

schiedene Röhren explodirten jedoch hierbei. In den Röhren, die ausgehalten hatten, hatte sich ein wenig Kohle abgesetzt; sie zeigten beim Oeffnen starken Druck. Das entweichende Gas brannte mit lichtgebender Flamme und wurde durch Brom absorbirt. Es war also Aethylen. Aus dem Wasserbade wurde unverändertes Bromäthyl abdestillirt. Die zurückgebliebene Flüssigkeit reagirte stark sauer. Sie wurde mit Wasser gewaschen und die wässrige Lösung mit Baryumcarbonat neutralisirt. Ein Theil der Lösung des Baryumsalzes wurde mit Silbernitrat versetzt, wodurch eine leichte Fällung erfolgte; durch Kochen schied sich reichlich Bromsilber ab. Ein anderer Theil der Lösung des Baryumsalzes, die vollständig neutral reagirte, röthete nach dem Kochen blaues Lakmuspapier. Hieraus folgt, dass sich freie Bromessigsäure gebildet hatte. Die durch das Waschen mit Wasser von freier Bromessigsäure befreite Flüssigkeit zeigte nach dem Trocknen mit Calciumchlorid den constanten Siedepunkt 159°. Es war unveränderter Bromessigsäureäthylester.

Auch Röhren mit Bromäthyl allein wurden auf 280° erhitzt. Sie explodirten noch häufiger wie die vorigen. Diejenigen, welche die Temperatur ertragen hatten, waren ein wenig geschwärzt. Beim Oeffnen entwich unter schwachem Druck etwas Bromwasserstoffsäure. Der Inhalt erwies sich übrigens als unverändertes Bromäthyl.

Die Voraussetzung, dass Bromäthyl sich beim Erhitzen in Aethylen und Bromwasserstoff dissociire, hatte sich also bestätigt und ist es so auch äusserst wahrscheinlich geworden, dass das Entstehen des Aethylenjodids beim Erhitzen von Aethyljodid allein sowohl, als wie beim Erhitzen mit Jodessigsäureäthylester in obiger Weise erklärt werden muss.

Breda, Laborat. d. Königl. Milit. Akad., den 6. März 1881.

117. L. Aronstein: Ueber die Umsetzung von normalem Propylbromid in Isopropylbromid durch Erhitzen.

(Eingegangen am 8. März; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die im Vorstehenden mitgetheilten Versuche leiteten zu einer Folgerung, die mit der Bestätigung meiner Auffassung des Mechanismus der mitgetheilten Reaktionen zur Kenntniss einer interessanten Thatsache führen musste. Wenn nämlich bei Temperaturen von 280° Bromäthyl theilweise in Aethylen und Bromwasserstoff dissociirt wurde, war es mehr wie wahrscheinlich, dass das normale Propylbromid sich in gleicher Weise verhalte. Durch die Wiedervereinigung des Propylens mit Bromwasserstoff konnte nun aber nicht wieder normales Propylbromid, sondern musste Isopropylbromid entstehen. Und war

die Voraussetzung der Dissociationstheorie richtig, dass die Anzahl der bei einer bestimmten Temperatur dissociirten Moleküle constant bleibt, die Moleküle selbst aber, die an der Dissociation theilnehmen, wechseln, so musste, wenn nur die Anfangstemperatur der Dissociation erreicht war, das Propylbromid aber eine genügende Zeit dieser Temperatur ausgesetzt wurde, alles in Isopropylbromid umgesetzt werden.

26 g Propylbromid, das aus von Kahlbaum bezogenem normalen Propylalkohol bereitet wurde, und den constanten Siedepunkt $71-71.5^{\circ}$ zeigte, wurden in 2 Röhren eingeschlossen und erst 7 Stunden lang auf 250° erhitzt. Eine Röhre wurde geöffnet. Druck war nicht vorhanden. Der Inhalt siedete mit Ausnahme einiger Tropfen, die unter 70° übergingen, constant bei $71-71.5^{\circ}$. Er wurde auf's Neue eingeschlossen und nun mit der andern Röhre zusammen 10 Stunden lang auf 280° erhitzt. Alsdann wurde wieder eine Röhre geöffnet. Es zeigte sich schwacher Druck und es entwich ein wenig Bromwasserstoff. Beim Destilliren der Flüssigkeit ging $\frac{3}{4}$ zwischen 60° und 70° über, das Uebrige zeigte den Siedepunkt des normalen Propylbromids. Die zweite nicht geöffnete Röhre wurde noch weitere 10 Stunden auf der Temperatur von 280° gehalten. Ihr Inhalt, der etwas Bromwasserstoff enthielt, ging vollständig zwischen 60° und 70° über. Das Destillat beider Röhren wurde vereinigt und nach dem Waschen mit Wasser und dem Trocknen mit Chlorcalcium wiederholt fraktionirt. So wurden ungefähr 11 g zwischen 60° und 63° siedend erhalten.

Ein Theil dieses schon durch seinen Siedepunkt als Isopropylbromid erkannten Produkts wurde in ätherischer Lösung mit benzoësaurem Silber behandelt. Die Lösung des Benzoësäureesters wurde auf dem Wasserbade vom Aether befreit. Es war eine ölige Flüssigkeit, die bei der Destillation sich vollständig in freie Benzoësäure und ein mit leuchtender Flamme brennbares Gas zersetzte. Diese Reaction ist nach Linnemann charakteristisch für den Benzoësäureisopropylester.

Ein anderer Theil des zwischen 60° und 63° Uebergangenen wurde mit der 30fachen Menge Wasser so lange im zugeschmolzenen Rohre auf 100° erhitzt, bis sich Alles gelöst hatte. Hieraus wurde durch Kaliumcarbonat eine Flüssigkeit abgeschieden, die den Siedepunkt des wässrigen Isopropylalkohols $81-84^{\circ}$ zeigte.

Der so erhaltene Alkohol wurde mit Chromsäuregemisch oxydirt. Das Oxydationsprodukt zeigte den Geruch des Acetons. Dieses wurde aus dem Wasserbade abdestillirt, und durch die Darstellung seiner Verbindung mit saurem schwefligsauren Natron genügend charakterisirt. Weder Propionsäurealdehyd noch Propionsäure waren entstanden.

Es ist also keinem Zweifel unterworfen, dass das normale Propylbromid bei seinem Erhitzen auf 280° in Isopropylbromid übergeht. Ob es gelingen wird, durch eine längere Versuchsdauer die Isomerisation bei dieser Temperatur vollständig zu machen, wie es meiner Ansicht nach die Dissociationstheorie verlangt, müssen weitere Untersuchungen lehren. Ich zweifle indessen hieran nicht, da sich schon ein beträchtlicher Unterschied in der Menge des gebildeten Isopropylbromids zeigte, je nachdem das normale Propylbromid 10 oder 20 Stunden der Erhitzung ausgesetzt wurde. Höhere Temperaturen z. B. 300° zu gebrauchen, ist nicht rathsam, da mir wenigstens alle Röhren, die dieser Temperatur ausgesetzt wurden, explodirten.

Nach dem erhaltenen Resultat halte ich es nicht für unmöglich, dass beim Uebergang des cuminsauren Kalks in Cumol eine Veränderung der normalen Propylgruppe, die darin aus bekannten Gründen angenommen werden kann, in Isopropyl stattfindet und wünsche ich diese Ansicht zu prüfen, vom Cumol aus Cuminsäure ausgehend, eine sicher Isopropyl enthaltende Cuminsäure darzustellen, die dann auf ihre Identität oder Verschiedenheit mit der gewöhnlichen Cuminsäure untersucht werden kann. Ebenso möchte ich mir die Ausdehnung der Reaktion auf andere primäre Bromide sowie auf andere Abkömmlinge der primären Alkohole vorbehalten.

Breda, Labor. d. Königl. Milit.-Akademie, den 6. März 1881.

118. Oskar Widman: Ueber Cuminoin.

(Eingegangen am 10. März; verlesen in der Sitzung von Herrn A. Pinner.)

Heute lese ich im mir eben zugekommenen Hefte (No. 3, S. 323) dieser Berichte eine Mittheilung von Böslers „über Cuminoin“, welche mich zu folgenden Bemerkungen veranlasst. Beschäftigt mit einer anderen Arbeit über das Cuminol habe ich auch das Cuminoin und einige Derivate desselben in meine Untersuchung eingezogen. Nachdem die genannte Mittheilung erschienen ist, kann ich mich nun darauf beschränken nur ein Paar Thatfachen mitzutheilen, worin meine Beobachtungen von denjenigen des Herrn Böslers etwas differiren, und bestätige übrigens seine Angaben über die Verbindungen, welche auch ich untersucht habe.

Das Cuminoin habe ich im Wesentlichen auf dieselbe Weise wie Herr Böslers dargestellt; ich wendete nur eine grössere Alkoholmenge bei dem Kochen mit Cyankalium an, was jedoch wahrscheinlich nicht vortheilhaft war, da ich nie eine so grosse Ausbeute (40—45 pCt.), wie die von Herrn Böslers angegebene, erhielt. Das Produkt reinigte ich so, dass ich die erstarrte Masse auf einem