

133. R. F. Brunel: Über das Gleichgewicht zwischen Isobutyl- und Tertiärbutylbromid bei höheren Temperaturen.

(Eingegangen am 3. Januar 1911.)

Die Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit gegenüber einem bestimmten Reagens haben bei Verbindungen von verschiedener Struktur, denen jedoch ein Atom oder Radikal gemeinsam ist, schon häufig den Gegenstand von Untersuchungen gebildet; so z. B. das Verhalten mehrerer Typen von Halogenderivaten gegenüber Alkalien oder Metallsalzen¹⁾, die Hydratationsgeschwindigkeit der Säureanhydride²⁾, die Zersetzung der Anilide³⁾, der Esterifikationsprozeß usw. Versuche, einen Zusammenhang zwischen den festgestellten Unterschieden in der Reaktionsfähigkeit und der Konstitution der zu den betreffenden Studien verwendeten Substanzen aufzudecken, stützten sich gewöhnlich auf den positiven bzw. negativen Charakter der in den einzelnen Verbindungen vorhandenen Radikale oder auch auf ihren ungleichen Sättigungsgrad; sie haben aber selbst bei einem scheinbar so einfachen Beispiel wie den Alkylhaloiden, bisher nicht zu einer befriedigenden Erklärung geführt. Denn es hat sich in keinem einzigen Fall sagen lassen, wie weit die beobachteten Differenzen auf die Unterschiede in der Affinität zwischen den in Betracht kommenden Atomen resp. Radikalen, oder aber auf solche, uns noch unbekannte Faktoren zurückzuführen sind, die wir in den Sammelbegriff der »chemischen Resistenz« einzureihen pflegen. Als zweifellos feststehende Tatsache hat nur die wohlbekannte Erfahrung zu gelten, daß keine direkte oder auch nur einfache Beziehung zwischen den Geschwindigkeiten der Reaktionen und ihrer freien Energie oder zwischen der Affinität der betreffenden Atome bzw. Radikale besteht.

Zur Schaffung einer Grundlage für die spätere Aufklärung solcher Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit und der Festigkeit der Bindung zwischen verschiedenen Atomen erschien es nun höchst erwünscht, zunächst etwas über die in Betracht kommenden chemischen Affinitäten oder doch wenigstens über die relativen Affinitäten zu erfahren, welche die organischen Radikale gegenüber einem ihnen gemeinschaftlichen Atom oder Rest entfalten; denn nur eine derartig eng umgrenzte Aufgabe gewährt vorderhand einige Hoffnung auf er-

¹⁾ In erster Linie ist hier an die älteren und gut bekannten Arbeiten von Menschutkin und seinen Schülern, ferner von Remsen, Wislicenus und anderen zu erinnern; aus der neueren Zeit wären die Untersuchungen von Strauß, Senter, Kohler und Slator hervorzuheben.

²⁾ Rivett und Sidgwick, Soc. 97, 1677. ³⁾ Davis, Soc. 95, 1397.

folgreiche Lösung. In erster Linie kamen für die Ausführung von Bestimmungen dieser Art gewisse molekulare Umlagerungen innerhalb verhältnismäßig einfach gebauter organischer Verbindungen in Betracht, und unter diesen wiederum boten die Iso- und Tertiärbutylbromide einen besonders günstig liegenden Fall dar.

Die Umwandlung des Isobutylderivats in die Verbindung mit dem tertiären Radikal ist schon zu wiederholten Malen beobachtet worden ¹⁾, und neuerdings hat Faworsky ²⁾ nachweisen können, daß sie bis zu einem merklichen Betrage auch umkehrbar ist. Als günstiges Moment kommt hier vor allem in Betracht, daß man die relativen Mengen, in welchen die beiden Bromide in Gemischen vorhanden sind, mit ziemlich weit gehender Genauigkeit bestimmen kann. Die Ermittlung der Lage des Gleichgewichts bei verschiedenen Temperaturen mußte dann die Berechnung der Unterschiede in ihrem Gehalt an freier Energie bei gewöhnlicher Temperatur ermöglichen und weiterhin auch eine Bestimmung der Differenz in der Affinität des Bromatoms gegenüber den beiden Radikalen Isobutyl und Tertiärbutyl zulassen. Von diesen Gesichtspunkten aus nahm ich eine Untersuchung über die in Rede stehende Umlagerung in Angriff; mit Rücksicht auf die zahlreichen Schwierigkeiten, die zu überwinden waren — bei den von mir benutzten, etwas unbeständigen Substanzen war es keineswegs leicht, zu genügend genauen und mit einander übereinstimmenden Resultaten zu kommen —, habe ich aber bisher nur die Lage des Gleichgewichts bei der Temperatur von 280° ermittelt. Bei dieser Temperatur sind in dem resultierenden Gemisch annähernd 90.7% des tertiären Derivates vorhanden, und zwar kann der wirklich richtige Wert nicht um mehr als 0.5% oberhalb oder unterhalb dieser Zahl liegen.

Neben der von mir benutzten Methode zur Bestimmung der Gleichgewichtslage beschreibe ich gleichzeitig auch einige Versuche über die Reinigung des Isobutylalkohols, da diese mit ganz besonderen Schwierigkeiten verknüpft war.

Die Untersuchung wird noch fortgesetzt; im besonderen soll versucht werden, die Veränderlichkeit der Gleichgewichtslage mit der Temperatur — die allerdings nicht bedeutend zu sein scheint — zu bestimmen. Weiterhin soll dann ermittelt werden, ob — wie dies tatsächlich der Fall sein dürfte — die Isomerisation sich in der Weise vollzieht, daß zunächst eine Spaltung des Bromids in Bromwasserstoff und Isobutylene eintritt.

¹⁾ Eltekow, B. 6, 1258 [1873]; 8, 1244 [1875]. — Freund, J. pr. [2] 12, 25 [1875].

²⁾ A. 354, 328 [1907].

Experimenteller Teil.

Darstellung von reinem Isobutylalkohol
und Isobutylbromid.

Der tertiäre Butylalkohol läßt sich leicht rein erhalten, da er einen ungewöhnlich hoch liegenden Schmelzpunkt besitzt; auch die Resultate, die mit dem Tertiärbutylbromid gewonnen wurden, zeigten untereinander gute Übereinstimmung. Bei dem Isobutylbromid wurden dagegen zunächst nur mangelhaft stimmende Werte erhalten; diese waren, wie sich später herausstellte, durch einen Gehalt des Präparates an Normalpropylbromid verschuldet, dessen Abtrennung mit besonderen Schwierigkeiten verknüpft ist. Im Anfang wurde der Versuch gemacht, reinen Isobutylalkohol mit Hilfe seines Urethans zu erzielen; es gelang mir zwar, dieses Urethan in weit reinerem Zustande zu gewinnen, als dies den älteren Beobachtern möglich gewesen ist, doch war diese Methode wegen der geringen Löslichkeit des Urethans in Wasser und seiner deutlich ausgeprägten Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen mit starken Materialverlusten verbunden und wurde deshalb später zugunsten der fraktionierten Destillation wieder verlassen. Außerdem ließen es die Zahlen, welche mit nach dem ersterwähnten Verfahren gereinigten Substanzproben erhalten wurden, zweifelhaft erscheinen, ob eine vollständige Abtrennung des als Verunreinigung vorhandenen Normalpropylbromids gelungen war.

Eigenschaften des Isobutyl- und des Normalpropylurethans. — Es zeigte sich, daß die Schmelzpunkte von Gemischen dieser beiden Carbaminsäureester als Probe auf die Reinheit der Isobutylverbindung verwendet werden durften. Das reinste Präparat von Isobutylurethan, das ich in Händen hatte, wurde bei 64.0° weich und schmolz bei 64.4° , also mehrere Grade höher, als in der Literatur¹⁾ angegeben ist. Das Normalpropylurethan zeigte den Schmp. 60.5° . Ein Gemisch von gleichen Teilen der beiden Stoffe verflüssigte sich bei 51.4° , ein solches mit 90 % Isobutylderivat schmolz bei 62.1° . In Übereinstimmung mit den älteren Beobachtungen von Cahours²⁾ und Humann³⁾ fand ich, daß der Normalpropylester in Wasser leichter löslich ist, während die Unterschiede gegenüber Ligroin geringere sind. Umkrystallisieren aus dem erstgenannten Lösungsmittel erwies sich dann auch als die praktisch brauchbarste Methode zur Reinigung.

Das Urethan wurde mit Hilfe von wäßriger Kalilauge verseift und lieferte hierbei einen Isobutylalkohol, dessen Eigenschaften, ebenso

¹⁾ Thiele und Dent, A. 302, 268 [1898]. ²⁾ C. r. 76, 1387 [1875].

³⁾ A. 95, 372 [1855].

wie diejenigen des ihm entsprechenden Bromides, in der Tabelle auf S. 1004 zusammengestellt sind.

Darstellung von reinem Isobutylalkohol durch Fraktionieren. — Der käufliche Alkohol wurde zunächst 5 Stdn. mit gebranntem Kalk, dann $1\frac{1}{2}$ Stdn. mit Calciumspänen gekocht und schließlich unter Benutzung eines in Zehntelgrade geteilten Thermometers an einer 30 cm langen, mit Glasperlen gefüllten Kolonne fraktioniert. Der größere Teil des Alkohols ging hierbei innerhalb von 0.7° über; beim Auffangen der schon konstanter siedenden Anteile wurde das Gefäß alle 0.1° gewechselt. Bei der sechsten Destillation wurden die am einheitlichsten siedenden Anteile, die ungefähr die Hälfte der gesamten Materialmenge ausmachten, in drei Fraktionen aufgesammelt, die zusammen innerhalb 0.24° übergingen. Zur weiteren Kontrolle wurde dann noch die Dichte der einzelnen Fraktionen ermittelt, da dieses Verfahren nach Michael die schärfste Probe auf die Homogenität eines Destillates darstellt. Die drei Fraktionen, von welchen jede einzelne ungefähr 40 g wog, wurden dann jede für sich in das Bromid übergeführt. Zu diesem Zweck vermischte ich sie mit dem gleichen Volumen konzentrierter Bromwasserstoffsäure, sättigte dann das Ganze bei 0° mit der gleichen Säure und erhitzte 2—3 Stdn. auf 85° , bis sich kein Bromid mehr ausschied. Nach dem Ausschütteln mit Wasser und Alkali wurde das Produkt mit etwas mehr als dem gleichen Volumen Wasser in ein Rohr eingeschmolzen und behufs Zerstörung des gleichzeitig vorhandenen tertiären Bromides einige Stunden geschüttelt¹⁾. Eine Wiederholung dieser letzteren Operation erwies sich gewöhnlich als nötig. Das so gereinigte Bromid wurde dann mit Calciumbromid und Phosphorpentoxyd getrocknet und an einer kurzen Glasperlen-Kolonne fraktioniert. Das Thermometer war in $\frac{1}{3}$ -Grade geteilt, der Quecksilberfaden befand sich im Dampf.

In der nachstehenden Tabelle sind die physikalischen Konstanten der in der angegebenen Weise gereinigten Proben von Isobutylalkohol und -bromid zusammengestellt. Unter den Nummern 1, 2 und 3 findet man die oben erwähnten 3 Fraktionen; Nr. 4 ist eine später in derselben Weise hergestellte Substanzprobe; Nr. 5 wurde aus dem Urethan gewonnen. Die Menge war im letzteren Fall nicht groß genug, um ein ebenso sorgfältiges Fraktionieren wie in den anderen zu gestatten. Die Thermometer waren bei 100° geeicht; die Siedepunkte

¹⁾ Nach Freund, J. pr. [2] 12, 25 [1875], entstehen unter diesen Bedingungen ziemlich erhebliche Mengen des tertiären Bromids; ich fand jedoch, daß dies in der Regel weniger als 20% sind. Mit Versuchen über die Isomerisation bei Gegenwart von Wasser will ich mich in nächster Zeit ebenfalls beschäftigen.

wurden auf 760 mm Druck ¹⁾ korrigiert. Bei dem Alkohol wurde eine Korrektur für den aus der Dampfsäule herausragenden Teil des Thermometerrohres angebracht.

Nr. des Präparats	Siedepunkt des Alkohols	D ₂₅ ²⁵	D ₄ ²⁵	Siedepunkt des Bromids	Nr. der Destillation	Ausbeute	D ₂₅ ²⁵	D ₄ ²⁵
1	107.19–107.28 ^o	0.80020	0.79790	91.1–91.4 ^o	4	25.4%	1.2624	1.2588
2	107.28–107.35 ^o	0.80029	0.79799	91.2–91.5 ^o	3	34.0%	1.2623	1.2587
3	107.35–107.43 ^o	0.80032	0.79802	91.1–91.4 ^o	3	30.5%	1.2616	1.2580
4	107.38–107.48 ^o	0.80014	0.79784	91.1–91.4 ^o	3		1.2628	1.2592
5	107.22–107.32 ^o	0.80005	0.79775	90.8–91.7 ^o	1		1.2590	1.2554

Diese Proben der beiden Verbindungen waren sicherlich reiner als sämtliche früher in der Literatur erwähnten. Die scheinbar genauesten älteren Zahlen habe ich zu der nachstehenden kleinen Tabelle vereinigt, wobei die Siedepunkte auf 760 mm Druck umgerechnet wurden:

Pribram und Handl²⁾, Sdp. 107.25^o, D^o = 0.8179;

Schiff³⁾, Sdp. 106.6^o;

Naccari und Pagliani⁴⁾, D^o = 0.8162, D²⁵ (interpoliert) = 0.7965;

Doroszewski⁵⁾, Sdp. 107.16^o, D₂₅²⁵ = 0.8001⁶⁾.

Für das Bromid gibt Perkin⁷⁾ die folgenden, zwischen den von mir gefundenen Werten liegenden Zahlen an: Sdp. 91.3–92.3^o; D₂₅²⁵ = 1.25984.

Verhalten der Bromide bei höherer Temperatur.

Bisher habe ich nur eine brauchbare Methode für die Bestimmung der Gleichgewichtslage aufzufinden vermocht: Bei dieser wurden die Butylhaloide im Schießofen mehrere Stunden erhitzt, und zwar in zugeschmolzenen Glasröhren, die so groß gewählt wurden, daß ein vollständiges Verdampfen der Verbindungen unter verhältnismäßig niedrigem Druck möglich war. Die sämtlichen Versuche wurden in

¹⁾ Nach Schmidt, Ph. Ch. 8, 628 [1901], ändert sich der Siedepunkt für jeden Zentimeter Druck um 0.36^o.

²⁾ M. 2, 670 [1881]. ³⁾ A. 223, 70.

⁴⁾ Ann. d. Phys. Beibl. 6, 87 [1882]. ⁵⁾ C. 1910, I, 156.

⁶⁾ Berechnet aus dem Wert für D₁₅¹⁵ unter Benutzung der Tabelle von Naccari und Pagliani, l. c.

⁷⁾ J. pr. [2] 31, 498 [1885].

einer Stickstoff-Atmosphäre durchgeführt. Der einzige, ernster zu nehmende Einwand, der sich gegen diese Methode erheben läßt, besteht darin, daß die einzelnen Proben während des Abkühlens der Röhren Gelegenheit finden könnten, sich in ihrer Zusammensetzung zu ändern. Daß derartige Veränderungen in irgendwie erheblichem Umfange eintreten würden, mußte allerdings schon von vornherein als unwahrscheinlich gelten. Hierzu kommt dann noch, daß bei der Versuchstemperatur von 275—280° die prozentuale Menge Isobutylbromid, welche sich in das tertiäre Derivat umwandelt, in 5 Minuten kleiner als 5 % ist und bei 200° innerhalb von 6 Stdn. nur 20—30% erreicht. Sobald die Gaszufuhr zu unserem Ofen abgestellt wurde, sank die Temperatur jedoch in 4 Minuten schon um ungefähr 30°, so daß sich die Röhren bereits in weit kürzerer Zeit, als für den Eintritt irgendwie ins Gewicht fallender nachträglicher Veränderungen ihres Inhalts erforderlich wäre, auf Temperaturen abkühlten, bei welchen die weitere Umlagerung nur noch sehr langsam vor sich geht. Die oben angeführten Zahlenwerte für das Fortschreiten der Umlagerung wurden überdies im Anfang der Umwandlung bestimmt, bei welchem man — vorausgesetzt, daß es sich um keine autokatalytische Reaktion handelt — mit einem Maximum der Geschwindigkeit zu rechnen hat.

Damit jedoch auch diese Fehlerquelle ausgeschaltet blieb, habe ich Versuche ausgeführt zur Auffindung eines als Katalysator wirkenden Agens, das die gewünschte Umlagerung schon dann zu einer vollständigen machte, wenn man die Substanzen lediglich in Form ihrer Dämpfe darüber hinwegleitete. Ich fand hierbei — in Übereinstimmung mit Beobachtungen von Konowalow¹⁾, der eine Beschleunigung der Dissoziation von Alkylhaloiden durch Asbest und ähnliche Substanzen ermittelt hat —, daß auch in meinem Fall die Umlagerung durch Asbest beschleunigt wird. Zu diesen Versuchen wurde sowohl reiner, wie auch platinierter Asbest verwendet; der Katalysator befand sich in Röhren von 70 cm Länge, die in einer Blei-Zinn-Legierung auf 275—280° erhitzt wurden. Der platierte Asbest erwies sich hierbei als das wirksamere Agens; aber auch bei seiner Anwendung vollzog sich die Reaktion zu langsam, und außerdem büßte der Katalysator infolge partieller Zersetzung der Substanzen bald an Leistungsfähigkeit ein. Das recht merkwürdige Ergebnis dieser Versuche bestand jedoch in der Beobachtung, daß das Isobutylbromid auf diesem Wege, je nach der Geschwindigkeit des Überleitens der Dämpfe, bis zu 85 % in das Tertiärbutyl-

¹⁾ B. 18, 2829 [1885].

Bromid übergeführt werden konnte. Andererseits blieb das tertiäre Bromid, selbst wenn es langsamer und bei einer bis auf 325° gesteigerten Temperatur über den Asbest hinweggeleitet wurde, augenscheinlich vollkommen unverändert; denn das Produkt war in Wasser klar löslich, und die Titrations deuteten darauf hin, daß es 98—100 % des tertiären Bromids enthielt. Auch auf keine andere Weise konnte weder mit platinierterm, noch mit gewöhnlichem Asbest eine Isomerisation des tertiären zum Isobutylhaloid erreicht werden. Es blieb jedoch noch die Möglichkeit offen, daß letzteres selbst kleine Quantitäten eines katalytisch wirkenden Fremdstoffes enthielt, und so wurde denn ein Gemisch der beiden Haloide, in welchem 84.9 % Tertiärbutylbromid vorhanden waren, bei 325° über platinierterm Asbest geleitet. Das Produkt zeigte danach einen Gehalt von annähernd 94 % des tertiären Alkylhaloids, was darauf hinzuweisen scheint, daß die Isoverbindung wiederum in einem bestimmten Betrage umgelagert worden war, während die tertiäre Komponente unverändert geblieben war. Bei einem zweiten Versuch zeigte ein ursprünglich 94 % der tertiären Verbindung enthaltendes Gemisch nach dem Überleiten über den erhitzten Asbest eine Vermehrung dieses Bestandteiles um 1 %. Es war demnach in der Isoverbindung kein Katalysator vorhanden, dessen Fehlen im tertiären Bromid die Isomerisation verhinderte, wenn letzteres für sich allein erhitzt wurde. Es bleibt natürlich noch die Möglichkeit offen, daß die katalytisch wirksame Substanz die Gleichgewichtslage bis zu nahe an 100 % des tertiären Bromids verschiebt; gegen eine solche Annahme spricht aber die Beobachtung, daß zugeschmolzene Röhren, die mit tertiärem Bromid und kleinen Mengen eines ähnlichen katalytischen Mittels beschickt waren, nach 15—25 Minuten langem Erhitzen auf 275° Produkte ergaben, die noch 86.6 % und 89.6 % des tertiären Derivates enthielten. Der Asbest hatte also in diesen Fällen eine deutliche katalytische Wirkung ausgeübt, das Gleichgewicht aber nicht in einer mit den obigen Resultaten übereinstimmenden Weise verschoben. Zu berücksichtigen ist ferner, daß bei den Versuchen, bei welchen die Halogenverbindung in Dampfform über den erhitzten Katalysator geleitet wurde, sie mit letzterem nur ungefähr $1\frac{1}{2}$ Minuten in Berührung blieb, so daß die Gelegenheit zur Umlagerung weit geringer war.

Analyse der Reaktionsprodukte.

Die sich beim Erhitzen der beiden Bromide ergebenden Produkte enthielten kleine Mengen Bromwasserstoffsäure und waren infolge einer geringfügigen Zersetzung des Materials schwach bräunlich gefärbt. Zur Reinigung wurde das Produkt zunächst 15 Minuten mit geschmolzenem Kaliumcarbonat,

dann 30 Minuten mit Phosphorpenoxyd behandelt. Daß das Carbonat keine Zersetzungen hervorrief, ergibt sich aus Versuchen, bei welchen das gleiche Gemisch mit dem Carbonat 5, 15 und 30 Minuten in Berührung blieb und hiernach, wie die Analysen zeigten, übereinstimmend 93.34, 93.36 und 93.23 % des tertiären Bromids enthielt.

Die Analysen von Gemischen der beiden Bromide wurden in der Weise ausgeführt, daß man die betreffenden Substanzproben in zugeschmolzenen Röhren mehrere Stunden mit Wasser schüttelte und die Menge der entstandenen Säure dann durch Titration ermittelte. Hierbei wird nur das tertiäre Bromid zersetzt, während das Isobromid auch bei 20-stündigem Schütteln unangegriffen blieb. Bei Analysen von Gemischen, die hinsichtlich ihres Gehaltes an den einzelnen Komponenten sehr verschieden waren, zeigte es sich, daß die Menge des tertiären Bromids auf dem angegebenen Wege mit einer Genauigkeit bestimmt werden kann, deren Fehlergrenze unterhalb von 0.3% liegt; diese unvermeidliche Abweichung ist darauf zurückzuführen, daß sich etwas Substanz während des Abwägens verflüchtigt. Um mich zu vergewissern, daß das Produkt nur aus Butylbromiden bestand, habe ich in einigen Fällen auch den Gesamtbetrag des vorhandenen Broms ermittelt; zu diesem Zweck erhitzte ich die betreffenden Substanzproben im zugeschmolzenen Rohr mit Wasser auf 150°, wobei sich alles Brom in Form von Bromwasserstoff abspaltete und dann mit Silbernitrat titriert werden konnte¹⁾.

Die Tabelle auf S. 1008 gibt eine Übersicht über die erhaltenen Resultate. Die Zusammensetzung der Produkte nach erreichter Gleichgewichtslage ist in Prozenten des dann vorhandenen tertiären Bromids angegeben. Die Resultate der Gesamtanalysen sind in Prozenten des gefundenen Butylbromids ausgedrückt. Die Temperatur war bei allen Versuchen 280°. Es sind sämtliche Resultate aufgeführt worden, die ich mit Proben des weiter oben beschriebenen Alkohols erhalten habe.

Um darüber völlige Gewißheit zu gewinnen, daß die bei der Reaktion sich bildende unlösliche Substanz ein Butylbromid war, habe ich die vereinigten Produkte aus zwei mit dem tertiären Bromid ausgeführten Versuchen so lange mit immer neuen Mengen Wasser durchgeschüttelt, bis das vorhandene tertiäre Bromid und auch die entstandene Bromwasserstoffsäure vollständig entfernt waren. Der Rückstand, der etwas über 0.2 g wog, wurde dann mit Phosphorpenoxyd getrocknet und schließlich die gesamte Menge des vorhan-

¹⁾ Ipatiew und andere haben schon früher Gemische der beiden Alkylbromide durch Erhitzen mit Wasser getrennt. Auf die leichte Zersetzbarkeit des tertiären Bromids durch kaltes Wasser hat zuerst Faworsky, A. 354, 345 [1907] und dann auch Strauß, A. 370, 332 [1909], aufmerksam gemacht

Isobutylbromid			Tertiärbutylbromid		
Angew. Substanz	Zeit in Stunden	Prozente tertiäres Bromid	Zeit in Stunden	Prozente tertiäres Bromid	Gesamt-Butylbromid
Frakt. 1	6 $\frac{1}{2}$	89.77 } 90.05 } 89.91	8	91.17 } 91.07 } 91.12	
» 1	6 $\frac{1}{2}$	90.90 } 90.72 } 90.81	9 $\frac{1}{4}$	91.35 } 91.40 } 91.38	
» 1	5 $\frac{1}{2}$	90.49 } 90.71 } 90.60	3 $\frac{1}{2}$	91.50 } 91.31 } 91.41	100.58 } 100.61 } 100.60
» 2	5 $\frac{1}{2}$	91.16 } 91.29 } 91.23	9	91.52 } 91.29 } 91.40	
» 2	4 $\frac{3}{4}$	89.74 } 89.53 } 89.64	4 $\frac{3}{4}$	90.63 } 90.78 } 90.71	99.75 } 99.76 } 99.76
» 2	4	89.49 } 89.68 } 89.59	3 $\frac{1}{2}$	90.45 } 90.50 } 90.48	
» 3	5 $\frac{1}{2}$	91.09 } 90.89 } 90.99			
Aus dem Urethan	8	90.10 } 89.77 } 89.94			
»	9 $\frac{1}{4}$	89.77 } 89.64 } 89.71			
»	8	88.58 } 88.99 } 88.79			

Mittelwert nach erreichter Gleichgewichtslage, ohne Berücksichtigung der drei letzterwähnten Resultate, 90.40 %¹⁾. Größte Abweichung 89.59—91.23 %¹⁾. Durchschnittliche Abweichung vom Mittelwert 0.58%.

Mittelwert nach erreichter Gleichgewichtslage 91.08 %¹⁾. Größte Abweichung 90.48—91.41 %¹⁾. Durchschnittliche Abweichung vom Mittelwert 0.33%.

¹⁾ In einer vor kurzem (A. 379, 263) erschienenen Abhandlung gibt Michael an, bei verschiedenen Temperaturen eine scheinbare Gleichgewichtslage mit 74 % tert. Butylbromid erreicht zu haben, die jedoch die Neigung erkennen ließ, bei höheren Wärmegraden sich zu dem Wert von 90 % hin zu verschieben. In einer Mitteilung, die sich mit dem Mechanismus der hier in Rede stehenden Umlagerung beschäftigen soll, hoffe ich schon in nächster Zeit zeigen zu können, daß die oben angegebene Differenz in unseren beiderseitigen Resultaten auf katalytische Einflüsse zurückgeführt werden muß; denn im Gegensatz zu den negativen Resultaten, zu denen Michael gekommen ist, habe ich zwingende Beweise dafür in der Hand, daß ein solcher Einfluß tatsächlich existiert. Auch bin ich der Ansicht, daß man diese scheinbar anomalen Ergebnisse, ebenso wie die weiter oben beschriebenen, bei Anwendung von Asbest erhaltenen Versuchsergebnisse erklären kann, ohne auf die von Michael gemachte, ungewöhnliche Annahme zurückgreifen zu müssen, daß es sich um ein »statisches Gleichgewicht« handle.

denen Broms in der oben beschriebenen Weise ermittelt. Hierbei ergab sich ein Gehalt von 96.6 % Butylbromid; dieser Wert ist so genau, wie bei der kleinen Menge zur Verfügung stehender Substanz erwartet werden konnte.

Universität in Syracuse, N. Y., U. S. A.

184. Oskar Baudisch: Über Nitrat- und Nitrit-Assimilation.

[I. Lichtchemische Mitteilung.]

(Eingegangen am 31. März 1911.)

Schimper¹⁾ hat durch eine Reihe interessanter Untersuchungen festgestellt, daß in belichteten Laubblättern eine besonders intensive Nitratassimilation stattfindet, und ist dadurch zu der Ansicht gelangt, daß die Nitratassimilation analog der Kohlensäureassimilation ein lichtchemischer Prozeß sei. Zaleski²⁾ und Suzuki³⁾ glauben dagegen gezeigt zu haben, daß die Nitratassimilation in grünen Pflanzenteilen ganz unabhängig vom Licht stattfinden kann; ferner hat Frau Balicka Iwanowska⁴⁾ nachgewiesen, daß Pflanzeneiweiß im Dunkeln genau sowie im Licht abgebaut wird. Euler⁵⁾ nimmt nun auf Grund dieser sich widersprechenden Ergebnisse der oben erwähnten Forscher an, daß Schimpers Hypothese nur zum Teil akzeptiert werden kann, d. h. daß nur die schließlich zum Eiweiß führenden Kondensationen vom Licht direkt abhängig sind, nicht aber die Reduktion der Nitrate bzw. Nitrite.

Über die Nitratassimilation in grünen Pflanzen ist überhaupt bis jetzt sehr wenig bekannt geworden. Nach neueren Forschungen ist eine intermediäre Nitritbildung ziemlich sichergestellt.

Die Annahme von Bach, ferner von Laurent und Marchal, die Reduktion gehe über Hydroxylamin (NH_2OH), Formamid ($\text{H}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$) schließlich zu Blausäure (HCN) ist rein hypothetisch⁶⁾.

In rein chemischer Hinsicht ist über die Nitratreduktion mit Hilfe von Lichtenergie bis jetzt nur festgestellt worden, daß Kaliumnitrat in wäßriger Lösung durch Bestrahlung mit Quecksilberdampf-Licht Sauerstoff abspaltet und in Kaliumnitrit übergeht⁷⁾.

1) Schimper, Bot. Ztg. 46; Flora 73 [1890].

2) Zaleski, Bot. Zbl. 87.

3) Suzuki, Bull. coll. Agr. Tokyo 2 u. 3.

4) Frau B. Iwanowska, Bull. Acad. Sc. Cracovie 1903.

5) Euler, »Grundlagen u. Ergebnisse der Pflanzenchemie« 1910.

6) s. Euler, l. c. S. 134. 7) H. Thiele, B. 40, 4914 [1907].