

802. Wl. Krestinsky: Zur Einwirkung der Haloidverbindungen des Phosphors und der Haloidwasserstoffsäuren auf Acetylen- γ -glykole¹⁾.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Forst-Instituts zu Leningrad; vorgetragen auf dem Mendelejeffschen Kongreß am 19. November 1925¹⁾; eingegangen am 21. Juni 1926.]

Die zuerst von Jozitsch²⁾ beschriebenen Acetylen- γ -glykole sind bezüglich ihres Verhaltens gegen die Haloidwasserstoffsäuren und die Haloidverbindungen des Phosphors bisher nur sehr wenig bzw. noch gar nicht erforscht worden. Indessen erschienen gerade Untersuchungen in dieser Richtung von großem theoretischen Interesse, da wir es hier mit einem sehr interessanten Material in bezug auf die Frage nach den intramolekularen Umlagerungen bei Glykolen zu tun haben.

Die Einwirkung von Brom- und Chlorwasserstoff ist bisher nur beim Tetramethyl-butindiol, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{C}:\text{C}\cdot\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$, von G. Dupont³⁾ studiert worden, der angibt, daß als Hauptprodukt der Reaktion mit Bromwasserstoff ein kristallinisches Dibromid vom Schmp. 39° und der Formel $(\text{CH}_3)_2\text{CBr}\cdot\text{C}:\text{C}\cdot\text{CBr}(\text{CH}_3)_2$ entsteht.

Dieses Dibromid^{3), 4)} addiert bei gewöhnlicher Temperatur kein Brom; es wird in der Kälte und bis 60° durch Permanganat nicht oxydiert, erleidet beim Erhitzen mit KOH bis auf 180° keine Veränderung, tauscht die Brom-Atome unter keinen Umständen (K_2CO_3 , KOH, NaOH) gegen Hydroxyl-Gruppen aus, reagiert nicht mit Kalium- und Silberacetat, wird aber durch Salpetersäure oxydiert. Oberhalb 180° liefert es mit KOH einen Kohlenwasserstoff vom Sdp. 123–124°, der beim Hydrieren in Gegenwart von Platinmohr 8 Atome Wasserstoff fixiert. Dupont schreibt dem Kohlenwasserstoff die Struktur $\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{C}:\text{C}\cdot(\text{CH}_3)\text{C}:\text{CH}_2$ aus dem Grunde zu, weil ein Kohlenwasserstoff mit denselben Eigenschaften auch bei der Dehydratation des Ausgangs-Glykols durch Schwefelsäure und ferner auf kontakt-chemischem Wege beim Überleiten von Dämpfen des Glykols über Aluminiumoxyd erhalten wird.

Das obenerwähnte Verhalten des Dibromids steht jedoch mit der von Dupont vorgeschlagenen Formel aus folgenden Gründen nur wenig in Einklang: 1. Tertiär gebundene Brom-Atome müßten unter Rückbildung des Ausgangs-Glykols leicht gegen Hydroxyl-Gruppen austauschbar sein, und 2. ein Dibromid dieser Formel sollte der Einwirkung von Brom und Kaliumpermanganat-Lösung in der Kälte bzw. bei 60° nicht widerstehen.

Zahlreiche eigene Versuche, die Brom-Atome gegen Hydroxyl-Gruppen oder Acetyl-Reste auszutauschen, haben jedoch ebenfalls zu negativen Resultaten geführt. Ich besitze Präparate dieses Dibromids, welche bereits länger als 10 Jahre unter Lösungen von Kaliumcarbonat und Ätznatron (10%) stehen und bisher vollständig unverändert geblieben sind.

Da in der oben erwähnten, nur kurzen Abhandlung von Dupont mithin keine überzeugenden Anhaltspunkte für die vorgeschlagene Struktur-

¹⁾ Protokoll d. Sitzungen d. Rnssisch. Phys.-chem. Ges. **31**, 8 [1926].

²⁾ *H.* **34**, 242 [1902], **35**, 430 [1903], **38**, 657 [1906]. ³⁾ *C. r.* **152**, 198.

⁴⁾ Das von Dupont unter analogen Verhältnissen dargestellte Chlorid schmilzt bei 29° und siedet unter 15 mm Druck bei 62–63°. Über etwaige Umlagerungen dieses Produktes wird nichts mitgeteilt.

Formel angeführt sind, habe ich das Dibromid vom Schmp. 39° nach den Angaben seines Entdeckers dargestellt und mit demselben folgende Untersuchungen ausgeführt:

1. Bestimmung der Molekularrefraktion in alkoholischer und in Toluol-Lösung:

I. Alkohol: $d_4^{20} = 0.81108$, $n_D^{20} = 1.36417$; Gemisch: $d_4^{20} = 0.85902$, $n_D^{20} = 1.37564$. Das Gemisch bestand aus 1.2191 g = 11.98 % Bromid und 8.9539 g = 88.02 % Alkohol.
 II. Toluol: $d_4^{20} = 0.8639$, $n_D^{20} = 1.49556$; Gemisch: $d_4^{20} = 0.93375$, $n_D^{20} = 1.50048$. Das Gemisch bestand aus 1.1793 g = 17.01 % Bromid und 5.7530 g = 82.99 % Toluol. Gef. in Alkohol 55.70, in Toluol 54.83; ber. für $C_6H_{12}Br_2$ $\overline{152.67}$, für $C_8H_{12}Br_{2\frac{1}{3}}$ 55.47.

2. Verhalten gegen Tetranitro-methan als Reagens auf die Äthylen-Bindung: Die Reaktion fiel positiv aus, denn es entstand eine intensive gelbe Färbung.

3. Oxydation des Bromids mit Kaliumpermanganat: Als 5 g Bromid mit 3 g Kaliumcarbonat und 7.5 g Kaliumpermanganat (ber. 4 Atome O auf 1 Mol. Bromid) in 700 ccm Wasser versetzt wurden, entstanden: Aceton (nachgewiesen durch die Jodoform-Probe und die Bildung von Indigo mit *o*-Nitro-benzaldehyd), Oxalsäure (in überwiegender Menge) und α -Oxy-*i*-buttersäure. Die Oxydation wurde durch Kochen am Rückflußkühler ausgeführt. Die Lösung entfärbte sich nach Verlauf von 6 Stdn.; das Manganhyperoxyd wurde abfiltriert, das Filtrat destilliert und mit den ersten 10 ccm die Proben auf Aceton angestellt. Dann wurde die wäßrige Lösung bis auf 200 ccm eingedampft und 24 Stdn. mit Äther extrahiert. Hierbei waren, neben Spuren von Krystallen, fast keine neutralen Produkte nachzuweisen.

Die Lösung wurde dann mit Schwefelsäure angesäuert, die leicht flüchtigen Säuren abdestilliert und der Rest 36 Stdn. mit Äther extrahiert. Schon vor dem Abdestillieren des Äthers war die Bildung großer Krystalle erkennbar, die Menge derselben nahm während des Abdestillierens zu; sie schmolzen bei 102°.

Bei der Titration von 0.1998 g der Säure wurden 31.5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $KMnO_4$ verbraucht, die 99.36 % Oxalsäure entsprechen.

Beim endgültigen Abdampfen des Äthers wurden noch kleine Krystalle erzielt, die zunächst bei 60—75° schmolzen; aus Benzol umkrystallisiert, verwandelten sie sich in feine verfilzte Nadelchen vom Schmp. 79°.

Analyse des Silbersalzes: 0.2341 g Sbst.: 0.1194 g Ag.

$C_4H_7O_3Ag$. Ber. Ag 51.18. Gef. Ag 51.00.

Diese Resultate sprechen eher für die Formel $(CH_3)_2C:CBr.CBr:C(CH_3)_2$. Diese verlangt (unter Hinzurechnung des Inkrements für eine konjugierte Doppelbindung) für die Molekularrefraktion den Wert 55.47, welchem die gefundene Zahl sehr nahe kommt. Die Reaktion mit Tetranitro-methan bestätigt das Vorhandensein von Äthylen-Bindungen. Auch die Oxydationsprodukte stimmen mit dieser Formel besser überein, als mit der Dupontschen. Endlich gibt die Stellung der Brom-Atome an den Doppelbindungen eine gute Erklärung für die Unfähigkeit derselben zu Umsatz-Reaktionen, wie auch für die Stabilität des Bromids gegenüber Alkalien, Kaliumcarbonat, sowie den Acetaten des Kaliums und Silbers. Zu erklären bliebe nur noch der gesättigte Charakter des Dibromids, d. h. das indifferente Verhalten

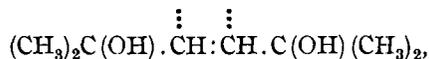
gegen Brom und die schwere Oxydierbarkeit durch Permanganat; dies gelingt vielleicht mit Hilfe folgender Überlegungen:

Bekannt ist, daß die Acetylen-glykole nur 1 Mol. Brom addieren und Dibromide von der Struktur I⁵⁾ bilden, wobei unter R beliebige, unter sich gleiche oder verschiedene Radikale zu verstehen sind; bei den



bisekundären Glykolen erscheint je ein R in α - und δ -Stellung durch Wasserstoff ersetzt. Diese Bromide besitzen einen gesättigten Charakter. Dieselbe Atom-Gruppierung, nur nach Substitution des Broms durch Wasserstoff⁶⁾, liegt in den ditertiären Äthylen-glykolen (II) vor, die sich wie ungesättigte Verbindungen verhalten. Das durch Einwirkung von HBr auf das entsprechende Glykol darstellbare Dibromid $(\text{CH}_3)_2\text{C} : \text{CBr} : \text{CBr} : \text{C}(\text{CH}_3)_2$, verhält sich unebenfalls wie eine gesättigte Verbindung, während das Di-*i*-crotyl, $(\text{CH}_3)_2\text{C} : \text{CH} : \text{CH} : \text{C}(\text{CH}_3)_2$, bekanntlich eine stark ungesättigte Verbindung ist. In beiden Fällen gibt also der Ersatz zweier Wasserstoff-Atome an den Äthylen-Bindungen durch Brom-Atome der ganzen Gruppierung einen gesättigten Charakter.

Das interessante Ergebnis dieses Vergleichs läßt sich ziemlich gut erklären, wenn man versucht, auch hier die Anschauungen von Thiele über sog. Rest- oder Partialvalenzen anzuwenden. Bei den Äthylen-glykolen, bei welchen sich 2 Wasserstoff-Atome an der Doppelbindung befinden, bleiben die Restvalenzen unabgesättigt:



und die ganze Verbindung zeigt einen deutlich ungesättigten Charakter: sie addiert Brom, entfärbt Permanganat usw. Bei dem Dibrom-glykol, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CBr} : \text{CBr} \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$, dagegen nehmen die Brom-Atome die gesamten Restvalenzen der mittleren Kohlenstoff-Atome auf sich und machen dadurch die zwischen ihnen gelegene Äthylen-Bindung inaktiv.

Dasselbe gilt in noch größerem Maße für den zweiten Fall, weil wir es hier mit einem konjugierten System zweier Äthylen-Bindungen zu tun haben, die schon in sich selbst bis zu einem gewissen Grade abgesättigt sind. Auf diese Weise erhält das stark ungesättigte System des Di-*i*-crotyls, $(\text{CH}_3)_2\text{C} : \text{CH} : \text{CH} : \text{C}(\text{CH}_3)_2$, bereits im Dibromid, $(\text{CH}_3)_2\text{C} : \text{CBr} : \text{CBr} : \text{C}(\text{CH}_3)_2$, einen gesättigten Charakter.

4. Einwirkung von Zinkstaub in Gegenwart von Alkohol auf das Dibromid vom Schmp. 39°.

Schüttet man das Dibromid durch den Rückflußkühler in eine Flasche mit Zinkstaub und bis zum Sieden erhitztem Alkohol ein, so verläuft die Reaktion lebhaft ohne weiteres Erwärmen, und bei der Destillation des Flaschen-Inhalts mit Wasserdampf wird das Kühlrohr durch feder-artige Krystalle von campher-ähnlichem Geruch verstopft. Schmp. 35°. Beim Stehen an der Luft verändern sich diese Krystalle in kurzer Zeit (10–30 Min.), verlieren ihren Geruch und verwandeln sich in eine weiße amorphe Masse,

⁵⁾ Jozitsch, *Ж.* **35**, 430 [1903]; G. Dupont, *A. ch.* [8] **30**, 519–524 [1913].

⁶⁾ Salkind, *Ж.* **45**, 1875 [1913], **46**, 1527 [1914], **48**, 528 [1916]; vergl. auch die auf S. 1936 dieses Heftes folgende Abhandlung von Salkind und Kruglow.

die in Alkohol, Äther, Benzol, Petroläther, Aceton, Essigester, Kohlenstoff-tetrachlorid, Essigsäure-anhydrid, Toluol, Phenol, Nitro-benzol und Naphthalin unlöslich ist. Beim Erhitzen im Reagenrohr auf 160° zersetzt sich dieser Stoff so stürmisch, fast explosions-artig, daß der Inhalt aus dem Rohr herausgeschleudert wird.

Wegen der schnellen Veränderung (schon beim Abwägen) des Kohlenwasserstoffes vom Schmp. 35° (die Halogen-Probe verlief negativ) an der Luft, ist es nicht gelungen, ihn zu verbrennen, sein Molekulargewicht zu bestimmen oder ihn sonstwie näher zu untersuchen. Dasselbe gilt auch für das amorphe, schon unter gewöhnlichen Verhältnissen explosive Produkt, bei welchem lediglich festzustellen war, daß es Sauerstoff enthält und seine Entstehung wahrscheinlich einer gleichzeitigen Kondensation und Oxydation des Kohlenwasserstoffes vom Schmp. 35° verdankt.

5. Einwirkung von Phosphortribromid auf Tetramethyl-butindiol.

Zum Unterschiede von der Reaktion mit Bromwasserstoff wird bei der Einwirkung von Phosphortribromid auf das Glykol in Benzol-Lösung bei etwa 0° ein Gemisch isomerer Dibromide erhalten, welches bei 13 mm Druck zwischen 100—118° siedet.

In der folgenden Tabelle sind zusammengestellt: Siedepunkte einzelner, zuvor sorgfältigst fraktionierter Anteile, deren Menge, ihr spez. Gew. und die refraktometrischen Zahlen.

Fraktion	Sdp. ₁₃ (°)	Menge in %	Farbe	d_4^{20}	Drehungs- winkel	n_D^{20}	M.-R. _D ²⁰	Br %
1	80—95	9.8	grünlich					
2	95—99	2.8	gelb					
3	100—104	6.9	farblos; kristallisiert beim Erkalten und Destillieren in der Hauptmasse	1.5237	30° 27'	1.53975	55.16	59.03 59.06
4	104—108	3.4	flüssig; beim Er- kalten nur wenige Krystalle					
5	108—111	6.5	flüssig, schwach vio- lett	1.5358	29° 17'	1.54544	55.22	59.6 59.23
6	111—113	6.1	violett, manchmal grün	1.5574	28° 22'	1.54981	54.8	
7	113—116	1.6	farblos	—	—	—	—	58.97
8	116—118	12.0	farblos	1.5416	28° 2'	1.55137	55.48	59.08 59.02
		49.1		1.5429	28° —	1.55153	55.47	
Krystallinisches Dibromid aus der Fraktion 100—104°: Schmp. 46—48°.							55.9 i. Alkohol	59.59 59.55
Ber. für C ₈ H ₁₂ Br ₂ $\frac{1}{1}$							52.67	59.66
Ber. für C ₈ H ₁₂ Br ₂ $\frac{1}{3}$							55.47	

Aus dieser Tabelle ist zu ersehen, daß bei der Einwirkung von Phosphortribromid kein Dibromid vom Schmp. 39°, sondern ein Gemisch isomerer

Substanzen erhalten wird. Aus der Fraktion 100—104° (13 mm) scheiden sich leicht Krystalle vom Schmp. 46—48° aus, die sehr veränderlich sind und beim Stehen im offenen Reagensrohr allmählich zerfließen. Die auf einer porösen Platte abgepreßte Substanz wird von Tetranitro-methan nicht gelb gefärbt.

0.1456 g Sbst.: 0.2039 g AgBr. — 0.4171 g Sbst.: 0.5836 g AgBr. — Ber. Br 59.7. Gef. Br 59.59, 59.55.

Bestimmung von M.-R._D²⁰ in Alkohol-Lösung (15.24 % Bromid und 84.75 % Alkohol): Alkohol: $d_4^{20} = 0.8114$, $n_D^{20} = 1.36417$; Gemisch: $d_4^{20} = 0.8696$, $n_D^{20} = 1.37732$.

Ber. für $C_8H_{12}Br_2$ \bar{I} 52.67, für $C_8H_{12}Br_2$ \bar{II} 55.47. Gef. 55.9.

Beim Erhitzen mit 10-proz. Kaliumcarbonat-Lösung am Rückflußkühler löst sich die Hauptmenge des Bromids auf, und nur ein kleiner Teil wird in eine Flüssigkeit verwandelt, welche dann nicht mehr krystallisiert. Filtriert man die Lösung durch ein nasses Filter vom flüssigen Bromid ab, sättigt dieselbe mit Kaliumcarbonat und extrahiert mit Äther, so hinterbleiben nach dem Abdampfen des letzteren Krystalle, welche, aus Benzol umgelöst, bei 95° schmelzen und bei sorgfältigem Mischen mit Krystallen des Ausgangs-Glykols den gleichen Schmelzpunkt zeigen. Hieraus folgt, daß sie das ursprüngliche Tetramethyl-butindiol darstellen. Demzufolge muß dem Dibromid vom Schmp. 46—48° die Formel $(CH_3)_2CBr.C:C.CBr(CH_3)_2$ zukommen. Die zu hohen Zahlen für die Molekularrefraktion kann man der partiellen Isomerisation des Bromids in Lösung zu einem Bromid mit konjugierten Äthylen-Bindungen zuschreiben. Daß eine solche Umwandlung leicht vonstatten geht, ist aus folgendem Versuch zu ersehen: Das auf einer porösen Platte frisch abgepreßte Bromid wird durch Tetranitro-methan nicht gefärbt; nimmt man aber die Krystalle von der Platte ab und läßt sie an der Luft liegen, so benetzen sie sich schon nach Verlauf von einigen Minuten und beginnen, sich mit dem Reagens zu färben; sie müssen dann von neuem sorgfältig abgepreßt werden, damit die Färbung wieder verschwindet. Die von der Platte aufgesaugte Substanz färbt sich stets mit Tetranitro-methan.

Die übrigen Fraktionen (Sdp.₁₃ 111—113° bzw. 116—118°), die bei der Einwirkung von Phosphortribromid erhalten werden, stellen zweifellos völlig voneinander verschiedene isomere Dibromide von nicht aufgeklärter Struktur dar. Diese unterscheiden sich durch ihre Farbe (die erstere ist stets gefärbt), den Geruch und das spez. Gewicht, das bei der Fraktion 111—113° am höchsten ist; beide werden von Tetranitro-methan gefärbt und enthalten folglich Äthylen-Bindungen.

Analyse der Fraktion vom Sdp.₁₃ 116—118°: 0.2284 g Sbst.: 0.2995 g CO₂, 0.0102 g H₂O. — 0.2877 g Sbst.: 0.3807 g CO₂, 0.1204 g H₂O. — 0.3320 g Sbst.: 0.4354 g CO₂, 0.1356 g H₂O. — 0.4062 g Sbst.: 0.5634 g AgBr. — 0.3630 g Sbst.: 0.5038 g AgBr. — 0.2624 g Sbst.: 0.3643 g AgBr.

$C_8H_{12}Br_2$. Ber. C 35.83, H 4.51, Br 59.66.

Gef. „ 35.76, 36.09, 35.77, „ 4.47, 4.68, 4.57, „ 59.02, 59.06, 59.08.

In den übrigen Fraktionen wurde nur der Brom-Gehalt bestimmt (vergl. obige Tabelle). Für alle Fraktionen sind refraktometrische Bestimmungen ausgeführt worden.

Aus der Fraktion vom Sdp.₁₃ 116—118° wurde durch Einwirkung von Zinkstaub in Alkohol ein flüssiger Kohlenwasserstoff vom Sdp. 126—127° erhalten.

Mol.-Gew. in Benzol: C_8H_{12} . Ber. 108. Gef. 106. — $d_4^{20} = 0.7680$; $n_D^{20} = 1.48143$; $n_D^{25} = 1.47678$.

Für C_8H_{12} , $\bar{1}$ ber. 34.94, für C_8H_{12} , $\bar{3}$ ber. 37.74. M.-R. $_D^{20}$ gef. 40.09.

Auch dieser Kohlenwasserstoff oxydiert sich außerordentlich schnell, so daß er bereits bei der Probe-Entnahme aus der Ampulle zur zweiten Analyse so weit oxydiert war, daß die Daten der Analyse beeinflußt erscheinen.

0.1572 g Sbst.: 0.5017 g CO_2 , 0.1606 g H_2O . — 0.2412 g Sbst.: 0.7569 g CO_2 , 0.2443 g H_2O .

C_8H_{12} . Ber. C 88.81, H 11.19. Gef. C 87.04, 85.58, H 11.42, 11.32.

Rechnet man aber beide Analysen nicht auf Gramm Substanz, sondern auf die Summe von C + H um, die sich aus den analytischen Daten ergibt, so erhält man:

C 88.37, 88.32, H 11.63, 11.68.

An der Luft verändert sich der Kohlenwasserstoff schnell und geht aus einer beweglichen Flüssigkeit in eine dicke, vaseline-artige Masse über.

Das im Voranstehenden mitgeteilte Material ist nur ein vorläufiges und bedarf noch weiterer Bearbeitung; es genügt aber, um folgende Erwägungen anzustellen:

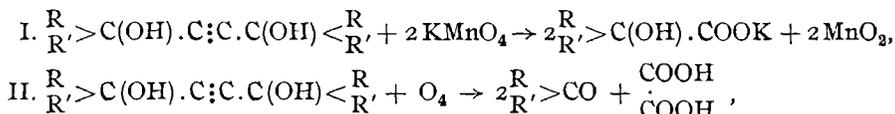
Zweifellos bildet das Tetramethyl-butindiol bei Einwirkung der hier in Rede stehenden Reagenzien wenigstens vier isomere Dibromide⁷⁾: Ein krystallinisches (Schmp. 39⁰) bei Einwirkung von HBr, sowie ein krystallinisches (Schmp. 46—48⁰) und zwei flüssige bei Einwirkung von PBr_3 . Nur einer dieser Substanzen kann man die begründete Formel eines Acetylen-dibromids, $(CH_3)_2CBr:C:C.Br(CH_3)_2$, zuschreiben; die übrigen stellen Verbindungen mit 2 Äthylen-Bindungen in konjugierter Stellung dar. Die Natur und der Charakter dieser Substanzen werden gegenwärtig untersucht. Es ist möglich, daß diese Bromide im Verhältnis der Tautomerie zueinander stehen.

Nimmt man für das Dibromid vom Schmp. 39⁰ die Formel $(CH_3)_2C: CBr: CBr: C(CH_3)_2$ an, so lassen sich die isomeren Gruppierungen aus dieser durch gegenseitige Verschiebung der Methyl-Gruppen und Brom-Atome ableiten.

Schließlich ist noch die Frage aufzuwerfen, ob nicht schon die Acetylen-glykole selbst in ihren Lösungen ähnliche Tautomerie-Verhältnisse aufweisen:



Dieser Gedanke findet eine gewisse Bestätigung in den Resultaten der Oxydation dieser Glykole durch Permanganat. Wie G. Dupont⁸⁾ gezeigt hat, verläuft diese Oxydation gleichzeitig nach zwei Richtungen:



wobei der Verlauf nach dem zweiten Schema oft überwiegt. Beim Tetramethyl-butindiol sind dementsprechend als Oxydationsprodukte α -Oxy-i-buttersäure und Oxalsäure von Dupont nachgewiesen worden.

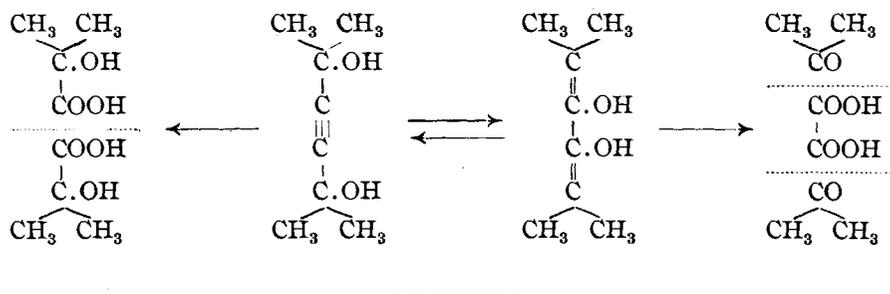
⁷⁾ Es ist möglich, daß die Fraktion 100—104⁰ (13 mm) in ihrer flüssigen Phase noch ein weiteres Isomeres enthält.

⁸⁾ A. ch. [8] 30, 529—531.

Gemeinschaftlich mit Hrn. Stud. N. Persianzewa haben wir dieses Glykol dreimal oxydiert, und zwar unter Verwendung von ein, zwei und drei Atomen aktiven Sauerstoffs auf ein Molekül Glykol. Aus je 15 g des letzteren erzielten wir hierbei:

Sauerstoff-Menge	Aceton-Menge g	Menge des nicht reagierenden Glykols g	flüchtige Säuren	Oxalsäure g	α -Oxy- <i>i</i> -buttersäure g	Konzentration der KMnO_4 -Lösung %
1 Atom	2	7	nicht ermittelt	durch Springen des Gefäßes gingen die Produkte verloren		0.5
2 Atome	4	3.5	„	2.5	1.5	1
3 Atome	5.5	nicht bestimmt	Spuren Ameisen- und Essigsäure	6	4	1.5

Wie mir scheint, lassen sich die Oxydationsprodukte nach dem II. Schema von Dupont besser erklären, dem man folgende Vorstellungen zugrunde legen kann, die dann analog auch für die Deutung des Bildungs-Mechanismus der Bromide verwertbar sind:



308. J. Salkind und A. Kruglow: Einwirkung von Bromwasserstoff auf ein Glykol der Acetylen-Reihe.

(Eingegangen am 6. Juli 1926.)

Die Einwirkung von Bromwasserstoff auf die Glykole der Acetylen-Reihe ist bis jetzt nur wenig untersucht worden. G. Dupont¹⁾ erwähnt in seiner Arbeit über die Acetylen- γ -glykole mit nur wenigen Zeilen zwei isomere Dibromide $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{Br}_2$, die er aus Tetramethyl-butindiol erhalten hat. Die Eigenschaften des einen von diesen Körpern (Schmp. 39°) wurden später von dem einen von uns untersucht²⁾. Als dem ersten Produkt der Einwirkung von Bromwasserstoff auf das Glykol sollte diesem Dibromid die Formel I entsprechen, aber die Reaktions-Trägheit der Halogen-Atome, wie

¹⁾ A. ch. [8] 30, 514.

²⁾ Protokoll d. Sitzungen d. Russisch. Phys.-chem. Ges. 31, 9; eine ausführliche Abhandlung erscheint demnächst im Journal der Russisch. Phys.-chem. Gesellschaft.