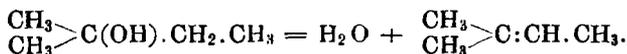


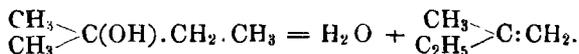
25 ccm Kohlenwasserstoff wurden mit Schwefelsäure (2 Th. concentrirte Säure und 1 Th. Wasser) oder mit einer schwächeren Lösung von 2 Gewichtstheilen Säure in einem Gewichtstheil Wasser geschüttelt, wobei sie sich völlig auflösten

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

eine bedeutende Menge von Trimethyläthylen bildet. Es war nun von keinem geringen Interesse, die Bildung dieses anomalen Productes aufzuklären, und darum ist diese Frage zum Gegenstand der vorliegenden Arbeit geworden.

Das Vorhandensein von Trimethyläthylen in den Producten der Contactzersetzung des Gährungsamylalkohols musste mit der Anwesenheit desselben Kohlenwasserstoffs in dem im Handel befindlichen Amylen, das durch Einwirkung von Schwefelsäure und Chlorzink auf Amylalkohol erhalten wird, verglichen werden. Im letzteren Falle bilden sich, wie durch eine ganze Reihe von Versuchen bewiesen worden ist (Flawitsky, Wyschnegradsky, Eltekow, Kondakow), neben den normalen Reactionsproducten immer noch anomale Kohlenwasserstoffe, welche sich, entweder durch Isomerisation der normalen Kohlenwasserstoffe oder auf eine andere Weise, im Verlauf von Nebenreactionen, bilden konnten. Desgleichen steht im Zusammenhang mit der letzteren Frage die Thatsache, dass die Butylene, die nach dem Verfahren von Lebel und Greene¹⁾ durch Einwirkung von geschmolzenem Zinkchlorid auf Isobutylalkohol, und nach der Methode von Puchot durch Einwirkung von Schwefelsäure auf denselben Alkohol erhalten werden, nicht einheitlich sind. Die bis jetzt gemachten Versuche, die Bildung von anomalen Producten bei diesen Reactionen aufzuklären, hatten kein bestimmtes Resultat ergeben. Die inzwischen von mir unternommenen Versuche über die Einwirkung verschiedener Contactagentien bei hoher Temperatur auf Kohlenwasserstoffe und Alkohole erklären jedoch genügend die Ursache der Bildung anomaler Producte unter diesen Bedingungen und geben uns noch werthvolle Winke in Bezug auf die Bildung anomaler Producte bei Schwefelsäure- und Zinkchlorid-Reactionen auf Alkohole, sowie in Bezug auf die Bildung des anomalen Butylens bei der Zersetzung des primären Butylchlorids durch Wärmeeinwirkung.

Contactisomerisation des Isopropyläthylens.

Die ersten Versuche, welche die Aufklärung der Bildung anomaler Producte bei der Contactzersetzung der Alkohole betreffen, wurden mit einem Amylen vorgenommen, welches bei Bearbeitung des Jodids aus dem Gährungsamylalkohol mit alkoholischer Kalilauge gewonnen war. Wie bekannt, besteht dieses Amylen nur aus Isopropyläthylen und *gem*-Methyläthyläthylen. Ein solches Amylen hat einen Siedepunkt von 23—28°, giebt mit Nitrosylchlorid kein krystallinisches

¹⁾ Lebel und Greene, Bull. soc. chim. [3] 29, 306; Faworsky und Debu, Journ. für prakt. Chem. [2] 42, 152; Kondakow, diese Berichte 13, 2395 [1880].

Product und vermag auch nicht, ein krystallinisches Nitrosat zu bilden. 77 g dieses Kohlenwasserstoffs wurden bei 540–560° in 40 Minuten durch ein Kupferrohr mit geglühtem Aluminiumoxyd geleitet. Es wurde bei diesem Versuche eine solche Temperatur angewendet, dass sich nur ein kleiner Theil des Amylens zersetzte und Gase bildete; es wurde dabei vorausgesetzt, dass sich die Amylenmoleküle in einem Zustande befinden, welcher der Zersetzung sehr nahe kommt und somit im Stande sind, eine stabilere Form anzunehmen. In der Vorlage hatten sich 62 g eines Kohlenwasserstoffs angesammelt, welcher grösstentheils bei 29–39° überging; in dem Destillationskolben verblieben 2–3 g Destillationsproducte. Es wurden 6 L Gas erhalten, welches folgende Zusammensetzung hatte:



Bei Bearbeitung des so erhaltenen und in Essigsäure gelösten Kohlenwasserstoffs mit Amylnitrit und Salpetersäure erhielt man eine Menge Krystalle, welche bei 95–96° schmolzen und, laut Analyse, als Trimethyläthylennitrosat angesprochen werden mussten.

Der sichtbar veränderte Siedepunkt und die Bildung des für Trimethyläthylen charakteristischen Nitrosats deuten unzweifelhaft auf eine Umwandlung des einen der Kohlenwasserstoffe hin, und zwar allem Anschein nach des Isopropyläthylens, in das isomere Trimethyläthylen. Um überzeugt sein zu können, dass diese Isomerisation des Isopropyläthylens unter der Einwirkung von Aluminiumoxyd als Contactagens vor sich geht, habe ich eine Reihe von Versuchen mit reinem Isopropyläthylen vorgenommen; dasselbe wurde entweder nach dem Verfahren von Wysznegradsky, oder aus dem durch Contactzersetzung¹⁾ erhaltenen Amylen hergestellt. Diverse Versuche zeigten, dass beim Durchleiten von Isopropyläthylen durch ein Glasrohr ohne Contactagens dasselbe sich nur in sehr kleinen Mengen in Trimethyläthylen umwandelt. So wurden in Versuchen, die bei 400° und 500° vorgenommen waren, nur Spuren von Trimethyläthylen gefunden, bei 530°, 540° und 550° bei äusserst langsamem Durchleiten des Isopropyläthylens (ca. 25 g in 1 Stde.) erhielt man einen Kohlenwasserstoff mit dem Sdp. 23–33°, welcher ein völlig krystallinisches Nitrosat bildete, aber eine sehr kleine Menge Trimethyläthylen enthielt.

Bei dem Versuch No. 170 wurden 38 g Isopropyläthylen bei 600° in 35 Minuten durch ein Glasrohr geleitet; bei dieser Temperatur erfolgte bereits eine starke Zersetzung des Isopropyläthylens, und man erhielt 8 L Gas. In der Vorlage sammelten sich 19 g Kohlenwasser-

¹⁾ Siehe die vorhergehende Mittheilung.

stoff an; davon gingen 10 g bei 23—29° über, und den Rest bildeten Destillationsproducte.

Der Kohlenwasserstoff ergab ein krystallinisches Nitrosat, und bei Bearbeitung mit Schwefelsäure (2 Th. concentrirte Säure + 1 Th Wasser) löste sich ein Theil desselben (ca. 20 pCt.) darin auf.

Dies alles ist ein Beweis dafür, dass sich Isopropyläthylen durch blossе Wärmeeinwirkung in Trimethyläthylen umwandeln kann, allerdings nur in kleiner Menge. In dem Rohr wurde nur ein kaum merklicher, bräunlicher Anflug bemerkt. Die Zusammensetzung der sich entwickelnden Gase war die folgende:

C_nH_{2n} 46.3 pCt.; H_2 3 pCt.; C_nH_{2n+2} 50.5 pCt.

Ganz anders erfolgt die Zersetzung des Isopropyläthylens in Trimethyläthylen, wenn man in das Glas- oder Kupfer-Rohr geglühtes Aluminiumoxyd einführt. In diesem Fall kann man schon bei 450° eine starke Umwandlung des Isopropyläthylens bemerken, wobei fast gar keine Gasentwicklung stattfindet. Auf diese Weise erhielt man aus 38 g Isopropyläthylen 35 g eines Kohlenwasserstoffes mit dem Sdp. 30—39°; derselbe enthielt ca. 60 pCt. Trimethyläthylen, der Rest war unverändert gebliebenes Isopropyläthylen. Der Kohlenwasserstoff ergab ein krystallinisches Nitrosat mit dem Schmp. 96—97°.

Bei einem 2-stündigen Durchleiten von 40 g Isopropyläthylen bei 525—535° durch ein Kupferrohr mit Aluminiumoxyd wurden 33 g Kohlenwasserstoff erzeugt, welcher ca. 80 pCt. Trimethyläthylen enthielt. An Gas erhielt man 1.5 L.

Das Vorhandensein von Aluminiumoxyd befördert also stark die Umwandlung des Isopropyläthylens in Trimethyläthylen, und da sein Einfluss lediglich eine Contactwirkung ist, so muss eine solche Umwandlung einer organischen Verbindung in eine andere als Contactisomerisation bezeichnet werden.

Nachdem die Thatsache der Umwandlung des Isopropyläthylens in Trimethyläthylen unter der Einwirkung von Aluminiumoxyd als Contactagens festgestellt war, bot die Aufklärung der Frage, ob eine Rückumwandlung stattfinden könnte, d. h. ob unter Einwirkung desselben Contactagens Trimethyläthylen in Isopropyläthylen zurückverwandelt werden kann, ein grösseres Interesse dar.

Zwecks Aufklärung dieser Frage wurden einige Versuche gemacht, welche zwar zu dem sehr wahrscheinlichen Schluss führten, dass Trimethyläthylen beim Erhitzen mit Aluminiumoxyd und unter beständigem Druck nicht in Isopropyläthylen übergeht, aber auch feststellten, dass ein Theil des Trimethyläthylens sich unter diesen Bedingungen in einen anderen Kohlenwasserstoff umwandelte, dessen Constitution bis jetzt noch nicht ermittelt werden konnte.

Für diese Versuche verwendete ich ein Trimethyläthylen, welches sich in Schwefelsäure (2 Gewichtsth. concentrirte Säure und 1 Gewichtsth. Wasser) völlig auflöste und bei Anlagerung an Jodwasserstoff in essigsaurer Lösung ein Jodid mit dem Sdp. 120—124° ergab.

Beim Durchleiten von 39 g dieses Trimethyläthylens (mit dem Sdp. 36—39°) in 1 Std. und 10 Minuten bei 520—530° durch ein Kupferrohr mit Aluminiumoxyd wurden 36 g eines Kohlenwasserstoffs mit dem Sdp. 30—42° erhalten, wobei ca. 10 g bei 30—35° siedeten. Bei Bearbeitung eines solchen Kohlenwasserstoffs mit Schwefelsäure (2 Gewichtsth. concentrirte Säure und 1 Gewichtsth. Wasser) bleibt ca. ein Sechstel ungelöst; bei Anlagerung von Jodwasserstoff in essigsaurer Lösung an diesen Kohlenwasserstoff erhält man ein Jodid mit dem Sdp. 120—131° (die Anlagerung von Jodwasserstoff in essigsaurer Lösung geht ganz normal vor sich).

Bei einem anderen Versuche wurden 100 g Trimethyläthylen bei 540—550° in 2 Stdn. und 40 Minuten durch ein Kupferrohr mit Aluminiumoxyd geleitet. Es wurden 85 g Kohlenwasserstoff und 7 L Gas erhalten. Der Kohlenwasserstoff ging bei 29—41° über, wobei 55 g bei 29—38° und 15 g bei 38—41° überdestillirten. Als 75 ccm Kohlenwasserstoff mit Schwefelsäure (2 Gewichtsth. concentrirte Säure und 1 Gewichtsth. Wasser) bearbeitet wurden, ergaben sich 9 g eines in Schwefelsäure unlöslichen Kohlenwasserstoffes, welcher nach erfolgtem Trocknen den Siedepunkt von 28—32° zeigte. Nach einer zweiten Bearbeitung mit derselben Schwefelsäure besass der Kohlenwasserstoff einen Siedepunkt von 28—32°. Bis jetzt ist es nicht gelungen, die Constitution dieses Kohlenwasserstoffs zu ergründen, aber nach den vorstehend mitgetheilten Thatsachen ist er nicht für ein Isopropyläthylen zu halten.

Wenn man Isopropyläthylen durch ein Kupferrohr mit geglühter, gefällter Kieselerde bei 500—505° leitet, so erfolgt ebenfalls eine Isomerisation in Trimethyläthylen. Der erhaltene Kohlenwasserstoff siedet bei 26—28° und ergiebt ein krystallinisches Nitrosat mit dem Schmp. 96—98°. Durch Bearbeitung dieses Kohlenwasserstoffes mit Schwefelsäure (2 Gewichtsth. conc. Säure und 1 Gewichtsth. Wasser) wurde festgestellt, dass er ca. 45 pCt. Trimethyläthylen enthält.

Aus den mit Isopropyläthylen vorgenommenen Versuchen ist zu ersehen, aus welchem Grunde sich beim Durchleiten von Amylalkoholdämpfen durch ein Rohr mit Aluminiumoxyd Trimethyläthylen bildet; auch hier erscheint dieser Kohlenwasserstoff als ein Product der Contactisomerisation des normalen Carbürs, d. h. des Isopropyläthylens.

Bevor wir die Hypothese der Trimethyläthylenbildung bei Einwirkung von Zinkchlorid oder Schwefelsäure auf Isoamylalkohol be-

sprechen, wollen wir unsere Versuche mit den Butylenen bekannt geben.

Contactisomerisation der Butylene.

Bei der Zersetzung des Isobutylalkohols unter dem Einfluss von Aluminiumoxyd bildet sich, wie durch die vorhergehenden Versuche bewiesen ist, nur ein normales Product — das Isobutylene, und wir müssen aus diesem Grunde zugeben, dass Wasser dabei nur in einer Richtung aus dem Alkohol abgespalten wird. Um die Einwirkung des Aluminiumoxyds auf Isobutylene bei hoher Temperatur klarzustellen, wurden weitere Versuche gemacht, wobei das Isobutylene durch ein Rohr mit Aluminiumoxyd bei 500° und 600° geleitet wurde. Zunächst wurde für unsere Versuche ein Isobutylene verwendet, das aus dem Jodid des Isobutylalkohols durch Einwirkung alkoholischer Kalilauge erhalten worden war. Ein solches Isobutylene wurde durch ein mit Bruchstücken eines Graphittiegels gefülltes Glasrohr bei 500° durchgeleitet, wobei die Durchgangsgeschwindigkeit 3 L in der Stunde betrug. Bei einem der Versuche erhielt man ein Gas von folgender Zusammensetzung:

C_nH_{2n} 70 pCt.; H_2 15.8 pCt.; C_nH_{2n+2} 14.2 pCt.

Das angesammelte Gas wurde durch eine wässrige Lösung von Jodwasserstoff geleitet; es ergab ein Jodid, welches bei 97—101° siedete und beim Erwärmen mit Wasser sich in demselben völlig auflöste. Das erhaltene Jodid war also tertiäres Isobutyljodid, und es befanden sich folglich in dem untersuchten Gas keine anderen Butylene.

Das von Jodwasserstoff nicht absorbirte Gas enthält, ausser Paraffinen, auch ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Zur Feststellung ihrer Natur wurde das vom Jodwasserstoff nicht absorbirte Gas durch Brom geleitet; das abgeschiedene Bromid siedete bei 140—143° und erwies sich laut Analyse als Propylenbromid. Folglich zerfällt das Isobutylene-molekül bei der Einwirkung von Wärme unter Bildung von Propylen. Bei einem anderen Versuche (No. 144) wurden 20 L Isobutylene bei 550—600° in 5 Stunden durchgeleitet; die vorgenommene Untersuchung zeigte, dass sich dabei keine isomeren Butylene gebildet hatten. Die Versuche wurden veranstaltet, als es noch nicht bewiesen war, dass Isopropyläthylen sich unter Einwirkung von Contactagentien in Trimethyläthylen umwandelt, und dass diese Reaction nicht umkehrbar ist.

Der Complex $.HC:CH_2$ kann in den Complex $C:CH$, welcher ein tertiäres Kohlenstoffatom enthält, übergehen, jedoch, nach den festgestellten Thatsachen zu urtheilen, nicht in den Complex $CH:CH$, der dem Pseudobutylene eigen ist. Bezüglich der Möglichkeit einer

Umwandelung des Letzteren in Isobutylene sind die Versuche noch nicht zu Ende geführt.

Das aus Isobutylalkohol gewonnene Isobutylene ist also völlig homogen und unterliegt unter dem Einfluss von Aluminiumoxyd keiner Contactisomerisation. Durch Einwirkung von geschmolzenem Zinkchlorid auf Isobutylalkohol entsteht aber bekanntlich ein Butylene, das ausser Isobutylene noch bedeutende Mengen anderer Butylene enthält. Es war nun von Interesse, den Einfluss der Temperatur auf die Menge der verschiedenen sich bildenden Butylene festzustellen, um so mehr, als Nef¹⁾ beim Erhitzen von Isobutylalkohol in einem Glasrohr auf 400—500° ein Isobutylene gewonnen hat, welches kein Pseudobutylene enthielt.

Früher wurde die Reaction zwischen Zinkchlorid und Isobutylalkohol in einer eisernen Flasche bewirkt, in die man Zinkchlorid legte; die Flasche wurde rothglühend gemacht, und man goss aus einem Trichter Isobutylalkohol zu. Das sich entwickelnde Gas enthielt viel Wasserstoff und Grenzkohlenwasserstoffe; die erhaltenen flüssigen Producte bestanden unter Anderem auch aus Isobutyraldehyd. Da beim Rothglühen Alkoholdämpfe unter der Contactwirkung des Eisens Aldehyd bilden, so konnte man aus den bereits vorgenommenen Versuchen keinen Schluss darauf ziehen, welches Contactagens hier die Bildung von Aldehyd bewirkt; die Entstehung von Butylenen wurde dagegen stets damit erklärt, dass Zinkchlorid die Fähigkeit besitzt, Wasser abzuspalten.

Um die Contactwirkung des Eisens zu vermeiden, habe ich Zersetzungsversuche des Isobutylalkohols in Gegenwart von Zinkchlorid in einem Kupferrohr vorgenommen, welches Letzteres in einem Ofen neuer Construction erhitzt wurde. So wurden Zersetzungsversuche²⁾ des Isobutylalkohols bei 540—550° und 360—370° ausgeführt.

Bei dem Versuche No. 178 wurden bei 550—560° aus 190 g zersetzten Alkohols 42 L Gas erhalten und ca. 50 g Isobutyraldehyd abgeschieden. Die Reaction dauerte 1 Stunde und 35 Minuten.

Die Gasanalyse ergab folgende Resultate:

C_nH_{2n} 37.7 pCt.; CO_2 0.8 pCt.; CO 1.6 pCt.; H_2 51.2 pCt.;

C_nH_{2n+2} 7.2 pCt.

Bei dem Versuch No. 180 wurde bei 540—550° und schnellerem Durchleiten der Alkoholdämpfe etwas weniger Gas erhalten, dessen Analyse Folgendes ergab:

C_nH_{2n} 47.2 pCt.; CO 2 pCt.; H_2 43.8 pCt.; C_nH_{2n+2} 6.4 pCt.

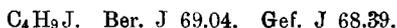
¹⁾ Ann. d. Chem. 318, 213 [1901].

²⁾ An den Zersetzungsversuchen des Isobutylalkohols in Gegenwart von Zinkchlorid betheiligte sich der in der hiesigen Akademie studirende Hr. Kostin.

Beim Durchleiten des bei der Zersetzung von Isobutylalkohol in Gegenwart von Zinkchlorid erhaltenen Gases durch eine essigsäure Lösung von Jodwasserstoff bildete sich ein Jodid mit dem Sdp. 103—116°, und dieses Jodid, zwei Mal mit Wasser in einem Kolben mit Rückflusskühler erwärmt, ergab unlösliches secundäres Butyljodid mit dem Sdp. 115—118°. Die Menge des secundären Butyljodids betrug etwa 25 pCt. der ganzen Jodidmenge. Bei der Zersetzung des erhaltenen secundären Jodids vermittelt alkoholischer Kalilauge bildete sich Pseudobutylene, das kein krystallinisches Nitrosat ergab. Um den Zusammenhang zwischen der Pseudobutylenebildung und der Temperaturhöhe festzustellen, wurde der Versuch einer Isobutylalkoholzerlegung in Gegenwart von Zinkchlorid bei 360—370° vorgenommen.

Beim Versuche No. 183 wurden durch Zersetzung von 248 g Alkohol in 1 Std. 50 Min. 19 L Gas erhalten, welches aus 78.8 pCt. ungesättigten Kohlenwasserstoffen, Spuren von Kohlenoxyd, 20 pCt. Wasserstoff und Grenzkohlenwasserstoffen bestand.

Das durch eine essigsäure Lösung von Jodwasserstoff geleitete Gas ergab 91 g Jodid mit dem Sdp. 102—118°; bei zweimaligem Erwärmen desselben mit Wasser hinterblieben 23 g unauflösbaren secundären Butyljodids, die ca. 25 pCt. entsprechen. Die Analyse ergab Folgendes:



In den flüssigen Zersetzungsproducten ist eine bedeutende Menge von Isobutyraldehyd enthalten.

Daraus ersehen wir, dass die Temperatur keinen Einfluss auf die Bildung von Isomeren des Isobutylens bei der Alkoholzerlegung in Gegenwart von Zinkchlorid ausübt. Das Zinkchlorid verhält sich zum Isobutylalkohol mithin ganz anders als Aluminiumoxyd, und zwar bewirkt es die Bildung eines inhomogenen Butylens in Folge einer zweifachen Art der Reaction. Bei Anwesenheit von Zinkchlorid erfolgt ausser einer Contact-Wasserabspaltung noch eine Contact-Wasserstoffabspaltung, d. h. eine Aldehydzerlegung. Möglich ist es, dass Letztere durch die Anwesenheit von reducirtem Zink hervorgerufen wird, welches sich hier in unbedeutenden Mengen aus Zinkchlorid durch Wasserstoffeinwirkung bilden kann. Mit anderen Worten: Es wird hier eine Autocontacterscheinung beobachtet.

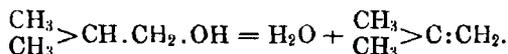
Aus den Versuchen ist zu ersehen, dass, je niedriger die Zersetzungstemperatur ist, desto bedeutender die Menge der sich bildenden Butylene wird; der Gehalt an Wasserstoff nimmt dagegen ab.

Um endlich die Wirkung des Zinkchlorids auf reines Isobutylene zu ergründen, habe ich den Kohlenwasserstoff noch durch ein Kupferrohr mit Zinkchlorid hindurchgeleitet, und zwar wurden in 6 Stunden

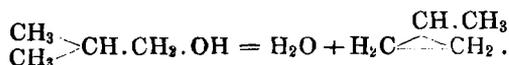
14 L Isobutylene bei 600° durchgeleitet. Die Analyse des nach dem Durchleiten erhaltenen Gases ergab, dass Letzteres 72.8 pCt. ungesättigte Kohlenwasserstoffe enthielt. Beim Durchleiten des entstandenen Gases durch eine essigsäure Lösung von Jodwasserstoff gewann ich ein Jodid mit dem Sdp. 98—104°, welches, mit Wasser bearbeitet, nur 0.5 g eines unbekanntes, unlöslichen Jodids zurückliess; diesem Letzteren kann schwerlich die Constitution eines secundären Butyljodids zugeschrieben werden.

Dieser Versuch beweist, dass auch Zinkchlorid die Contactisomerisation des Isobutylens in Pseudobutylene nicht bewirken kann.

Aber wie wäre dann die Bildung der α - und β -Butylene bei der Einwirkung von Zinkchlorid auf Isobutylalkohol zu erklären? Auf Grund der nachgewiesenen Thatsachen ist folgende Hypothese als die richtigste anzunehmen: unter der Einwirkung von Zinkchlorid kann eine Wasserabspaltung aus dem Isobutylalkohol in verschiedenen Richtungen erfolgen. Es ist hierbei die normale Wasserabspaltung zu unterscheiden, wobei das Hydroxyl das Wasserstoffatom dem benachbarten Kohlenstoffatom entnimmt; dann erhält man ein normales Reactionsproduct:



Bei anomaler Wasserabspaltung vereinigt sich das Hydroxyl mit dem Wasserstoffatom eines entfernter stehenden Kohlenstoffatoms, sodass sich ein cyclischer Kohlenwasserstoff bilden muss:



Die cyclischen Kohlenwasserstoffe unterliegen aber bei hoher Temperatur und insbesondere unter der Einwirkung von Contactagentien, wie durch die Versuche von Ipatiew und Huhn festgestellt ist (vgl. die nachstehende Mittheilung) einer Contactisomerisation und gehen in Aethylenkohlenwasserstoffe über:



Auf diese Art kann die Bildung der α - und β -Butylene aus Isobutylalkohol erklärt werden, und dies wurde meinerseits auch bereits früher gethan¹⁾. Wenn man sich derselben Hypothese beim Gährungsamylalkohol bedient, so wird die Bildung der verschiedenen anomalen Amylene ganz klar, obgleich dort ausserdem auch eine Contactisomerisation der Reactionsproducte stattfinden kann. Desgleichen kann auch durch Abspaltung von Haloidwasserstoffen in verschiedenen Richtungen

¹⁾ Diese Berichte 35, 1057 [1902].

die Bildung von mehreren Isomeren bei Zersetzung des primären Isobutylchlorids eintreten, wenn man dasselbe durch ein glühendes Rohr leitet.

Es entsteht nun aber die Frage, weshalb bei der Contactabspaltung des Wassers aus Isobutylalkohol in Gegenwart von Aluminiumoxyd sich nur Isobutylene bildet?

Wenn man verschiedene Bildungsarten der Aethylenkohlenwasserstoffe durch Wasserabspaltung aus Alkoholen untersucht, kann man leicht bemerken, dass bei der Einwirkung von starken wasserentziehenden Mitteln, z. B. Zinkchlorid, Schwefelsäure, Phosphorsäureanhydrid¹⁾, das erhaltene Butylen immer aus einer Mischung von mehreren Isomeren besteht. Solche stark wirkenden Mittel bedingen die Möglichkeit der Wasserabspaltung aus dem Molekül nach einer Richtung, die nach unserem Dafürhalten auch eine höhere Anspannung der chemischen Energie erfordert.

Aluminiumoxyd wird im allgemeinen als ein inerte Körper angesehen, und seine Wasser abspaltende Kraft kann sich nur bei Aufwand von Wärmeenergie offenbaren, wobei die Wasserabspaltung in der Weise vor sich geht, dass das Hydroxyl dasjenige Wasserstoffatom herausnimmt, welches im Molekül am wenigsten fest haftet. Bei der Reaction der Wasserabspaltung von Alkoholen unter Einwirkung von wasserentziehenden Mitteln und Contactagentien können durchgängig alle diejenigen Regeln angewendet werden, welche für die Art der Haloïdwasserstoffabspaltung aus den Haloïdderivaten der Kohlenwasserstoffe festgestellt sind.

Zum Schlusse dieser Mittheilung will ich noch die Versuche über die Contactzersetzung des Aethyl- und Isobutyl-Alkohols unter dem Einfluss von Porzellanerde ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) anführen. Wenn man durch ein Kupferrohr bei 500° (Versuch No. 189) Aethylalkohol leitet, so erfolgt eine starke Zersetzung in Wasser und Aethylen. Als 128 g Alkohol in 55 Minuten durch ein Rohr geleitet wurden, erhielt man 35 g Aethylen, welches, durch Brom absorhirt, 235 g Aethylenbromid ergab, das in Eis völlig erstarrte.

Beim Durchleiten von Isobutylalkohol durch ein Kupferrohr mit Porzellanerde²⁾ erfolgte analog eine Zersetzung desselben in Butylen und Wasser.

Beim Versuche No. 191 wurden 380 g Isobutylalkohol bei 510° in 1 Stde. und 15 Min. durchgeleitet, es wurden 66 L Gas erhalten, welches laut Analyse aus 98.3 pCt. Butylen bestand.

¹⁾ Nef, Ann. d. Chem. 318, 211 [1901].

²⁾ Bei einigen Versuchen wurde die Porzellanerde mit Salzsäure und Wasser gewaschen und geglüht; bei anderen Versuchen wurde ohne weiteres gewöhnliche, im Handel befindliche Porzellanerde verwendet.

Behufs Aufklärung der Constitution des so erhaltenen Butylens wurde sein Verhalten gegen eine essigsäure Lösung von Jodwasserstoff und gegen Schwefelsäure untersucht.

53 L Gas wurden durch eine gesättigte essigsäure Lösung von Jodwasserstoff geleitet, wobei 385 g Jodid, das bei 96—116° siedete, gewonnen wurden. Dieser Siedepunkt zeigt, dass wir eine Jodidmischung vor uns haben. Beim Erwärmen der ganzen Menge des Jodids mit Wasser wurden schliesslich 62 g Jodid erhalten, welches in Wasser ganz unlöslich war, gleichgültig, ob es mit denselben erwärmt wurde, oder damit eine Zeit lang stehen blieb. Das Jodid hatte einen Siedep. von 117—119°, und die Analyse zeigte, dass es secundäres Butyljodid war.

C₄H₉J. Ber. J 69.04. Gef. J. 68.47.

10 g des unter Einwirkung von Porzellanerde erhaltenen Butylens wurden über Schwefelsäure (2 Gewichtstheile concentrirte Säure und 1 Gewichtstheil Wasser) verflüssigt und 3—4 Stunden mit der Säure stark durchgeschüttelt. Das ungelöst gebliebene Butylen wurde in ein Gasometer übergeführt; bei Bearbeitung mit Nitrosylchlorid erhielt man nur Spuren eines krystallinischen Nitrosochlorids, welches sich zweifellos aus den zurückgebliebenen Spuren von Isobutylen gebildet hatte.

Die vorgenommenen Versuche weisen unzweifelhaft darauf hin, dass unter der Einwirkung von Porzellanerde die Wasserabspaltung aus dem Isobutylalkohol in verschiedenen Richtungen erfolgt, wobei ein Sechstel des Productes aus α - und β -Butylen und $\frac{5}{6}$ aus dem normalen Derivat, dem Isobutylen, bestehen. Interessant ist es, dass wir in der Porzellanerde zwei inerte Substanzen — Thonerde und Kieselerde — haben, wobei die Letztere für sich allein keine Contactzersetzung des Alkohols bewirkt, und die Erstere nur normale Zersetzungsproducte ergibt. Wahrscheinlich besitzt die Porzellanerde eine grössere Fähigkeit, Wasser abzuspalten, als die Thonerde. Die hierbei stattfindende Bildung anomaler Producte ist am ungezwungensten zu erklären, wenn man sich an die Hypothese hält, die in Bezug auf die zweifache Art der Wasserabspaltung aus den Alkoholen weiter oben aufgestellt wurde. Doch wie dem auch sei, die Porzellanerde ist zweifellos ein Contactagens, das eine Isomerisation hervorruft.

Dem Laboranten Petroff sage ich für den mir erwiesenen Beistand bei meiner Arbeit meinen besten Dank.

St. Petersburg, 6. Mai 1903.