

Isophenylelessigsäuremonohydrobromid, $C_7H_8Br \cdot CO_2H$.

Wird Isophenylelessigsäure in etwa 4 Theilen bei 0° gesättigtem Bromwasserstoff-Eisessig gelöst, so scheiden sich nach einigen Tagen harte Krusten des Monohydrobromids aus. Aus einem Gemenge von Aether und Ligroin umkrystallisirt, schmilzt der Körper unter Gasentwicklung bei 127°; seine Lösung in überschüssiger Soda entfärbt Permanganat augenblicklich.

Brombestimmung: Ber. für $C_7H_8BrO_2$.

Procente: Br 36.86.

Gef. » » 36.68, 36.64.

Isophenylelessigsäuredihydrobromid, $C_7H_9Br_2 \cdot CO_2H$.

Trägt man Isophenylelessigsäure in 8 Theile gesättigten Bromwasserstoff-Eisessig ein, oder löst man das Monohydrobromid nochmals in Bromwasserstoff-Eisessig, so scheidet sich nach einigen Tagen ein neues Product aus, das aus Aether umkrystallisirt, bei 164° meist unter geringer Gasentwicklung schmilzt. Dieses Dihydrobromid ist gegen Permanganat unbeständig, verändert sich an der Luft nicht, wird aber schon durch kochendes Wasser in ein Harz verwandelt.

Analyse: Ber. für $C_7H_9Br_2O_2$.

Procente: C 32.22, H 3.36, Br 53.69.

Gef. » » 32.47, 32.26, » 3.40, 3.59, » 53.44, 53.70.

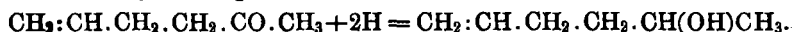
Meinen Privatassistenten, Hrn. Dr. Wilh. Kurtz aus Dortmund, als dessen Nachfolger Hr. Wilh. Braren aus Altona eintrat, danke ich für ihre vorzügliche Unterstützung.

116. Max Schramm: Ueber die Einwirkung von Bromwasserstoff auf Butallylmethylcarbinol.

[Aus dem I. chem. Univ.-Laborat. Leipzig, Dissertation 1889; mitgetheilt von Johannes Wislicenus.]

(Eingegangen am 19. März.)

Das im Laboratorium von J. Wislicenus durch Zeidler¹⁾ zuerst dargestellte Allylaceton hatte bald darauf J. K. Crow²⁾ durch energische Einwirkung von nascirendem Wasserstoff in Butallylmethylcarbinol, eine bei 138—139° siedende, in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit umgewandelt:



Sättigt man diese unter guter Kühlung mit Bromwasserstoffgas, so erhält man nach mehrtägigem Stehen ein gelblichroth gefärbtes

¹⁾ Ann. d. Chem. 187, 35.

²⁾ Ann. d. Chem. 201, 42.

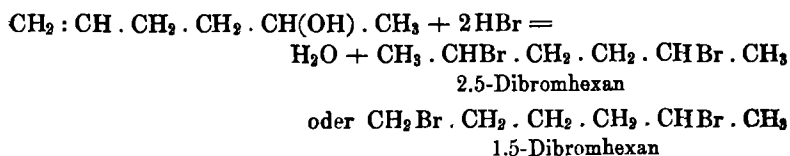
Liquidum, welches nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen bei der Rectification zwischen 130° und 211° siedet, grösstentheils aber zwischen 205 — 210° übergeht. Dieses Product ist aus 1 Mol. des Carbinols und 2 Mol. Bromwasserstoff entstanden. Aus den tiefer siedenden Antheilen einen einheitlichen Körper herauszufractioniren gelang nicht.

Die Einwirkung des Bromwasserstoffs vollendet sich, wenn man die bei 0° gesättigte Absorption in verschlossenen Gefässen vier Stunden lang auf 70° erhitzt. Nach dem Erkalten findet man die Flüssigkeit in zwei Schichten getrennt, von denen die untere gesättigte, wässrige Bromwasserstoffsäure, die obere ein gefärbtes zähes Oel ist, das nach dem Waschen und Trocknen weitaus der Hauptmenge nach zwischen 205° und 211° und nur zu geringem Antheile bei höherer Temperatur überdestillirt und dessen Siedepunkt sich bei wiederholter Rectification nicht mehr ändert. Man erhält so ein farbloses, orangeartig riechendes Oel, dessen Zusammensetzung der Formel $C_6H_{12}Br_2$ entspricht:

Analyse: Ber. Procente: C 29.51, H 4.92, Br 65.57.

Gef. » » 29.72, » 4.73, » 65.75, 65.61.

Für dieses Hexandibromür sind nach seiner Entstehung zwei Formeln möglich



wobei zweifellos das doppelt secundäre weitaus überwiegen wird, da sein Siedepunkt mit dem des mittlerweile von Demjanow¹⁾ für das reine 2.5-Dibromhexan angegebenen (210°) übereinstimmt, derjenige der zweiten Verbindung als eines primär-secundären Dibromürs aber sicherlich höher ist. Auch dieses, aus δ -Hexylenglycol von Perkin²⁾ dargestellt, ist bekannt, nicht aber sein Siedepunkt bei gewöhnlicher Temperatur, sondern nur derjenige unter einem Druck von 100 mm. (153 — 154°). Absolut einheitlich war jedoch das untersuchte Präparat nicht, da damals die Beobachtung des Erstarrens bei gewöhnlicher Temperatur (Demjanow giebt den Schmelzpunkt zu 38 — 39° an) nicht gemacht wurde.

Concentrirte alkoholische Kalilösung greift dieses Dibromhexan leicht an. Nach einstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade ist alles Brom als Bromkalium abgeschieden. Wasserzusatz bis zur Lösung

¹⁾ Beilstein's Handbuch, 3. Aufl. Bd. 1, 178.

²⁾ Journ. chem. Soc. 51, 722 und 53, 205.

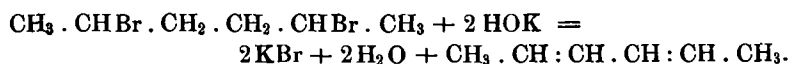
des Letzteren scheidet ein leichtes, dem Diallyl ähnlich riechendes, bromfreies Oel ab, das durch Waschen mit Wasser, Trocknen mittels Chlorcalcium und Destillation, nicht frei von Aethylalkohol zu bekommen ist. Derselbe kann ihm nur durch wiederholte Behandlung mit Natrium, bis das Metall keinen Wasserstoff mehr entwickelt, völlig entzogen werden. Dann siedet das farblose, leicht bewegliche Liquidum zwischen 87° und 89° .

Analyse: Ber. für C_6H_{10} .

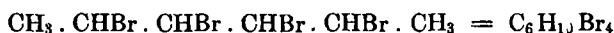
Procente: C 87.80, H 12.20,

Gef. » » 87.37, 87.55, » 12.21, 12.24.

Hier liegt ohne Zweifel das $\Delta_2 \Delta_4$ -Hexin oder 2,4-Hexadien vor, welches Griner¹⁾ in zwei verschiedenen Modificationen $77-82^{\circ}$ und $82-83^{\circ}$ aus Diallyldihydrojodür mit absolut alkoholischem Kali erhalten zu haben meint. Das von mir gewonnene Präparat ist sicherlich weit einheitlicher.



Beim Eintröpfeln von Brom in eine Chloroformlösung des Kohlenwasserstoffs werden fast genau 2 Mol. Brom sofort unter Entfärbung gebunden. Es wurde ein geringer Ueberschuss des Halogens zugegeben, nach einigen Stunden Stehens im trocknen Luftstrome der Ueberschuss mit dem Lösungsmittel abgedunstet, und der zurückbleibende bräunliche Rückstand aus Aether und Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so feine weisse Nadelchen des schwach campherartig riechenden 2.3.4.5-Tetrabromhexans, deren Schmelzpunkt bei $180.5-181^{\circ}$ lag und die den nach der Formel



berechneten Bromgehalt besaßen.

Analyse: Ber. Procente Br 79.60.

Gef. » » 79.49.

Isomere Verbindungen, wie sie Griner aus seinem unzweifelhaft weniger reinen Präparate als Körper vom Schmp. $95-97^{\circ}$ und $64-65^{\circ}$ erhalten hat, sind nicht beobachtet worden.

¹⁾ Beilstein's Handbuch, 3 Anfl. Bd. 1, 134.