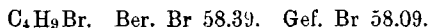


Wenn man aber dasselbe Isobutylen durch eine essigsäure Bromwasserstofflösung leitet, so erhält man, neben tertiärem Butylbromid, auch primäres Isobutylbromid.

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.



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].

Ein Durchleiten der Aethylalkohol-Dämpfe durch ein mit Graphitpulver gefülltes, auf 600° erhitztes Rohr ergibt nur eine geringfügige Zersetzung des Alkohols. Desgleichen wurde durch verschiedene Versuche festgestellt, dass Kieselsäureanhydrid kein Contactagens für Alkohole ist.

So wurden z. B. (Versuch No. 47) 150 g Aethylalkohol bei 600—650° im Laufe einer Stunde durch ein Glasrohr mit Kieselsäureanhydrid geleitet: es wurden hierbei nur eine geringe Quantität Aethylaldehyd (ungefähr 0.5 g) und etwas Gas erhalten; 140 g Alkohol blieben unzersetzt.

Leitet man aber Weingeist und andere Alkohole durch ein Glasrohr mit reinem Aluminiumoxyd, so erfolgt eine starke Zersetzung der Alkohole in Wasser und Aethylenkohlenwasserstoffe; regulirt man die Temperatur und die Durchgangsgeschwindigkeit der Alkoholdämpfe, so kann ein hoher Zersetzungsgrad der Alkohole erreicht und die Bildung grosser Mengen von Aethylenkohlenwasserstoffen erzielt werden. Gegenwärtig gebrauche ich für pyrogenetische Contactreactionen organischer Verbindungen einen besonderen, von mir construirten Gas-Ofen, der eigentlich ein Luftbad darstellt, welches eine Erhitzung von 200—700° zulässt; besonders eingerichtete Wände und Asbestfutterale gestatten es, die Temperatur nahezu constant auf der gleichen Höhe zu halten, sodass der Temperaturwechsel während mehrerer Stunden nur ca. 5° beträgt.

Bis 550° kann die Temperatur in diesem Ofen vermittelt eines Quecksilberthermometers gemessen werden; für höhere Temperaturen dient das Pyrometer von Le Châtelier, welches mit Draht an das in dem Ofen angebrachte Rohr gebunden wird. Ein solcher Ofen erwärmt das Rohr gleichmässig von allen Seiten, was mit den gewöhnlichen Gasöfen für die organische Analyse selbstverständlich nicht erreicht werden kann.

Durch frühere Versuche habe ich bewiesen, dass eine Zersetzung von Aethylalkohol im Kupferrohre nur bei hoher Temperatur stattfindet, welch' Letztere beinahe derjenigen, die eine Zersetzung in einem Glasrohr hervorruft, gleichkommt. Das metallische Kupfer ist demnach kein Contactagens für Alkohole. Die meisten Alkoholzersetzungsversuche unter dem Einfluss von Aluminiumoxyd wurden daher in einem Kupferrohr vorgenommen, dessen beide Enden mit den übrigen Theilen des Apparates mit Hilfe von Korkstopfen verbunden waren. Damit letztere nicht verkohlen, wurden die Enden des Kupferrohres mit Wasser abgekühlt, welches durch ein spiralförmiges Bleiröhrchen lief.

Ein solches Kupferrohr ersetzt vollkommen ein Glasrohr, welches nur für eine geringe Anzahl von Versuchen dienen kann.

Zersetzung des Aethylalkohols.

Einige Zersetzungsversuche von Aethylalkohol in Glas- und Platin-Röhren sind bereits früher mitgetheilt worden. Nachstehend werden wir noch einige Versuche beschreiben, die mit grösserer Sorgfalt und bei genau ausgemessener Temperatur, zwecks Feststellung der verschiedenen Factoren, welche diese Zersetzung bewirken, vorgenommen wurden. Es ist hierbei zu bemerken, dass Sabatier und Sanderens¹⁾ nicht ganz im Recht sind, wenn sie in ihrer vor kurzem erschienenen Abhandlung Berthelot als denjenigen bezeichnen, welcher zuerst die doppelte Zersetzung des Alkohols unter der Einwirkung von Wärme in Aldehyd und Wasserstoff, sowie in Aethylen und Wasser festgestellt hat. Berthelot²⁾ leitete Alkoholdämpfe durch ein Porzellanrohr, das mit Bimsstein gefüllt war, welcher jedoch als Contactagens wirken und den Zersetzungsprocess des Alkohols stark verändern kann (als Beispiel hierfür diene, dass in Gegenwart von Bimsstein sich stets Kohle bildet). Als Reactionsproduct erhielt er nur eine unbedeutende Quantität Aldehyd und Wasserstoff; auf Grund dessen kann nicht behauptet werden, dass unter solchen Umständen eine Aldehydzersetzung des Alkohols stattfindet. Wenn etwas Luft vorhanden ist, so kann sich bei hoher Temperatur aus Alkohol Aldehyd bilden. Was aber die Bildung von Aldehyd und Aethylen bei der Zersetzung des Alkohols anbetrifft, so war diese Thatsache bereits Dulong, Saussure und Magnus bekannt, und so finden wir schon in Gmelin's Handbuch der organischen Chemie³⁾ Versuche, die Gleichungen der Alkoholzersetzung bei hoher Temperatur anzugeben, wobei selbstverständlich das Vorhandensein von Contactagentien nicht berücksichtigt worden ist. Erst als es mir gelungen war, den Aethylalkohol bei hoher Temperatur (über 700°) durch ein Glasrohr zu leiten, stellte es sich heraus, dass derselbe auf zweierlei Art zersetzbar ist: 1. in Aldehyd und Wasserstoff und 2. in Aethylen und Wasser; dabei war in dem Rohr, ungeachtet der hohen Temperatur, auch keine Spur von Kohle zu finden. Letzteres ist von grosser Wichtigkeit, denn anderenfalls könnte von einer doppelten Zersetzung des Alkohols bei blosser Wärmeeinwirkung garnicht die Rede sein; bei diesen Experimenten wurde zum ersten Mal der Versuch gemacht, auch die quantitative⁴⁾ Zersetzung des Aethylalkohols festzustellen.

Beim Versuch No. 197 wurde der Aethylalkohol bei 610—630° durch ein Glasrohr geleitet. Die Luft wurde aus dem Apparat ausgepumpt und durch

1) Compt. rend. 126, 738.

2) Les carbures d'hydrogène 1851—1901. Tome II, Edition 1901, 202.

3) Handbuch der organischen Chemie, IV. Auflage 1848, 581.

4) Diese Berichte 34, 3579 [1901].

Stickstoff ersetzt. In einer Stunde und 10 Minuten zersetzen sich hierbei 10 g von 100 g Alkohol, wobei sich ca. 0.75 g Aethylen und 9 g Aldehyd bildeten. Von dem Letzteren zersetzten sich 8 g in Kohlenoxyd und Methan.

7 L Gas wurden erhalten. Die Gasanalyse ergab Folgendes:

$C_n H_{2n}$ 9 pCt., CO 21.3 pCt., H_2 46.5 pCt. CH_4 23.4 pCt.

Die Zersetzung des Aethylalkohols beginnt erst bei 600° ; noch bei $500-520^{\circ}$ passiert derselbe das Rohr, ohne sich zu zersetzen.

Versuch No. 198. Bei $500-510^{\circ}$ findet eine Zersetzung des durch eine Kupferröhre geleiteten Alkohols nicht statt. Es wurden hierbei nur Spuren von Aldehyd und eine geringe Gasentwicklung am Anfange der Reaction nachgewiesen.

In ihrer letzten Arbeit behandeln Sabatier und Sanderens die Contactzersetzung des Aethylalkohols durch Metalle in fein vertheiltem Zustande; die Resultate, welche sie erhielten, stimmen mit denjenigen überein, die ich in meinen früheren Abhandlungen bereits veröffentlichte¹⁾. Der ganze Unterschied besteht lediglich darin, dass ich das Metall in fein vertheiltem Zustande aus seinem Oxyd beim Durchleiten von Aethylalkoholdämpfen erhielt. Im Anfange der Reaction reduciren die Producte der Zersetzung des Aethylalkohols das Metall-oxyd bis zum Metall, das in fein vertheiltem Zustande erscheint und eine erhöhte Contactfähigkeit hat. So wurde auf diese Art festgestellt, dass fein vertheiltes Zinn eine Contactzersetzung des Aethylalkohols bewirkt.

Metallisches Kupfer besitzt nicht die Fähigkeit, eine pyrogenetische Zersetzung zu bewirken; wenn man aber (Versuch No. 42) Alkoholdämpfe über Kupferoxyd leitet, so erfolgte eine schnelle Reduction desselben, sowie Contact-Aldehydzersetzung des Alkohols unter Einwirkung des fein vertheilten Kupfers, wobei 146 g bei 620° durchgeleiteten Alkohols in einem Zeitraume von 50 Minuten 15 g Aldehyd ergaben. In dem Rohr verblieb fein vertheiltes, dunkelrothes Kupfer.

Ganz analoge Versuche wurden mit Bleioxyd (Versuch No. 43) und Nickeloxyd (Versuch No. 77) vorgenommen.

Diese letzteren Versuche sollen jetzt noch nicht veröffentlicht werden, und zwar aus dem Grunde, weil es mir wünschenswerth erscheint, zuvor auch die quantitative Seite der Frage hierbei zu erforschen.

Was jedoch die Aethylalkoholzeretzung beim Durchleiten durch ein Platinrohr anbetrifft, so ergänzt der Versuch No. 195 die bereits früher mitgetheilten dahin, dass die Zersetzung langsam und bei niedrigerer Temperatur vor sich geht. Die Zersetzung des Alkohols in einem Platinrohr beginnt bei ca. 540° . Es wurde ein Platinrohr bis

¹⁾ Diese Berichte 35, 1048 [1902].

auf 610–630° erhitzt und in 1 Stunde 100 g Aethylalkohol durch dieselbe geleitet, wobei sich 23 g zersetzten; 6 g dieses Alkohols ergaben Aethylen und Wasser, während der Rest von 17 g in Aldehyd und Wasserstoff zerfiel. Der Aldehyd wurde in einem Quantum von 3 g erhalten, die übrigen 14 g Aldehyd zersetzten sich in Kohlenoxyd und Methan. An Gas erhielt man 24 L.

Resultate der Gasanalyse:

C_nH_{2n} 1.4, CO 24.5, H_2 60.1, CH_4 13.7 pCt.

Bei Verwendung einer Platinröhre erhält man stets eine unbedeutende Quantität von Kohle. Dieser Versuch ist ein trefflicher Beweis dafür, dass Platin die pyrogenetische Contactzersetzung des Aethylalkohols bewirkt, denn unter vollkommen gleichen Bedingungen ist hier die Zersetzung dreimal so gross wie in einem Glasrohre.

Füllt man ein Glas- oder Kupfer-Rohr mit geglühtem, reinem Aluminiumoxyd, so beginnt die Zersetzung des Aethylalkohols in Aethylen und Wasser schon bei 350°. Um zu beweisen, dass die Aethylenzersetzung nicht von Aldehydzersetzung begleitet wird, wurde die Luft aus dem Apparat ausgepumpt und derselbe mit trockner Kohlensäure gefüllt; gleichzeitig wurde ein Controllversuch gemacht und festgestellt, dass der Apparat nur reine Kohlensäure enthielt.

Versuch No. 200. In eine Glasröhre füllte man 12 g Aluminiumoxyd ein und erhitzte dieselbe bis 380°, wobei im Laufe einer Stunde 100 g Aethylalkohol durchgeleitet wurden. Man erhielt 24 L Gas, welches der Analyse nach aus 97.7 pCt. Aethylen bestand.

Das Gas wurde durch Brom geleitet und ergab 181 g Aethylenbromid mit dem Siedepunkt 130–131°. In dem Fractionirkolben verblieb ein Rest von einigen Decigrammen Divinyltetrabromid. Die Flüssigkeit, die sich in der Vorlage angesammelt hatte und aus Wasser und unzersetztem Alkohol bestand, wies keine Aldehydreaction mit frisch präcipitirtem Silberoxyd auf. Man konnte demnach auf die Nichtbildung von Aldehyd bei dieser Alkoholzersetzung schliessen. Werden keine Vorkehrungen zur Luftentfernung aus dem Apparat getroffen, so erhält man beim Durchleiten der Alkoholdämpfe durch ein mit Aluminiumoxyd gefülltes und erhitztes Rohr stets Spuren von Aldehyd.

Hiermit wäre die Beschreibung der Zersetzungsversuche mit Aethylalkohol beendet. Zum Schluss möchte ich nur noch den Zersetzungsversuch von absolutem Alkohol in einem Glasrohr mit Zink-Füllung beschreiben. Dieser Versuch wurde vorgenommen, um die niedrigste Temperatur festzustellen, bei der die Aldehydzersetzung des Alkohols stattfinden könne.

Versuch No. 203. Aethylalkohol wurde durch ein Glasrohr mit 149 g Zink geleitet. Bei 450° fand die Zersetzung des Aethylalkohols noch nicht

statt; sie begann erst bei ca. 520°. Als der Versuch bei 540–550° vorgenommen wurde, zersetzten sich im Laufe einer Stunde 19 g Alkohol von 97 pCt. fast ausschliesslich in Aldehyd und Wasserstoff, wobei man 17 g Aldehyd und $\frac{1}{2}$ g Aethylen erhielt.

An Gas wurden 11 L erhalten; seine Bestandtheile waren die Folgenden:

C_nH_{2n} 4.4, H_2 92.6, CO 0.9, CH_4 1.9 pCt.

Das Zink im Rohr war mit einem weissen Anflug bedeckt.

Die Bildung einer kleinen Menge Aethylen kann man entweder der Aethylenzersetzung des Alkohols selbst unter dem Einfluss des Contactagens, des Zinks, oder, und dies wäre wohl das Richtige, der Contactwirkung des sich bildenden Zinkoxyds zuschreiben. Dieser letzten Voraussetzung ist weit mehr Aufmerksamkeit zu schenken, denn meine früheren Versuche¹⁾ über die Contactzersetzung des Aethylalkohols in Gegenwart von Zinkoxyd zeigten, dass unabhängig von der Aldehydzersetzung, die grösstentheils in seiner Gegenwart stattfindet, auch die Bildung von Aethylenkohlenwasserstoffen wahrnehmbar ist, weil sich bedeutende Quantitäten von Aethylen bilden. Bei Erwägung der sich vollziehenden Contactreactionen ist zu berücksichtigen, dass der Aldehyd, selbst bei seiner Zersetzung, ausser Kohlenoxyd und Methan noch ungesättigte Kohlenwasserstoffe giebt²⁾.

Bei ihrer Besprechung der von mir vorgeschlagenen Hypothesen über die Alkohol-Contactreactionen in Gegenwart verschiedener Contactagentien, kommen Sabatier und Sanderens³⁾ zu dem Schluss, dass meine erste Hypothese, welche die intermediäre Bildung von Metalloxyden zulässt, nicht gerechtfertigt erscheinen kann, weil bei der Alkoholzersetzung durch Metalle in fein vertheiltem Zustande keine Aethylenbildung erfolgt.

Man muss jedoch berücksichtigen, dass die beginnende Aldehydzersetzung eine so minimale Quantität Metalloxyd, und folglich eine so unbedeutende Zersetzung in Aethylen und Wasser erfordert, dass eine Gasanalyse die Gegenwart von Aethylen überhaupt nicht beweisen kann.

Mitunter bedarf es gar keiner Aethylenzersetzung des Alkohols, sondern das Metalloxyd bildet sich aus der Feuchtigkeit, die im Alkohol stets vorhanden ist und kaum beseitigt werden kann; auch zeigten Versuche, dass der Zersetzungsverlauf völlig von den Contactagentien abhängig ist. Wurde hier die Aethylenzersetzung des Spiritus bei der Aldehydzersetzung der Alkohole erwähnt, so geschah dies nur,

¹⁾ Diese Berichte 35, 1048 [1902].

²⁾ Tistschenko, Dissertation: »Ueber die Wirkung des Aluminiumanalogs auf Alkohole«.

³⁾ Compt. rend. 136, 738.

um die Entstehung derselben in Gegenwart von Metallen, welche eine Zersetzung des Wassers bewirken können, zu erklären.

Die zweite von Sabatier und Sanderens zur Annahme empfohlene Hypothese, welche auf der intermediären Bildung von unbeständigen Metallwasserstoffverbindungen beruht, ist meinerseits bereits in derselben Abhandlung ausgesprochen worden. Meiner Meinung nach verdient diese Hypothese eine gewisse Aufmerksamkeit, obgleich einige Thatsachen vorhanden sind, welche mit ihr keineswegs in Einklang gebracht werden können, z. B. die Aldehydbildung aus Alkoholen durch Contactwirkung von solchen Oxyden, die sich nicht bis zum Metall reduciren lassen. Gegenwärtig ist die Frage der Contactzeretzung organischer Verbindungen in heterogenen Medien jedoch noch so neu und so wenig ausgearbeitet, dass es viel zu früh wäre, darüber zu streiten, welche der beiden Hypothesen mehr Zutrauen verdient.

Interessanten Stoff zur Aufklärung des Charakters der Contactagentienwirkung bietet der Umstand, dass bei Zersetzung des Aethylalkohols in Gegenwart von Aluminiumoxyd keine Aldehydzeretzung stattfindet.

Diese Thatsache beweist erstens, dass das Contactagens eine spezifische Zersetzung auch solcher organischer Verbindungen hervorrufen kann, welche bei Abwesenheit des Contactagens nur unter Wärmeeinwirkung auf verschiedene Art zersetzbar sind. Ausserdem wäre es, wenn man vom Gesichtspunkte W. Ostwald's¹⁾ aus urtheilt, nach welchem eine jede Substanz, welche ohne in dem Endproduct der Reaction vorhanden zu sein, deren Geschwindigkeit beeinflusst, ein Contactagens ist, unverständlich, weshalb in Gegenwart von Aluminiumoxyd als Contactagens die Aldehydzeretzung des Alkohols völlig verschwindet. Auf Grund der obigen Definition des Wortes »Contactagens« sollte unbedingt, wenn auch mit kleiner Geschwindigkeit, eine Aldehydzeretzung des Alkohols in Aldehyd und Wasser stattfinden.

In die Definition des Begriffs »Contactagens« muss nothwendig auch die Temperatur inbegriffen sein, weil unterhalb einer bestimmten Temperatur auch in Gegenwart von Contactagentien keine Zersetzung erfolgt, natürlich wenn man einen gewissen Zeitraum im Auge hat.

Die Contactreaction, die sich bis jetzt nur dadurch charakterisiren lässt, dass sie unter dem Einfluss von Substanzen vor sich geht, die nach unseren physikalisch-chemischen Messmethoden keine Veränderung erleiden, kann nur als eine Erscheinung des Chemismus betrachtet werden; die Contactagentien müssen dagegen als Transformatoren

¹⁾ Ostwald, Contactreactionen. Rede, gehalten auf der Naturforscher-Versammlung zu Hamburg 1901.

angesehen werden, welche die eine oder die andere Art von vorhandener Energie in chemische Energie umwandeln, deren Spannung irgend eine Veränderung des Systems bedingt. Diese Ansicht über Contactreactionen dürfte zu weiterer Entwicklung dieses höchst interessanten Gebietes chemischer Umwandlungen beitragen, denn der Ursprung dieser Erscheinungen ist jedenfalls in den chemischen Eigenschaften der Contactagentien und in ihrem Einfluss auf die katalysirte Substanz zu suchen. Die Spannung der chemischen Energie des Contactagens kann unter Umständen sehr klein und das Contactagens selbst eine inerte Substanz sein, aber wenn sie in Berührung mit der zu untersuchenden Substanz gebracht wird, so kann bei entsprechenden Druck- und Temperatur Bedingungen, sowie beim Aufwand eines gewissen Quantums anderer Energie eine starke chemische Reaction hervorgerufen werden. Dass die Geschwindigkeit der chemischen Reaction in Gegenwart von Contactagentien verändert wird, unterliegt keinem Zweifel, aber die Erforschung der Reaktionsgeschwindigkeit in Gegenwart von Contactagentien ist nur als das Mittel zum Nachweise des Vorhandenseins von Contacterscheinungen und zum Ausmessen der chemischen Energiespannung anzusehen. Durch blosses Erforschen der Geschwindigkeit der Contactreactionen ist man schwerlich im Stande, den Schleier zu lüften, der über dieses räthselhafte Gebiet chemischer Umwandlungen gebreitet ist.

Zersetzung der Propylalkohole.

Beim Durchleiten von normalem Propylalkohol bei 560° durch ein mit Aluminiumoxyd gefülltes Kupferrohr tritt Zersetzung des Alkohols in Propylen mit Wasser ein. Das erhaltene Propylen zeichnet sich durch seine Reinheit aus; dieses Verfahren eignet sich deshalb vorzüglich zum Erzeugen grosser Mengen Propylen.

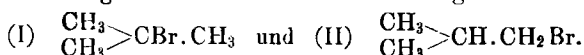
Beim Durchleiten durch ein Kupferrohr mit Aluminiumoxyd zersetzte sich Isopropylalkohol schon bei 360° in Propylen und Wasser. In 30 Minuten wurden 58 g Alkohol durch das Rohr geleitet und 15 L Gas, welches aus 96 pCt. Propylen und 4 pCt. Wasserstoff, sowie gesättigten Kohlenwasserstoffen bestand, erhalten. Durch Brom geleitet, ergab dieses Gas Propylenbromid, welches bei 140–142° ohne Rückstand siedete.

Zersetzung der Butylalkohole.

Beim Durchleiten von Isobutylalkohol-Dämpfen (Sdp. 107–108°) durch ein mit Aluminiumoxyd gefälltes Kupfer- oder Glasrohr erfolgt bei 500° eine Contactzersetzung in Wasser und Isobutylem. Es zeigte sich, dass das erhaltene Isobutylem vollkommen rein war; man kann es mit Hilfe dieses Verfahrens deshalb bequem in grösseren Mengen erhalten.

Anlässlich der früher beschriebenen Versuche ¹⁾ über die Contactzersetzung von Isobutylalkohol in einer Glasröhre in Gegenwart von Graphittiegelmasse, wurde mitgeteilt, dass das erhaltene Isobutylene ein Gemisch sei, sowie eine Hypothese bezüglich seiner Constitution aufgestellt.

Aber die inzwischen (vergl. S. 1989) vorgenommenen Versuche, über die Anlagerung von Bromwasserstoff in essigsaurer Lösung an durchaus reines Isobutylene, zeigten, dass man nicht im Stande ist, aus dem erhaltenen Butylbromid über die Reinheit des ursprünglichen Kohlenwasserstoffes zu urtheilen, weil in Gegenwart von Essigsäure der Bromwasserstoff sich an das Isobutylene in zwei Richtungen und unter Bildung von zweierlei Producten anlagert:



Von den entstandenen Isobutylbromiden ist das tertiäre (I) in Wasser löslich, das primäre (II) in Wasser unlöslich.

Die Bildung eines im Wasser unlöslichen Bromids bei Anlagerung von Bromwasserstoff in essigsaurer Lösung an das pyrogenetische Isobutylene fand seine Erklärung im Vorhandensein von mit dem Isobutyl isomeren Pseudobutylene (β -Butylene) und α -Butylene.

Behufs Aufklärung der Frage nach der Constitution des pyrogenetischen Butylens, das in Gegenwart von Graphitmasse und Aluminiumoxyd gewonnen wurde, musste sein Verhalten zu den Wasserlösungen der Haloïdwasserstoffe erforscht werden.

Versuch No. 139. 195 g Isobutylalkohol wurden bei 480—500° durch ein mit Graphitmasse gefülltes Glasrohr geleitet; man erhielt 27 L Gas, welches aus 98.4 pCt. Butylene bestand. 10 L Butylene wurden durch wässrige Jodwasserstoffsäure der D. 1.96 geleitet; 9 L des Gases wurden von der Jodwasserstoffsäure absorbiert unter Bildung von 42 g Butyljodid. [Der Rest des Gases bestand aus 89 pCt. Butylene und 11 pCt. Wasserstoff sowie gesättigten Kohlenwasserstoffen; dieses Gas ergab mit Nitrosylchlorid reichliche Mengen von krystallisirtem Isobutylennitroschlorid.] Das erhaltene Butyljodid siedete bei 98—100°, und beim Erwärmen mit einem doppelt so grossen Quantum Wasser löste es sich vollkommen auf, wobei sich Isobutylene und Trimethylcarbinol bildeten. 10 L von demselben Butylene wurden durch eine bei 0° gesättigte, wässrige Bromwasserstofflösung geleitet; hierbei erhielt man 39 g eines Bromides, das bei 72—75° siedete und sich beim Erwärmen mit Wasser vollkommen löste.

Versuch No. 140. 188 g Isobutylalkohol, bei 520—540° durch ein Glasrohr mit Graphitmasse geleitet, ergaben in 40 Minuten 30 L Gas, das 97 pCt. Butylene enthielt. 11 L dieses Butylens wurden über Schwefelsäure verflüssigt (3 Gewichtstheile Säure und 1 Gewichtstheil Wasser); nachdem die Flüssigkeit 3—4 Stunden lang geschüttelt worden war und dann 12 Stunden

¹⁾ Diese Berichte 35, 1058 [1902].

lang ruhig gestanden hatte, constatirte man eine völlige Auflösung des Gases in der Schwefelsäure.

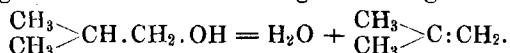
Versuch No. 144. 355 g Isobutylalkohol wurden in 1 Stunde 45 Minuten bei 500—520° durch ein Kupferrohr mit ausgeglühtem Aluminiumoxyd geleitet. Man erhielt 77 L Gas, das laut Analyse 98.4 pCt. Butylen enthielt.

Ein Theil des Butylens wurde verflüssigt und siedete bei —5°. Ein anderer Theil wurde durch Jodwasserstoff in essigsaurer Lösung (60 pCt. Jodwasserstoff) geleitet. Die von Ipatiew und Dechanow ausgeführten Versuche zeigten, dass die Anlagerung von Jodwasserstoff in essigsaurer Lösung an durchaus homogenes Isobutylene ganz regelrecht vor sich geht. Bei Anlagerung von Jodwasserstoff in essigsaurer Lösung an pyrogenetisches Butylen erhält man mit guter Ausbeute (ca. 90 pCt.) ein Jodid, das bei 97—100° siedet und sich beim Erwärmen mit Wasser in einem Kolben mit Rückflusskühler völlig auflöst.

5 L Butylen wurden über Schwefelsäure (1 Gewichtstheil Wasser und 2 Gewichtstheile concentrirter Säure) verflüssigt; nachdem das Gemisch 2 Stunden lang geschüttelt worden war, löste sich sämtliches Butylen unter Bildung von Trimethylcarbinol auf.

5 L Butylen wurden über Schwefelsäure, die aus 1 Gewichtstheil Wasser und 2 Gewichtstheile concentrirter Säure bestand, verflüssigt, nach erfolgtem Durchschütteln und Erwärmen¹⁾ auf 30—40° im Laufe einer halben Stunde löste sich sämtliches Butylen unter Bildung von tertiärem Alkohol auf.

Alle vorgenommenen Versuche weisen unzweifelhaft darauf hin, dass der durch Contactzersetzung aus Isobutylalkohol erhaltene Kohlenwasserstoff reines Isobutylene ist, und die Wasserabspaltung aus Isobutylalkohol folglich nur in einer Richtung vor sich gehen kann.



Bei allen diesen Versuchen bilden sich Spuren von Aldehyd, die nur durch Reduction von Silberoxyd nachgewiesen werden können. Man muss also die Aldehydbildung der Oxydationswirkung der Luft, die im ersten Moment des Versuches in dem Apparat vorhanden war, zuschreiben.

Der normale Butylalkohol von Kahlbaum (Versuch No. 147 und No. 148) unterliegt unter dem Einfluss von Aluminiumoxyd ebenfalls bei 500—520° einer Contactzersetzung in Butylen und Wasser. Versuche, die mit diesem Butylen vorgenommen wurden, zeigten jedoch, dass es grösstentheils aus Isobutylene bestand und nur 25—30 pCt. normales Butylene enthielt. Der Grund der Inhomogenität des Butylens ist der, dass der ursprüngliche normale Butylalkohol von Kahlbaum viel Isobutylalkohol enthält, denn ein aus diesem Butylalkohol mittels Jod und Phosphor bereitetes Jodid enthält grosse Quantitäten von tertiärem Jodbutyl.

¹⁾ Scheschukow, diese Berichte 19, 545 [1896].

Zersetzung der Amylalkohole.

Die meisten Versuche der Contactzersetzung wurden mit dem Gährungsamylalkohol (Sdp. 130–131°) vorgenommen. Als Contactagens wurde ausgeglühtes Aluminiumoxyd verwendet. Der Isoamylalkohol zersetzt sich hierbei in Amylen und Wasser, und diese Zersetzung beginnt schon bei 350°. Um nachzuweisen, dass nicht das Kupferrohr und der darin befindliche feste Körper in pulverisirtem Zustande die Contacterscheinung hervorrufen, will ich den Versuch No. 187 anführen: 200 g Isoamylalkohol wurden sehr langsam im Laufe von 2 Stunden durch ein Kupferrohr mit ausgeglühtem, präcipitirtem Kieselsäureanhydrid geleitet. Es zeigte sich, dass bei dieser Temperatur die Zersetzung des Alkohols eben erst beginnt; es wurden ca. 4 g einer Substanz mit dem Sdp. 35–50° und 20 g einer anderen Substanz mit dem Sdp. 50–120° erhalten. Das leichter siedende Product stellt eine Mischung von Amylen mit einer kleinen Menge Aldehyd dar.

Desgleichen zeigt der Versuch No. 163, dass beim 2-stündigen Durchleiten von 200 g Amylalkohol durch ein Kupferrohr bei 540° nur eine unbedeutende Zersetzung unter Bildung von 2–3 g Kohlenwasserstoff stattfindet.

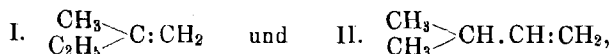
Die Menge des in Wasser und Amylen zersetzten Amylalkohols ist von der Durchgangsgeschwindigkeit der Alkoholdämpfe und der Temperatur abhängig. Die Letztere darf man selbstverständlich nicht über diejenige, bei der eine Zersplitterung des Amylenmoleküls stattfindet, erhöhen. Dies ist bei Versuchen mit Amylalkohol sehr leicht zu erkennen, weil sich dabei sogleich Gase bilden.

Die Ergebnisse der angeführten Versuche sind in der nachstehenden Tabelle zur Veranschaulichung gebracht.

No. des Versuchs	Quantum des durchgeleiteten Amylalkohols	Temperatur	Dauer des Durchleitens	Quantum des erhaltenen Amylens	Ausbeute	Quantum des in Schwefelsäure unlöslichen Amylens
	g			g		pCt.
152	98	345°	1h 30'	7	10	—
153	393	395–400°	2h 50'	80	37	30
154	267	396–400°	3h 30'	115	38	40
156	394	440–450°	1h 40'	110	36	40
157	395	440–450°	2h —	135	44	35
158	396	440–450°	3h —	210	68	35
159	395	498–500°	2h —	200	66	35
160	400	500–505°	3h —	260	85	40
161	400	540°	2h 10'	260	85	40
162	400	540°	4h 10'	280	92	48

Aus dieser Reihe von Versuchen ist zu ersehen, dass, wenn die Temperatur auf ca. 540° gehalten wird, und man während einer Stunde 200 g Alkohol durchleitet, eine grosse Menge Amylen erhältlich ist, ohne dass Gasentwicklung stattfindet.

Ein auf diese Art unter dem Einfluss von Aluminiumoxyd als Contactagens gewonnenes Amylen muss unbedingt aus zwei Isomeren, I. *gem*-Methyläthyläthylen und II. Isopropyläthylen, bestehen:



weil der Gährungamyalkohol, wie die Versuche von Flawitsky, Wischnegradsky und Eltekow zeigten, immer ein Gemisch zweier Alkohole ist: nämlich von *gem*-Methyläthyläthylalkohol und Isobutylcarbinol. Die vorgenommenen Versuche zeigten denn auch, dass das erhaltene Amylen nicht einheitlich ist; sie wiesen aber ausserdem darauf hin, dass in demselben noch ein drittes Isomeres, das Trimethyläthylen, vorhanden ist. Das durch Contactwirkung erhaltene Amylen, mit Calciumchlorid getrocknet, ging bei 26—41° über, und schon aus dem Siedepunkt konnte man ersehen, dass es ein Gemisch war. Wenn man es nach dem Verfahren von Wischnegradsky mit Schwefelsäure (2 Th. concentrirte Säure und 1 Th. Wasser) bearbeitet, so verbleibt immer ein in Schwefelsäure unlöslicher Rest, welcher seinem Siedepunkt (21—24°) und den anderen Eigenschaften nach Isopropyläthylen ist. Wie aus der obigen Tabelle hervorgeht, ist die Quantität des Isopropyläthylens bei verschiedenen Versuchen eng begrenzt; dies wird in der folgenden Abhandlung erklärt werden, in welcher auch von der Contact-Isomerisation, die hier stattfindet, die Rede sein wird.

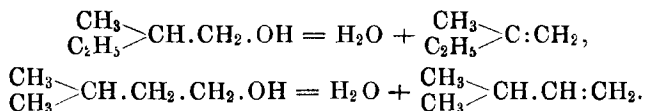
Für die Feststellung des Vorhandenseins von *gem*-Methyläthyläthylen und Trimethyläthylen in dem durch Contactzersetzung erhaltenen Amylen wurde das ursprüngliche Amylen mit dem Sdp. 26—41° in einer Menge von 70 g mit Aether vermischt und zu dieser Lösung 160 g Brom hinzugefügt. Das erhaltene Bromid (185 g), mit dem Sdp. 70—75° (bei 20 mm Druck), wurde mit alkoholischer Kalilauge in einem Kolben mit Rückflusskühler bearbeitet, um zunächst 1 Mol. Bromwasserstoff abzuspalten. Das erhaltene, ungesättigte Bromid (97 g), mit dem Sdp. 110—130°, wurde in einer Röhre mit alkoholischer Kalilauge 10 Stunden auf 150° erhitzt. Von den Reactionproducten wurden hauptsächlich Dimethylallen vom Sdp. 40—44° und Aethylvaleryläther (Sdp. 115—120°) abgeschieden. Ersteres enthielt eine unbedeutende Beimischung von Isopropyläthylen.

Dimethylallen könnte sich aus Isopropyläthylen¹⁾ und Trimethyläthylen-Bromid bilden, der Aethylvaleryläther dagegen aus *gem*-Methyläthyläthylenbromid²⁾,



Das Vorhandensein von Trimethyläthylen im ursprünglichen Amylen wurde ferner dadurch bewiesen, dass Letzteres mit Nitrosylchlorid das charakteristische Nitrosochlorid vom Schmp. 72—75°, sowie ein Nitrosat vom Schmp. 95—96° ergab.

Somit ist im Amylen, das mittels Contactzersetzung erhalten wird, die Gegenwart von mindestens drei Isomeren nachgewiesen, davon sind Isopropyläthylen und Methyläthyläthylen normale Producte, die sich durch Wasserabspaltung aus den entsprechenden Alkoholen in einer Richtung bilden:



Was aber das Trimethyläthylen anbetrifft, so erscheint es als ein anomales Reactionsproduct; es bildet sich in Folge der sogenannten Contact-Isomerisation, welche in der nachstehenden Abhandlung besprochen wird.

Da sich im Amylen, das durch Contactzersetzung in bedeutenden Mengen erhältlich ist, Isopropyläthylen befindet, so kann das Letztere auf diese Art gewonnen werden.

Dimethyläthylcarbinol, durch ein Kupferrohr mit Aluminiumoxyd geleitet, zersetzt sich schon bei 380° in Amylen und Wasser.

Versuch No. 49. 97 g Dimethyläthylcarbinol, bei 500—520° in 30 Minuten durchgeleitet, ergaben 60 g Amylen und 21 g Wasser. Das Amylen siedete bei 35—40°.

Versuch No. 177. 198 g Dimethyläthylcarbinol, bei 380—390° in zwei Stunden 15 Minuten durch ein Kupferrohr mit Aluminiumoxyd geleitet, ergaben 150 g Kohlenwasserstoff und 40 g Wasser. Das Amylen siedete bei 35—40°.

Versuch No. 185. 196 g Alkohol, bei 390—400° in zwei Stunden 30 Minuten durchgeleitet, ergaben 150 g Kohlenwasserstoff, welcher bei 35—40° siedete.

Bei allen diesen Versuchen wurde keine Gasentwicklung bemerkt.

Um über die Bestandtheile des durch Contactzersetzung erhaltenen Amylens ein Urtheil zu gewinnen, habe ich noch folgende Versuche durchgeführt.

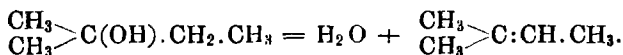
¹⁾ Faworsky, Journ. f. prakt. Chem. [2] 37, 392.

²⁾ Eltekow, Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Gesellsch. 9, 179; 10, 706.

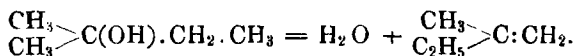
25 ccm Kohlenwasserstoff wurden mit Schwefelsäure (2 Th. concentrirte Säure und 1 Th. Wasser) oder mit einer schwächeren Lösung von 2 Gewichtstheilen Säure in einem Gewichtstheil Wasser geschüttelt, wobei sie sich völlig auflösten

Bei Bearbeitung mit Nitrosylchlorid entsteht das für Trimethyläthylen charakteristische Nitrosochlorid mit dem Schmp. 72°.

Diese Versuche zeigen, dass das verwendete Amylen aus Trimethyläthylen besteht, welches ein normales Product der pyrogenetischen Contactreaction in dem Sinne ist, dass das Hydroxyl das Wasserstoffatom dem weniger hydrogenisirten Kohlenstoffatom entnimmt:



Aber die Wasserabspaltung kann noch in anderer Richtung verlaufen, wobei *gem*-Methyläthyläthylen erhalten werden kann:



Vorgenommene Versuche zeigen thatsächlich, dass dieser Kohlenwasserstoff im verwendeten Amylen ebenfalls vorhanden ist. Um dies nachzuweisen, verfuhr ich nach der Methode von Eltekow. Aus Amylen wurde durch Hinzufügen von Brom ein Bromid erhalten, welches ich mit Wasser und Bleioxyd in ein Rohr einschloss. Als Reactionsproducte wurden Methylisopropylketon und Methyläthylacetaldehyd erhalten. Das erste Product bildet sich aus einem Bromid, das dem Trimethyläthylenbromid entspricht, und der *gem*-Methyläthylacetaldehyd entsteht aus *gem*-Methyläthyläthylenbromid.

Dem Laboranten Petroff sage ich für seinen Beistand meinen besten Dank.

30. April 1903.

353. Wl. Ipatiew: Pyrogenetische Contactreactionen organischer Verbindungen.

(Fünfte Mittheilung.)

[Aus dem chem. Laboratorium der Michailow'schen Artillerie-Akademie.

(Eingegangen am 27. Mai 1903.)

Contactisomerisationen.

In der vorhergehenden Mittheilung wurde nachgewiesen, dass die Contactzersetzung des Gährungsamylalkohols in Gegenwart von Aluminiumoxyd in der Weise vor sich geht, dass ausser den normalen Producten, Isopropyläthylen und *gem*-Methyläthyläthylen, sich stets