

rührten Bromids mit überschüssiger, 10-proz. wäßriger Lauge in der Kälte.

Triphenyl-bleichlorid, $(C_6H_5)_3PbCl$, bildet sich in quantitativer Ausbeute beim kurzen Schütteln des Oxyds mit 15-proz. wäßriger Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur. Aus Alkohol kristallisiert es in schneeweißen, zu Sternen und Kreuzen vereinigten Nadeln oder zentrisch gruppierten, flachen Prismen, die sich unter günstigen Bedingungen zu zentimeterlangen Spießen auswachsen. Beim Erhitzen im Röhrchen sintert es bei 204° und schmilzt bei 206° zu einer anfangs klaren Flüssigkeit, die nach einiger Zeit trüb wird.

0.8432 g Subst.: 0.2522 g AgCl.

$C_{18}H_{15}ClPb$. Ber. Cl 7.49. Gef. Cl 7.40.

In den Löslichkeiten gleicht es dem Bromid, nur ist es durchweg etwas leichter löslich.

Triphenyl-bleisulfid, $[(C_6H_5)_3Pb]_2S$, entsteht als rein weißer, flockiger Niederschlag beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine konzentrierte, alkoholische Lösung des Chlorids. Es ist, frisch gefällt, bemerkenswert löslich in organischen Lösungsmitteln und auch in der Hitze recht beständig. Alkoholisches Schwefelammonium löst leicht, wäßriges nicht merklich.

130. Ossian Aschan: Über das Monohydrochlorid des Isoprens.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Helsingfors.]

(Eingegangen am 10. Juni 1918.)

Das Einzige, was man über die Additionsprodukte von Chlorwasserstoff an Isopren weiß, rührt von Bouchardat¹⁾ her, welcher angegeben hat, daß dieses mit konzentrierter Salzsäure ein Monohydrochlorid, C_5H_9Cl , vom Sdp. $85-91^\circ$ und der Dichte 0.868, sowie ein Dihydrochlorid, $C_5H_{10}Cl_2$, vom Sdp. $143-145^\circ$ und dem spez. Gewicht 1.065 bildet. Bei der stofflichen Wichtigkeit des Isoprens war das Studium dieser Additionsprodukte von Interesse, umsomehr als ich früher²⁾ gefunden hatte, daß das von Bouchardat angewandte, bei der trockenen Destillation von Kautschuk entstehende Isopren

¹⁾ J. 1879, 577.

²⁾ »Über die Petroleum-Pentane, sowie einige ihrer Homologen«, Öfvers. af Finska Vet.-Soc.: s. Förh. Bd. 58, A. Nr. 1, S. 64 [1915].

viel Trimethyl-äthylen enthält. Tatsächlich zeigt die von diesem Forscher angegebene Dichte des Monohydrochlorids (s. o.) eine so große Übereinstimmung mit der des Trimethyl-äthylen-Hydrochlorids ($d_{19} = 0.870$)¹⁾, daß eine Identität nicht ausgeschlossen ist. Auch Mokiewski²⁾, welcher das Trimethyl-äthylen in einem rohen Isopren nachgewiesen hat, das aus Terpentinöl nach Tilden³⁾ entsteht, ist der Ansicht, daß das angebliche Monohydrochlorid Bouchar-dats mit dem genannten Amylen-Hydrochlorid identisch sein sollte.

Das Rohmaterial:

Zu meinen Versuchen wurde ein mittels der Isopren-Lampe von Harries und Gottlob⁴⁾ aus reinem Handels-Carven dargestelltes Isopren angewandt, das 4 Jahre lang im Eisschrank bei etwa 4—8° gestanden hatte. Obwohl es bei so niedriger Temperatur und im Dunkeln aufbewahrt worden war, enthielt es nicht unbeträchtliche Mengen von Kautschuk. 654 g der Flüssigkeit ergaben nämlich bei der Dampfdestillation, neben 590 g übergelender Flüssigkeit, einen Rückstand von 36 g weißem, schwammigem Kautschuk⁵⁾. Von dem überdestillierten Kohlenwasserstoff wurden 163 g mit einer Fagerlindschen Perlenkolonne auf folgende Fraktionen verteilt:

1. bis 34°	1.5 g	0.9 ‰	$d_4^{20} =$ —
2. 34—35.5°	104.0 »	63.8 »	» = 0.6765
3. 35.5—36°	38.5 »	23.6 »	» = 0.6772
4. Rückstand ⁶⁾	15.0 »	9.2 »	» = —

Reines Isopren zeigt nach Harries $d_4^{18.5} = 0.6815$.

Darstellung des Isopren-Monohydrochlorids.

In 50 g der Fraktion 34—35.5° wurde unter Zusatz von 3 g absolutem Äther unter Kühlung mit Schnee-Kochsalz trockner Chlorwasserstoff mehrere Stunden lang eingeleitet, wobei zunächst 29 g aufgenommen wurden. Das Produkt wog nach mehrmaligem Waschen mit Wasser und Trocknen mit wenig Pottasche 73.5 g. Beim Destillieren mit einer kleinen Perlenkolonne gingen über: 1. bei 65—75° 5.1 g; 2. bei 75—85° 2.4 g; 3. bei 85—90° 5.4 g; 4. bei 90—100° 8.1 g;

¹⁾ Vergl. Wischnegradsky, A. 190, 357 [1878].

²⁾ C. 1899, I 589. ³⁾ Soc. 45, 413 [1884]. ⁴⁾ A. 383, 228 [1911].

⁵⁾ Dieser war in Alkohol unlöslich, in Äther, Benzol und Petroläther leicht löslich und hatte einen Önanthol-artigen Geruch, der wohl von Peroxyden stammte.

⁶⁾ Dieser Rückstand war leicht flüssig, etwa wie ein Terpen, und wird später untersucht.

5. bei 100—107° 4.6 g; 6. bei 107—110° (Konstanz bei 109°) 19.2 g ($d_4^{20} = 0.9340$); Rückstand 15.0 g¹⁾ (Destillation I.).

Die drei ersten Fraktionen wurden vereinigt und von neuem mit Chlorwasserstoff (3.0 g) gesättigt. Von dem gewaschenen und getrockneten Produkt (11.0 g) siedeten jetzt: 1. bei 80—87° 1.7 g; 2. bei 87—90° 1.1 g; 3. bei 90—100° 1.7 g; 4. bei 100—107° 0.5 g; 5. bei 107—110° 4.1 g (Destillation II.).

Die bei 90—100° bzw. 100—107° siedenden Fraktionen der beiden Destillationen (I. und II.) wurden paarweise vereinigt und noch zweimal ganz langsam fraktioniert. Es gingen schließlich über (Destillation III.):

1. bis 87°	2.9 g	$d_4^{20} = 0.8697$
2. bei 87—90°	2.5 »	» = 0.8702
3. • 90—100°	2.3 »	» = 0.8965
4. » 100—107°	1.2 »	» = 0.9103
5. » 107—110°	3.4 »	» = 0.9330

Als Hauptfraktion resultierte daher (aus der Fraktion 6 der Destillation I. und Fraktion 5 der Destillation II.) eine bei 107—110° siedende Verbindung, die größtenteils bei 109° übergang, in einer Menge von 22.6 g. Aus den Daten der Destillation ist außerdem ersichtlich, daß bei der Behandlung des nach Harries und Gottlob aus Carven erhaltenen Isoprens noch ein zweites, unterhalb 90° siedendes Hydrochlorid entsteht. Die Fraktionen 1 und 2 der Destillation III. sind offenbar ihrem spez. Gewicht nach identisch. Die darauf folgenden kleinen Fraktionen 3 und 4 scheinen dagegen Gemenge zu sein, wie die allmählich steigende Dichte zeigt. Die Analysen ergaben:

I. Fraktion 87—90°: 0.1694 g gaben 0.2300 g AgCl, woraus Cl = 33.59%. Berechnet für Amylen-Hydrochlorid, $C_5H_{11}Cl$: Cl = 33.33%.

II. Der bei 109° konstant siedende Anteil der Fraktion 107—110°: 0.1601 g gaben 0.2200 g AgCl, woraus Cl = 33.99%. Berechnet für Isopren-Monohydrochlorid: Cl = 33.97%.

Entgegen den Angaben von Bouchardat, besteht somit die unterhalb 90° und hauptsächlich bei 85—88° siedende Fraktion des Hydrochlorids sowohl der Dichte, wie der Analyse nach aus tertiärem Isoamylchlorid, $(CH_3)_2C(Cl).CH_2.CH_3$, dessen Siedepunkt nach Wischnegradsky (l. c.) bei 86° liegt. Um jeden Zweifel zu beheben, habe ich aus reinem Trimethyl-äthylen (Kahlbaum) das Hydrochlorid dargestellt. Es sott bei 85—88° und zeigte das spez. Gewicht 0.8709.

Hieraus ist ersichtlich, daß auch das mittels der Isopren-Lampe von Harries und Gottlob erhaltene Isopren, wie auch aus seinem

¹⁾ Diese Menge enthielt schon mehrere Gramm Dihydrochlorid.

etwas niedrigeren spez. Gewicht (s. o.) hervorgeht, etwas Trimethyl-äthylen enthält. Dies ließ sich ferner mittels der von mir früher beschriebenen Reaktion¹⁾ mit wasserfreiem Aluminiumchlorid zeigen. Schon geringe Mengen dieses Körpers rufen nämlich in Isopren, das mehr oder weniger Amylen (Trimethyl-äthylen) enthält, und zwar bereits beim kurzen Stehen bei gewöhnlicher Temperatur, unter Gasentwicklung die Bildung eines festen, hochmolekularen Kondensationsproduktes hervor, wogegen weder reines Isopren, noch reines Trimethyl-äthylen diese Reaktion zeigt. Bei einem größeren Gehalt an dem für die technische Kautschuk-Darstellung aus Isopren unvorteilhaften Amylen findet die Reaktion, die ich früher²⁾ eingehender untersucht habe, unter stürmischem Aufkochen statt. Das Kondensationsprodukt besteht aus zwei Modifikationen, die sich offenbar durch ein verschiedenes Molegewicht unterscheiden und beide in Alkohol unlöslich sind, nämlich eine hochschmelzende, in Äther unlösliche, die immer ein Paar Prozente Asche enthält, und eine ätherlösliche Modifikation, die niedrig schmilzt.

Monohydrochlorid des Isoprens, C_5H_9Cl .

Nach Obigem stellt die bei 107–110° siedende Hauptfraktion des bei der Einwirkung von trockenem Chlorwasserstoff auf Isopren entstehenden Produktes das wahre Monohydrochlorid desselben dar. Die entsprechende Bouchardatsche Verbindung ist also aus der Literatur zu streichen. Der Siedepunkt liegt, wie angegeben, bei 109°, das spez. Gewicht d_4^{20} ist 0.9335. Der Geruch erinnert stark an den des Allylchlorids, seines niedrigeren Homologen. Als ungesättigt entfärbt es alkalisches Permanganat und addiert sowohl Chlorwasserstoff wie Brom (s. u.). Beim Stehen färbt es sich nach einiger Zeit dunkel. Beim Destillieren besteht die Neigung, etwas Chlorwasserstoff abzugeben. Diese bei dem verhältnismäßig niedrigen Siedepunkt etwas auffallende Unbeständigkeit könnte auf die tertiäre Natur des Chlorids, gemäß der Formel $(CH_3)_2C(Cl).CH:CH_2$ hindeuten. Dagegen würde der auffallend hohe Siedepunkt besser auf ein primäres Chlorid, $CH_2Cl.CH(CH_3).CH:CH_2$ bzw. $CH_2:C(CH_3).CH_2.CH_2Cl$, stimmen, wenn nicht etwa eine abnorme Addition stattfindet, unter Beteiligung der Nebenvalenzen, unter Bildung von einem der Chloride $CH_2Cl.C(CH_3):CH.CH_3$ bzw. $(CH_3)_2C:CH.CH_2Cl$. Hierüber wird nach Beendigung einer darauf gerichteten Untersuchung später berichtet.

¹⁾ »Über die Petroleum-Pentane usw.«, loc. cit. S. 74 ff.

²⁾ »Neue hochmolekulare Kohlenwasserstoffe aus Isopren«, Öfvers. Finska Vet.-Soc.: s. Förh. 54, A. Nr. 2, S. 1–42 [1915].

Beim Kochen mit einer Lösung von Kaliumcarbonat wird das Chlor herausgenommen und wahrscheinlich ein Alkohol gebildet. Erhitzt man das Hydrochlorid in Eisessiglösung mit Kaliumacetat im Rohr, so wird größtenteils Isopren zurückgebildet.

Zur Addition von Chlorwasserstoff an das Monohydrochlorid wurden 9 g desselben mit etwas konzentrierter Salzsäure versetzt und Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Beim Destillieren des vorgereinigten öligen Produktes im Vakuum gingen 94% desselben unter 12 mm bei 52–53° über. Bei gewöhnlichem Druck lag der Siedepunkt des Körpers bei 145–146° ohne Zersetzung. Dichte $d_4^{20} = 1.0654$.

0.1782 g Sbst.: 0.3668 g AgCl.

$C_5H_{10}Cl_2$. Ber. Cl 50.35. Gef. Cl 50.55.

Das Additionsprodukt stellt demnach das eingangs erwähnte, schon von Bouchardat erhaltene Dichlor-isopentan dar, dessen Siedepunkt von ihm bei 143–145° und dessen spez. Gewicht zu $d_{16} = 1.065$ gefunden worden war.

Zur Addition von Brom wurden 4 g des Monohydrochlorids in 10 g Chloroform gelöst und unter Kühlung mittels Eis-Kochsalz mit einer Lösung von Brom im selben Solvens gesättigt. Es wurden 6.14 g Brom verbraucht (Theorie 6.12 g). Nach Entfernen des Lösungsmittels aus der über Nacht gestandenen Lösung im Luftstrome und Stehen des erwärmten Produktes im Vakuum wurde ein etwas gelbliches, dickliches Öl erhalten. Es wurde wegen seiner Zersetzlichkeit beim Destillieren im Vakuum direkt analysiert.

0.1244 g Sbst.: 0.2412 g AgCl + 2 AgBr, entsprechend 0.0666 g AgCl und 0.1746 g AgBr.

$C_5H_9ClBr_2$. Ber. Cl 13.42, Br 60.49.

Gef. • 13.27, » 59.74.

Bei den obigen Versuchen habe ich die Kondensation zu einer dem Kautschuk vollständig ähnlichen Substanz niemals beobachtet, wie sie nach Bouchardat¹⁾ bei der Einwirkung von Salzsäure auf Isopren stattfinden soll. Dieselbe Erfahrung hat wohl ein jeder unter den Fachgenossen gemacht, die sich in den letzten Jahren mit dem Problem der Kautschuk-Darstellung aus Isopren beschäftigt haben. Es wäre angebracht, auch diese falsche Angabe neumehr aus der Literatur zu streichen.

¹⁾ l. c.