

Über die Einwirkung von Brom auf Allylkohol.

(Vorläufige Mittheilung.)

Von Isidor Fink.

(Aus dem chem. Universitätslaboratorium des Prof. Ad. Lieben.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Juli 1887.)

In den Arbeiten von Markownikoff¹ und von Tollens² über die Einwirkung von Brom auf Allylkohol ist nur das Dibromhydrin $C_3H_6OBr_2$ als Einwirkungsproduct beobachtet, und der eventuellen Gegenwart von Wasser bei der Bromirung keine andere Bedeutung beigelegt worden, als dass sie die Heftigkeit der Reaction abschwächt. Erst in den Abhandlungen von Lieben und Zeisel³ über Condensationsproducte der Aldehyde wurde hervorgehoben, dass bei der Bromirung ungesättigter Alkohole in Gegenwart von Wasser erhebliche Mengen Bromwasserstoff in das Lösungswasser übergehen, so dass bei Bromirung von Crotonylalkohol circa 37%, bei der von Tiglylalkohol sogar 67% des bis zur Entfärbung zugesetzten Broms Bromwasserstoff bilden.

Herr Prof. Lieben forderte mich auf bei dem leichter beschaffbaren Allylkohol die Einwirkung des Broms, sei es bei Ausschluss, sei es bei Gegenwart von Wasser, genauer zu untersuchen und namentlich zu ermitteln, welche andere Producte unter gleichzeitiger Bildung von Bromwasserstoff neben Dibromhydrin entstehen.

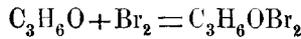
Ich fand nun, ebenso wie Lieben und Zeisel bei den homologen Alkoholen gefunden hatten, dass auch Allylkohol

¹ Zeitschr. f. Ch. u. Pharm. 1864.

² Ann. d. Ch. u. Ph. 156.

³ Monatsh. f. Ch. 1880 S. 829 und 1886 S. 58.

stets gleich viel Brom aufnimmt, einerlei, ob er bei Gegenwart oder Ausschluss von Wasser bromirt wird. In beiden Fällen bleibt jedoch die aufgenommene Brommenge hinter der theoretisch nach der Gleichung



berechneten um circa 8% zurück. Der Grund dürfte wohl nur in einer Verunreinigung des angewandten Allylkohols liegen, und zwar konnte die Gegenwart eines gesättigten primären Alkohols (wahrscheinlich Propylalkohol) nachgewiesen werden.

Bei trockener Bromirung entsteht lediglich nur Dibromhydrin, dessen Siedepunkt unter 17 Mm. Druck ich bei 118° gefunden habe. Wird die Bromirung bei Gegenwart von Wasser vorgenommen, so entsteht ausser Dibromhydrin auch noch Monobromhydrin und Bromwasserstoff. Der Siedepunkt des Monobromhydrins wurde bei 138° unter 17 Mm. Druck gefunden, liegt also niedriger als man hätte erwarten können. Trotzdem kann ich mit Rücksicht auf die Zusammensetzung $\text{C}_3\text{H}_7\text{BrO}_2$ und das chemische Verhalten dieses Körpers, der beim Kochen mit Wasser Glycerin liefert, mit Natriummethylat ein Methylin mit essigsaurem Silber und Essigsäure Triacetin gibt, nicht zweifeln, dass er wirklich Monobromhydrin ist.

Die bei der Bromirung gebildete Bromwasserstoffsäure betrug circa 45% des angewandten Broms, und zwar erwies sich ihre Menge so ziemlich unabhängig von dem Grade der Verdünnung und von der Temperatur. Ihr reichliches Auftreten ist theils aus der Bildung des Monobromhydrins (an Stelle von Dibromhydrin) zu erklären, theils aber auch auf den Umstand zurückzuführen, dass sowohl Di- als Mono-bromhydrin in wässriger Lösung leicht (z. B. beim Schütteln mit kohlensaurem Kalk) Bromwasserstoff abgeben.