Aethylisopropylketon, welches bei 113° bis $114,5^{\circ}$ siedete und aus dem Dibromid:



entstanden war. Nach Abdestilliren des Ketons wurde der Kolbeninhalt filtrirt, das Filtrat durch Abdampfen concentrirt und im luftverdünnten Raum über Schwefelsäure der Krystallisation überlassen. Das in nadelförmigen Krystallen ausgeschiedene Silbersalz wurde analysirt.

0,3413 Grm. des Salzes gaben beim Glühen 0,1655 Grm. Silber, entsprechend 48,48% Ag. Für die Formel $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{AgO}_2$ berechnet: Ag = 48,43%.

Das Hexylendibromid enthielt folglich eine kleine Menge des Isomeren:



welches mit Wasser Methylpropylacetaldehyd bildet, der seinerseits bei der Oxydation mit Silberoxyd in Methylpropylessigsäure übergeht.

Das Hexylendibromid $C_6H_{12}Br_2$ wurde in den entsprechenden Kohlenwasserstoff C_nH_{2n-2} übergeführt.

Das erste Molekül Bromwasserstoff wurde mittelst weingeistiger Kalilösung (1 Thl. KOH auf 2 Thle. Alkohol) abgespalten durch tropfenweises Zusetzen des Dibromids aus einem Hahntrichter zu der im Kolben mit Rückflusskühler befindlichen Kalilösung. Nach Beendigung der Reaction wurde der Kolbeninhalt mit Wasser verdünnt und mit Wasserdampf destillirt. Das erhaltene ungesättigte Bromür wurde mit Wasser gewaschen, mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und rectificirt. 285 Grm. $C_6H_{12}Br_2$ gaben 160 Grm. des rohen Bromürs oder gegen 84% der theoretischen Ausbeute. Die Hauptmasse (140 Grm.) siedete bei 138° — 141° und diese Temperatur muss als die Siedetemperatur des erhaltenen $C_6H_{11}Br$ angesehen werden.

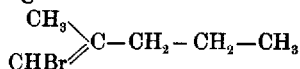
Der Bromgehalt wurde nach Carius bestimmt.

0,3992 Grm. Substanz gaben 0,4594 Grm. AgBr, entsprechend 0,1955 Grm. oder 48,97% Br. Die Formel $C_6H_{11}Br$ verlangt 49,07% Br.

Das Bromhexylen ist eine klare, angenehm riechende Flüssigkeit, welche nicht unverändert an der Luft aufbewahrt werden kann. Das spec. Gew. wurde bei 0° und $18,5^{\circ}$ bestimmt.

Gewicht des Pyknometers	17,6218 Grm.
„ „ „ mit Wasser bei 0° . . .	19,6196 „
„ „ „ „ der Substanz bei 0° . .	20,1173 „
„ „ „ „ „ „ „ „ $18,5^{\circ}$. .	20,0727 „
Das spec. Gew. bei 0°	1,2491.
„ „ „ „ $18,5^{\circ}$	1,2268.
Ausdehnungscoefficient zwischen 0° und $18,5^{\circ}$. .	0,00121.

Auf Grund der Constitution des Hexylendibromids, welches als Ausgangsmaterial diente, muss das Bromhexylen aus zwei Isomeren bestehen. Seine Hauptmenge muss die Formel $(CH_3)_2C \equiv CBr - CH_2 - CH_3$ haben, und dem zweiten, in bedeutend geringerer Menge vorhandenen Isomeren muss die Formel



zukommen.

165 Grm. des gebromten Hexylens wurden mit concentrirtem weingeistigem Alkali in zugeschmolzenen Röhren

während 12 Stunden auf 150° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhren war ein geringer Druck vorhanden. Der Röhreninhalt wurde in Eiswasser ausgegossen und mit Wasserdampf abdestillirt, das Destillat durch sorgfältiges Waschen mit Wasser vom Alkohol befreit, mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und die erhaltenen 74 Grm. des Produkts mit dem Dephlegmator von Glinsky der Destillation unterworfen. Dabei wurden folgende Resultate erhalten:

1.	71° — 77°	35 Grm.
2.	77° — 138°	7 „
3.	138° — 142°	24 „
4.	Condensationsprodukte	
		66 Grm.

Die erste Fraction hatte nach zwei Rectificationen den constanten Siedepunkt 71° — 73° (uncorr.) und betrug gegen 28 Grm. oder ungefähr 34% der theoretischen Ausbeute.

Nach ihren Eigenschaften ist die erhaltene Substanz ein Kohlenwasserstoff C_6H_{10} , ein bisher unbekanntes Hexoylen, und stellt eine ziemlich stark lichtbrechende, klare Flüssigkeit mit dem Geruch der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2} vor.

Eine nach V. Meyer im Apparat von Konowalow ausgeführte Dampfdichtebestimmung gab folgende Resultate:

Substanz	0,0497 Grm.
Temperatur des Bades	18°
Volum der verdrängten Luft	15,4 Ccm.
Die auf 0° reducirte Barometerhöhe .	755 Mm.
Gefundene Dampfdichte	2,67.
Berechnet nach der Formel C_6H_{10} .	2,83.

Eine Verbrennung mit Kupferoxyd gab:

0,1713 Grm. Substanz gaben 0,5505 Grm. CO_2 und 0,1930 Grm. H_2O .	
Gefunden	$C=87,6\%$, $H=12,4\%$.
Berechnet nach der Formel C_6H_{10}	$C=87,8\%$, $H=12,2\%$.

Das spec. Gew. des Kohlenwasserstoffs wurde bei 0° und bei $16,1^{\circ}$ bestimmt.

Gewicht des Pyknometers	17,6218.
„ „ „ mit Wasser bei 0°	19,6202.
„ „ „ „ der Substanz bei 0° . .	19,0813.
„ „ „ „ „ „ „ „ $16,1^{\circ}$.	19,0503.
Das spec. Gew. bei 0°	0,73033.
„ „ „ „ $16,1^{\circ}$	0,71482.
Ausdehnungscoefficient zwischen 0° und $16,1^{\circ}$. .	0,00096.

Mit ammoniakalischen Kupferchlorür- und Silbernitratlösungen giebt der Kohlenwasserstoff keine Niederschläge und kann folglich nur ein bisubstituirtes Acetylen oder ein Allenkohlenwasserstoff sein. Diese Frage ist in meiner Arbeit: „Ueber die Einwirkung von Bromwasserstoff auf Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n-2} “ näher behandelt worden (s. voriges Heft).

Einwirkung von Brom auf Triäthylcarbinol. Bei der Untersuchung der Einwirkung des Broms auf das Triäthylcarbinol war es von Interesse zu erfahren, wie die Ausbeute des Dibromids ausfallen wird, denn angesichts der Constitution dieses Alkohols (das tertiäre Kohlenstoffatom ist mit drei Methylengruppen verbunden) war die Bildung einer grösseren Menge Tribromheptan zu erwarten.

Das Triäthylcarbinol wurde synthetisch aus Zinkäthyl und Propionylchlorid dargestellt. Das Zinkäthyl wurde auf gewöhnliche Weise bereitet, das Propionylchlorid aus Propionsäure und Phosphortrichlorid. Das Propionylchlorid siedete vollständig bei 80° .

Zu 250 Grm. mit Eiswasser gekühltem Zinkäthyl wurden tropfenweise 93 Grm. Propionylchlorid zugesetzt. Am zwölften Tage erstarrte der Kolbeninhalt zu einer weissen, krystallinischen Masse, welche mit Wasser zersetzt und mit Wasserdampf abdestillirt wurde. Aus den erhaltenen 103 Grm. Oel wurden durch Fractionirung 75 Grm. eines bei 132° — 144° siedenden Produkts isolirt. Diese Fraction wurde längere Zeit über Aetzbaryt stehen gelassen und gab nach mehrfacher Rectification 50 Grm. des bei 139° — 142° siedenden Triäthylcarbinols. Die Ausbeute des Alkohols ist gegen 45% .

Zu 44 Grm. Triäthylcarbinol wurden 62 Grm. Brom unter denselben Bedingungen, welche oben beschrieben sind, zugesetzt; die Einwirkung des Broms auf den Alkohol begann jedoch in diesem Falle schon beim Erwärmen im Wasserbade auf 40° bis 45° . Das erhaltene Bromid betrug nach dem Trocknen mit geschmolzenem Chlorcalcium 80 Grm. und wurde der Destillation unter einem Druck von 20 Mm. unterworfen. Die Destillation begann bei 85° , dann stieg das Thermometer auf 106° und in den Grenzen von 2° ging die Hauptmenge des Produkts über, darauf fing das Thermometer an, wieder zu

steigen und bei 147°, als im Kölbchen nur etwas Harzmasse zurückblieb, wurde die Destillation beendet. Ihre Resultate sind folgende:

1.	85°—106°	15 Grm.
2.	106°—109°	44 „
3.	109°—143°	15 „
4.	143°—147°	3 „
5.	Rückstand.		

77 Grm.

Die erste Fraction, in der das tertiäre Bromür des Triäthylcarbinols vermuthet werden konnte, wurde lange Zeit mit Wasser stehen gelassen. Als keine Auflösung mehr zu bemerken war, wurde das stark sauer gewordene Wasser durch ein nasses Filter abfiltrirt und mit Kaliumcarbonat übersättigt; das dabei abgeschiedene Oel erwies sich nach seinen Eigenschaften identisch mit dem ursprünglichen Triäthylcarbinol.

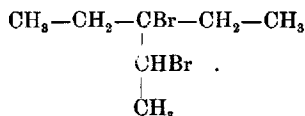
In der zweiten Fraction wurde der Bromgehalt nach der Methode von Carius bestimmt.

0,3189 Grm. Substanz gaben 0,4680 Grm. AgBr, entsprechend 0,1991 Grm. oder 62,43 % Br. Die Formel $C_7H_{14}Br_2$ verlangt 62,01 % Br.

Das Heptylendibromid ist eine klare, an der Luft unveränderliche Flüssigkeit, deren spec. Gew. bei 0° und bei 19° bestimmt wurde.

Gewicht des Pyknometers	17,6218 Grm.
„ „ „ mit Wasser bei 0°	19,9196 „
„ „ „ „ der Substanz bei 0°	20,7983 „
„ „ „ „ „ „ „ 19°	20,7526 „
Spec. Gew. bei 0°	1,5899
„ „ „ 19°	1,5671
Ausdehnungscoefficient zwischen 0° und 19°	0,0012.

Aus der Structur des Triäthylcarbinols lässt sich folgende Constitution des Heptylendibromids $C_7H_{14}Br_2$ ableiten:



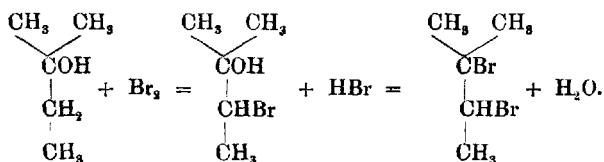
Von der Fraction 143°—147° war so wenig vorhanden, dass ich sie nicht näher untersuchen konnte, es lässt sich aber

mit grosser Wahrscheinlichkeit sagen, dass dieselbe Tribromheptan enthalten müsse.

Bei der Einwirkung von Brom auf Triäthylcarbinol wurden also ebenfalls drei Bromide erhalten: das tertiäre Bromür des Triäthylcarbinols, ein Heptylendibromid und ein Tribromheptan. Die Ausbeute des Heptylendibromids betrug gegen 55%.

Das Hauptprodukt der unmittelbaren Einwirkung von Brom auf tertiäre Alkohole sind folglich, wie aus den angeführten Versuchen zu ersehen ist, Dibromide der Formel $C_nH_{2n}Br_2$, welche nach ihrer Reinheit ein geeignetes Material zur Darstellung von Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-2} bilden. Die Ausbeute der Dibromide bei dieser Reaction ist bedeutend grösser, als bei der Einwirkung von Brom auf Aethylenkohlenwasserstoffe. Die Synthese der Kohlenwasserstoffe nach dieser Methode ist einfacher und rascher, als nach der bisher üblichen, denn es werden zwei Reactionen, die Einwirkung von Jodwasserstoff auf den tertiären Alkohol und seine darauf folgende Abspaltung, erspart, und ausserdem wird der schädliche Einfluss der in doppelter Richtung vor sich gehenden Abspaltung des Jodwasserstoffs aus tertiären Jodüren vermieden.

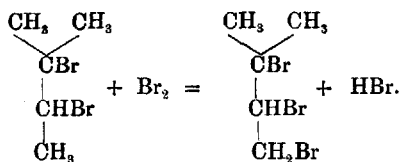
Die Reaction des Broms mit tertiären Alkoholen verläuft wahrscheinlich in mehreren einzelnen Phasen, und um die Bildung von drei verschiedenen Bromiden, der Monobromide, Dibromide und Tribromide, zu erklären, könnte man die Reaction des Broms folgendermassen auffassen: da das Brom nicht im Stande ist, den tertiären Alkohol zu oxydiren, wirkt es auf denselben metaleptisch und bildet in erster Phase ein Substitutionsprodukt mit Brom am weniger hydrogenisirten Kohlenstoffatom; die dabei sich entwickelnde Bromwasserstoffsäure wirkt sofort auf den unbeständigen bromsubstituirtten Alkohol ein und verwandelt denselben, unter Ausscheidung von Wasser, in ein Dibromid:



Die Metalepsie kann auch nicht an dem weniger hydro-
genisirten Kohlenstoffatom stattfinden¹⁾, wobei das in kleinerer

Menge auftretende isomere Dibromid: $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2\text{Br} \end{matrix} \text{CBr-CH}_2\text{-CH}_3$
entsteht.

Das Brom kann auf das entstandene Dibromid weiter ein-
wirken²⁾ und ein Tribromid bilden:



Die sich entwickelnde Bromwasserstoffsäure wirkt endlich
auf den noch unveränderten tertiären Alkohol ein und bildet
das tertiäre Bromür.

Chemisches Laboratorium der Artillerie-Akademie zu
St. Petersburg, Januar 1896.

¹⁾ Hier kann bemerkt werden, dass, je höher die Temperatur ist,
bei der die Reaction des Broms vor sich geht, desto mehr Wasserstoff in
der Methylgruppe substituiert wird, ebenso wie auch in den aromatischen
Kohlenwasserstoffen mit aliphatischer Seitenkette die Wirkung des Haloïds
bei hoher Temperatur sich auf die Seitenkette richtet, während bei nie-
driger Temperatur die Metalepsie im aromatischen Kerne stattfindet.
Deshalb leitete ich auch die Reaction von Brom auf tertiäre Alkohole
immer bei möglichst niedriger Temperatur.

²⁾ Die geringe Ausbeute des Tribromids wird ebenfalls durch die
möglichst niedrige Reactionstemperatur bedingt.
