

aufeinander einwirken, oder unverändert neben einander bestehen können. Für letzteren Fall lassen sich ebenfalls Beispiele anführen, wie Mischungen von Kaliummono- und dichromat, von Kaliumpermanganat und Kaliumdichromat u. s. w. Die resultirenden Spektren sind hier immer genau gleich der Summe der Einzelspektren.

Praktische Anwendungen der besprochenen Untersuchungsmethode, sowie Verwerthung derselben für die Theorie hoffe ich in einiger Zeit mittheilen zu können.

245. Carl Hell und Fr. Urech: Eine einfache Diagnose tertiärer Alkohole.

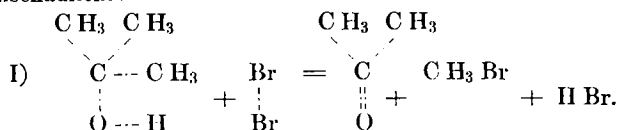
(Eingegangen am 22. Mai; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wie wir in dem 7. Hefte dieser Berichte mitgetheilt haben, wird der Schwefelkohlenstoff durch Brom bei Gegenwart von Wasser oder von organischen Carbonsäuren unter reichlicher Schwefelsäurebildung oxydirt, während sich bei Kohlenwasserstoffen, Aether, Aldehyd, Aceton, sowie bei primären und secundären Alkoholen eine derartige Reaktion nicht nachweisen lässt, natürlich vorausgesetzt, dass während der Einwirkung jede Spur von Wasser ausgeschlossen wird.

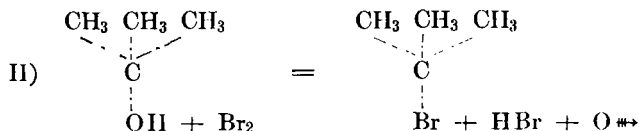
Wir haben dieses verschiedenartige Verhalten dadurch erklärt, dass wir annahmen, Brom wirke auf eine Carboxylgruppe unter Wasserstoffentziehung und unter Bildung eines Säurebromids oder -Anhydrids ein, und setze dadurch ein Sauerstoffatom in Freiheit, das dann zur Oxydation des Schwefelkohlenstoffs verwendet werde, während bei den primären und secundären Alkoholen durch eine solche Wasserstoffentziehung ein Aldehyd beziehungsweise ein Keton sich bilde, d. h. Substanzen, aus denen durch Brom kein Sauerstoffatom zu anderweitiger Oxydation abgeschieden werden könne.

Es war nun interessant, diese Reaktion auch bei tertiären Alkoholen zu verfolgen. Hier liessen sich zwei mögliche Fälle voraussehen:

Entweder wirkte Brom auf dieselben in der Weise ein, dass es, auch wieder abgesehen von der für diese Reaktion nicht in Betracht kommenden Substitution des Wasserstoffs der Alkoholradikale, neben dem Hydroxylwasserstoff noch eines der tertiär gebundenen Alkoholradikale unter Bildung von Bromwasserstoff und Alkylbromür entzog, und dadurch ein Keton entstehen liess, wie dies folgende Gleichung veranschaulicht:



Oder es fand, da die Abspaltung eines mit Kohlenstoff verbundenen Alkoholradikals durch Brom wohl nicht so leicht eintreten dürfte, die Einwirkung in einem der nächststehenden Gleichung entsprechenden Sinne statt:



Wirkte das Brom in der der Gleichung (I) entsprechenden Weise ein, so war ebensowenig wie bei den secundären Alkoholen eine Oxydation des Schwefelkohlenstoffs, beziehungsweise eine Bildung von Schwefelsäure anzunehmen.

Trat aber bei der Einwirkung des Broms der durch die Gleichung (II) ausgedrückte Fall ein, und dies war nach den bisherigen Erfahrungen über die festere Bindung der mit Kohlenstoff verbundenen Alkoholradikale der wahrscheinlichere, so mussten sich die tertiären Alkohole dem Gemenge von Schwefelkohlenstoff und Brom gegenüber wie die Carbonsäuren verhalten. Es musste das Auftreten von Schwefelsäure nachzuweisen sein.

Unsere Versuche, welche wir bis jetzt mit zwei uns zu Gebote stehenden tertiären Alkoholen, dem Trimethyl- und Dimethyläthylcarbinol anstellen konnten, haben gezeigt, dass wenigstens zum grossen Theil die Reaction in dem der Gleichung (II) entsprechenden Sinne verläuft, und dass mit diesen tertiären Alkoholen zum Unterschied von den primären und secundären eine reichliche Bildung von Schwefelsäure eintritt, wenn man das Gemisch des entwässerten Alkohols mit trockenem Brom und Schwefelkohlenstoff einige Stunden in einem gut verschlossenen Gefässe sich selbst überlässt.

Als wir der Reihe nach absoluten Aethylalkohol, Propyl- und Pseudopropylalkohol, Isobutyl-, Gährungsamyl-, Octylalkohol und die beiden eben genannten tertiären Alkohole in der angedeuteten Weise behandelten, und nach mehrstündigem Stehen in Wasser gossen, um nach sofortigem Durchschütteln die wässrige Lösung auf Schwefelsäure zu prüfen, wurde nur bei den beiden tertiären Alkoholen ein reichlicher Niederschlag von schwefelsaurem Baryt wahrgenommen, bei den übrigen sechs Alkoholen trat dagegen gar keine oder nur eine ganz schwache Trübung ein, welche wohl auf einen geringen Wassergehalt des angewandten Alkohols zurückzuführen sein dürfte.

Wir glauben daher in diesem verschiedenen Verhalten der Alkohole zu einer Mischung von Brom und Schwefelkohlenstoff ein einfaches Mittel aufgefunden zu haben, um die tertiären Alkohole als solche zu charakterisiren, und sie von den primären und secundären zu unterscheiden.

Stuttgart, Chem. Laborat. d. techn. Hochschule, Mai 1882.