

351. Wl. Ipatiew und Ogonowsky: Ueber die Anlagerung von Haloïdwasserstoffen an Aethylenkohlenwasserstoffe in essigsaurer Lösung.

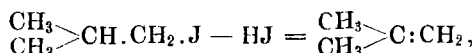
[Erste Mittheilung.]

(Eingegangen am 27. Mai 1903.)

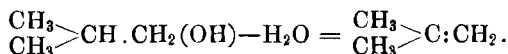
Die Anlagerung von Haloïdwasserstoffen in gasförmigem Zustande oder in Wasserlösung an Aethylenkohlenwasserstoffe erfolgt bekanntlich nach dem Princip von Markownikow, d. h. das Haloïd vereinigt sich mit dem wasserstoffärmeren Kohlenstoffatom.

Bei der Anlagerung von Bromwasserstoff an Aethylenkohlenwasserstoffe in essigsaurer Lösung zeigte es sich jedoch, dass die Flüssigkeit — die Essigsäure — die Art der Anlagerung der Elemente des Bromwasserstoffs beeinflusst, und es bilden sich in Folge dessen anomale Producte. Es folgt hieraus, dass die Essigsäure hier keineswegs lediglich als indifferentes Auflösungsmittel fungirt; doch ist es nach den bisher angestellten Versuchen noch nicht möglich gewesen, ihre specielle Bedeutung bei der erwähnten Reaction festzustellen.

Nachstehend folgen unsere Versuche über Bromwasserstoffanlagerung in essigsaurer Lösung (40 pCt. Bromwasserstoff in Eisessig) an Isobutylen, welches auf zweierlei Art erhalten wurde: einmal nach der Methode von A. Butlerow durch Zersetzen des primären Isobutylenjodids mittels alkoholischer Kalilauge:



und zweitens durch Contactzersetzung von Isobutylalkohol (nach der Methode von W. Ipatiew) unter dem Einfluss von Aluminiumoxyd:

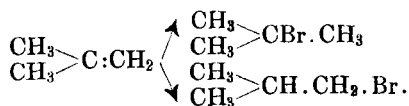


Das auf die erste Art erhaltene Isobutylen erwies sich als chemisch rein und wurde direct durch eine abgekühlte, essigsaurer Bromwasserstofflösung geleitet. Das entstandene Bromid wurde mittels Wasser abgeschieden, gewaschen und getrocknet. Es hatte einen Siedepunkt von 72—83°.

Zur Aufklärung der Constitution des Bromids wurden 210 g desselben in einem Kolben mit Rückflusskühler 2 Stunden mit Wasser erwärmt. Es wurden 13 g Bromid erhalten, welches sich nach mehrmaligem, 2-stündigem Erwärmen mit Wasser in demselben nicht mehr auflöste. Es siedete bei 87—95°. Die Ausbeute entsprach 6—7 pCt. der

Menge des aus dem Isobutylen erhaltenen Bromids. Es enthielt 53.85 pCt. Brom¹⁾, während die Formel C_4H_9Br 58.39 pCt. Brom erfordert.

Als aber dasselbe Isobutylen durch eine bei 0° gesättigte wässrige Lösung von Bromwasserstoff geleitet wurde, erhielt man ein Bromid, das bei 72—74° siedete und sich bei 30—40 Minuten langem Erwärmen vollkommen in Wasser auflöste. Dieser Versuch weist darauf hin, dass das Isobutylen vollkommen rein war, und dass sich bei der Bromwasserstoffanlagerung nur tertiäres Butylbromid bildet. Bei der Anlagerung von Bromwasserstoff an Isobutylen in essigsaurer Lösung bildet sich dagegen neben dem Hauptproduct, dem tertiären Butylbromid, noch ein Bromid mit einem Sdp. von 87—95°, dem man die Constitution des primären Isobutylbromids zuzuschreiben hat.



Das Letztere ist ein anomales Product der Reaction, weil sich bei seiner Bildung das Bromatom an das wasserstoffreichere Kohlenstoffatom angelagert hat.

Um uns davon zu überzeugen, dass das Bromid mit dem Sdp. 87—95° primäres Isobutylbromid ist, haben wir sein Verhalten gegen alkoholische Kalilauge studirt

Beim Erwärmen dieses Bromids mit starker alkoholischer Kalilauge in einem Kolben mit Rückflusskühler entwickelte sich ein Gas, welches sich als Isobutylen erwies, weil es, bei Gegenwart von starker Salzsäure durch Amylnitrit geleitet, das für Isobutylen charakteristische Nitroschlorid vom Schmp. 96—98° ergab. Das andere Product der Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf das Bromid war primärer Aethylisobutyläther mit dem Sdp. 78—82°. Derselbe muss als Grenzverbindung bezeichnet werden, weil er eine schwache Kaliumpermanganat-Lösung nicht entfärbte.

Ganz dieselben Versuche wurden mit dem Isobutylen vorgenommen, welches durch Contactzersetzung von Isobutylalkohol bei Gegenwart von Aluminiumoxyd gewonnen war. Beim Durchleiten eines solchen pyrogenetischen Isobutylens durch eine bei 0° gesättigte wässrige Lösung von Bromwasserstoff erhielten wir nur tertiäres Butylbromid mit einem Siedepunkt von 72—74°, welches sich beim Erwärmen mit Wasser vollkommen auflöste.

¹⁾ Der zu geringe Bromgehalt und der recht unscharfe Siedepunkt finden ihre Erklärung darin, dass das Bromid immer aufgelöste Kohlenwasserstoffe, sowie tertiären Alkohol enthält.

Wenn man aber dasselbe Isobutylen durch eine essigsäure Bromwasserstofflösung leitet, so erhält man, neben tertiärem Butylbromid, auch primäres Isobutylbromid.

Es wurden so aus 140 g Bromid (Sdp. 72—99°) nach 3-maligem Erwärmen mit Wasser 23 g Bromid erhalten, welches in Wasser unlöslich war und bei 91—95° siedete.

C_4H_9Br . Ber. Br 58.39. Gef. Br 58.09.

Das in Wasser unlösliche Bromid (Sdp. 91—95°) ergab beim Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge ein Gas, welches sich als Isobutylen erwies, sowie Aethylisobutyläther. Demnach ist das Bromid mit dem Sdp. 91—95° primäres Isobutylbromid.

Unsere noch jetzt fortdauernden Versuche über Anlagerung von Bromwasserstoff an andere Aethylenkohlenwasserstoffe in essigsaurer Lösung weisen darauf hin, dass diese Reaction in verschiedenen Richtungen erfolgen kann, und die Bildung von anomalen Producten zur Folge hat.

352. Wl. Ipatiew: Pyrogenetische Contactreactionen organischer Verbindungen.

[Vierte Mittheilung; aus dem chemischen Laboratorium der Michailow'schen Artillerie-Akademie.]

(Eingegangen am 27. Mai 1903.)

Eine neue Darstellungsweise von Aethylenkohlenwasserstoffen.

In den vorhergehenden Abhandlungen¹⁾ über den gleichen Gegenstand habe ich nachgewiesen, dass Alkoholdämpfe, bei 500—600° durch ein Glasrohr geleitet, in welchem sich Bruchstücke eines Graphittiegels befinden, sich fast ausschliesslich in Aethylenkohlenwasserstoffe und Wasser zersetzen:



wobei die Graphitmasse anscheinend unverändert bleibt und für weitere Versuche verwendet werden kann.

Behufs Feststellung, welcher Bestandtheil der Graphitmasse als Contactagens die Aethylen-Zersetzung der Alkohole bewirkt, wurde das Verhalten verschiedenartiger Alkoholdämpfe zu Graphit, Kieselerde und Thonerde erforscht.

¹⁾ Diese Berichte 35, 1047 [1902].