

Über die Einwirkung des Bromwasserstoffs und der Schwefelsäure auf primäre Alkohole

von

Oberarzt Ph. et Med. Dr. **L. Niemiłowicz.**

Aus dem chemischen Laboratorium des k. und k. Militär-Sanitäts-Comité's in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. October 1889.)

Für die vorliegende Abhandlung habe ich mir die Aufgabe gestellt, zu ermitteln, ob es möglich ist, durch concentrirte Schwefelsäure den primären Alkoholen ein Wassermolekül zu entziehen und die gewissermassen im Entstehungszustande befindlichen Olefine sofort mit Brom zu sättigen, wodurch nicht nur eine einfache Darstellungsmethode der Dibromide gegeben, sondern auch eine bessere Ausbeute an denselben zu erwarten wäre. Um die Bromirung auszuführen schien mir Brom in Substanz nicht geeignet zu sein, und zwar sowohl wegen seiner schweren Vertheilbarkeit, als auch wegen der niederen Siedetemperatur, die eine Erhitzung der Mischung unmöglich macht.

Ich habe deshalb zu der Thatsache, dass wässerige concentrirte Bromwasserstoffsäure mit englischer Schwefelsäure theilweise freies Brom bildet, Zuflucht genommen und damit die gewünschten Resultate erzielt.

Nachdem bisher meines Wissens die Einwirkung beider Säuren auf einander nicht näher studirt wurde, muss ich Einiges darüber vorausschicken.

Einwirkung der Bromwasserstoffsäure auf Schwefelsäure.

Wenn man wässerige Bromwasserstoffsäure in concentrirte Schwefelsäure eingiesst, so entwickeln sich Bromwasserstoff-

säure, schwefelige Säure und Brom, welches in Form einer rothen feinen Emulsion durch einige Zeit sich erhält.

Für die im Nachfolgenden zu beschreibenden Versuche, war es von Wichtigkeit, zu ermitteln, wie viel Brom bei einer gewissen Concentration der Bromwasserstoff- und Schwefelsäure frei wird und in welchem Verhältnisse die Brommenge zu der Reactions-temperatur und zu der Menge der beiden aufeinander reagirenden Säuren steht.

Zu diesem Zwecke habe ich eine Reihe von Versuchen ausgeführt, die in einer unten stehenden Tabelle zusammengestellt sind.

Verwendet wurde eine Bromwasserstoffsäure vom Siedepunkt 125° (760 mm), specifischen Gewichte 1.490 (bei 15°) entsprechend 46.865% BrH, und eine Schwefelsäure vom specifischen Gewichte 1.842 (bei 15° C.).

Die Einwirkung dieser beiden Säuren auf einander wurde folgendermassen ausgeführt.

Ein Fractionirkölbchen in welchem ein Thermometer eingesenkt war, wurde mit einer gewogenen Menge Schwefelsäure beschickt und mit einem Scheidetrichter, in welchem sich eine gewogene Menge Bromwasserstoffsäure befand, derart luftdicht verbunden, dass sowohl die Ausflussmündung des Scheidetrichters, als auch die Kugel des Thermometers unter die Schwefelsäure tauchten. Die seitlich angebrachte Abzugröhre wurde knieförmig abgebogen und mit zwei Peligot'schen Röhren, welche Kalilauge vom specifischen Gewichte 1.27 enthielten, verbunden. Sie standen ihrerseits mit einer Luftpumpe in Verbindung, um jederzeit eine Saugwirkung ausüben zu können.

Das Einfließen der Bromwasserstoffsäure in Schwefelsäure verursacht eine bedeutende Wärmeentwicklung. Bei vorsichtigem Zusatz von Bromwasserstoffsäure kann unter Anwendung von Kühlung und Erwärmung eine innerhalb 5° constante Temperatur des Säuregemisches erzielt werden. Unter allen Umständen tritt eine Rothfärbung in Folge ausgeschiedenen Broms ein, gleichzeitig entwickelt sich schwefelige Säure und nebenbei auch Bromwasserstoff, der aus der wässerigen Lösung ausgetrieben wird. Diese Producte entweichen zum grossen Theile schon während des Einfließens und werden, da man mit Hilfe

der Pumpe saugt, durch die Peligot'schen Röhren durchgetrieben und dort von der Kalilauge absorbiert. Um die letzten Spuren Bromwasserstoffsäure der Reaction zuzuführen, wird heisse Luft durchgezogen.

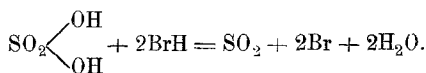
Die von der Kalilauge absorbierte schwefelige Säure wird durch das gleichzeitig oder nachträglich übergehende Brom zu Schwefelsäure oxydirt und, wie ich mich durch viele Versuche überzeugt habe, ist die Menge der gebildeten Schwefelsäure äquivalent der doppelten Menge des freien Broms,¹ vorausgesetzt, dass die Kalilauge vollkommen frei von anderen oxydirbaren Substanzen gewesen ist.

Aber auch in diesem Falle kann man durch eine nachträgliche Oxydation der Lösung mit Kaliumpermanganat die ganze Menge der gebildeten schwefeligen Säure als Schwefelsäure erhalten und bestimmen.

Die Versuchsreihen und die Anordnung derselben ist aus der folgenden Tabelle ersichtlich.

Die Menge der verwendeten Bromwasserstoff-Schwefel- säure	Reactions- Temperatur	Die Menge des in Brom und Wasserstoff zer- legten Bromwasser- stoffs in Procenten
1 : 4	0—5°	74·24%
	25—30	65·67
	55—60	62·39
	105—110	60·47
	165—170	38·82
1 : 10	0—5°	74·88
	25—30	66·24
	55—60	63·41
	105—110	61·89
	165—170	39·84

¹ In der concentrirten Schwefelsäure verläuft der Process, welcher durch die Bromwasserstoffsäure hervorgerufen wird, folgendermassen



Also einem Äquivalent schwefeliger Säure entsprechen 2 Äquivalente Brom.

Aus diesen Versuchen, die unter ungefähr demselben Druck vorgenommen worden sind, geht:

1. die interessante Thatsache hervor, dass, je höher die Temperatur, desto geringer die Zersetzung der Bromwasserstoffsäure ist, und umgekehrt in niederen Temperaturen bedeutend mehr Brom frei wird;

2. dass die Menge des wasserentziehenden Mittels (Schwefelsäure) bis zu einem gewissen Grade die Bromentwicklung begünstigt.

Über diese obere Grenze hinaus ist die Grösse des Überschusses von kaum merkbarer Bedeutung. Andererseits habe ich mich überzeugt, dass es nicht rathsam ist, weniger Schwefelsäure als die vierfache Menge der Gesamt-Bromwasserstoffsäure zu nehmen und besonders für die technische Darstellung der unten beschriebenen Bromderivate möchte ich diese Menge als die unterste Grenze festhalten. Dazu kommt noch der häufig wichtige Umstand in Betracht, dass eine grössere Menge Schwefelsäure nicht so leicht als eine geringere durch Wasserbindung erwärmt wird und dass es deshalb mit grösseren Überschüssen leichter ist, eine constante Temperatur festzuhalten.

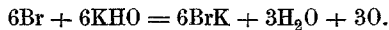
Auf diese Art ist es mir möglich geworden die Menge der Bromwasserstoffsäure zu bestimmen, welche diejenige Quantität Brom liefert, die zur Bildung der Dibromide nothwendig ist.

Dabei ist aber zu berücksichtigen, dass die Wirkung von Schwefelsäure und Bromwasserstoffsäure auf Alkohole zur Bildung der folgenden Producte Veranlassung geben kann.

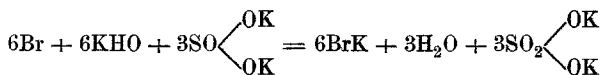
In der Kalilauge geht Folgendes vor sich:



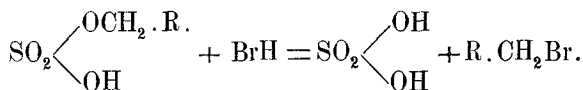
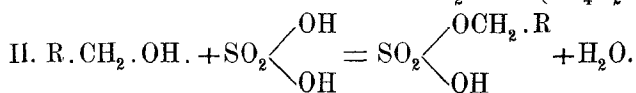
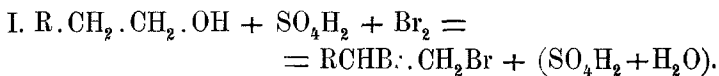
oder anders ausgedrückt:



Bei Anwesenheit der schwefeligen Säure wird dieselbe zur Schwefelsäure oxydirt nach der Gleichung



wobei wieder ein Äquivalent Schwefelsäure zwei Äquivalenten Brom entspricht.



Ausserdem kann die Bromirung noch weitergehen, wobei sich auch höhere Bromide bilden.

Thatsächlich finden auch diese Reactionen statt.

Die Reaction nach der Formel II wird durch jenen Theil der Bromwasserstoffsäure besorgt, welcher sich nicht in Brom und Wasserstoff zerlegt hat und man kann z. B. aus Methyl und Äthylalkohol beinahe alles als Monobromid erhalten.¹

Bei den höheren Alkoholen entstehen vorwiegend die Dibromide, da die Anfangsgeschwindigkeit der Esterbildung im ersten Momente so gering ist, dass nur ein kleiner Theil des Alkohols durch die Bromwasserstoffsäure in das Monobromid verwandelt wird, während der Rest sich nach der Gleichung II zersetzt.

Ich habe mich nun überzeugt, dass jeder Alkohol (mit Ausnahme des Methyl- und Äthylalkohols) bei einer bestimmten Temperatur im Sinne der Gleichung I verändert wird und bei dieser Temperatur ein Maximum an Ausbeute von Dibromid liefert.

Diese Temperatur schwankt innerhalb gewisser Grenzen und ist für verschiedene Alkohole verschieden und geradezu für diese charakteristisch.

Ich werde diese Temperatur fortan als Dehydrattemperatur bezeichnen.

Eine Reihe von Versuchen, die ich ausgeführt habe, zeigt, dass diese Temperatur in einer bestimmten Beziehung zur Einwirkungsdauer und der Bromzahl (die Menge des in Schwefelsäure aufgelösten Broms) steht und ich werde in einer nächsten

¹ Diese Umstand hat schon Grosheintz Bulletin de la société chimique Bd. 30, pag. 98, benützt, um mit Hilfe von Bromkali und von Schwefelsäure aus Allylalkohol das Allylbromid darzustellen.

Abhandlung über diese theoretisch nicht unwichtigen Verhältnisse weiter berichten. Für jetzt theile ich mit, dass die Maximalausbeute an Dibromid

für den Propylalkohol bei 60°

Normalbutylalkohol	„	50
Isobutylalkohol	„	40
Isoamylalkohol	„	30° liegt.

Alle diese Dibromide werden folgendermassen dargestellt:

Man gibt in einen Kolben eine Menge Schwefelsäure, die dem vierfachen Gewicht der berechneten Bromwasserstoffsäure entspricht, verbindet denselben mit einem Scheidetrichter, dessen Auslauf neben einem Thermometer unter die Schwefelsäure taucht und anderseits mit einem schief nach aufwärts gerichteten Kühler, der mit zwei Waschflaschen mit Wasser und mit einer Wasserluftpumpe in Verbindung steht. Mit der letzteren übt man eine Saugwirkung aus, die gerade genügt, um die Flüssigkeit aus dem Scheidetrichter in den Kolben überzuführen. Man muss sich den Apparat so herrichten, dass er jedesmal erwärmt und wieder gekühlt werden kann.

Die Reaction wird so eingeleitet, dass man in den gekühlten Kolben zuerst einige Cubikcentimeter Bromwasserstoffsäure (specifisches Gewicht 1.49) ablässt, umschwenkt und unter Kühlung Alkohol hineinlaufen lässt, ohne dass die Dehydrattemperatur erreicht wird. Dann setzt man wieder Bromwasserstoffsäure zu bis zur Trübung und Rothfärbung und erwärmt¹ bis auf die Dehydrattemperatur. Sobald sich die Flüssigkeit entfärbt, kühlt man den Kolben, setzt wieder Bromwasserstoffsäure zu, schwenkt um, erwärmt, lässt sich entfärben, kühlt ab und so weiter, bis die ganze Bromwasserstoffsäure verbraucht wurde. Zum Schluss erwärmt man beinahe bis zur Entfärbung und kühlt ab.

Die bei dieser Operation entstehenden Monobromide lösen sich in der warmen Schwefelsäure, während die Dibromide und die höheren Bromderivate in Form eines schweren Öles sich abscheiden.

¹ Man darf nicht zu lange warten, damit sich das abgespaltene Brom nicht absetzt, sonst geht der Vortheil der Methode verloren.

Man trennt sie ab, indem man die Schwefelsäure abgiesst und das ausgeschiedene Öl zuerst mit schwefeliger Säure (dieselbe, befindet sich in genügender Quantität in den Waschflaschen) tüchtig schüttelt, dann mit Wasser, verdünnter Sodalösung, und schliesslich wieder mit Wasser wäscht.

Bei dieser Behandlung soll sich das Product entfärben und eine rein weisse Farbe annehmen. (Man trocknet es dann über Chlorcalcium und unterzieht es einer fractionirten Destillation im luftverdünntem Raume).

Die abgegoessene Schwefelsäure wird zur Gewinnung des Monobromides verwendet, indem man sie unter Zusatz von Bromwasserstoffsäure erwärmt und abdestillirt.

Auf diese Art kann man die Operation beinahe mit quantitativer Ausbeute ausführen. Die überschüssige Bromwasserstoffsäure kann ebenfalls aus den Waschflaschen gewonnen und die Schwefelsäure direct im Kolben rectificirt werden.

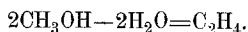
Einwirkung des Bromwasserstoffs und der Schwefelsäure auf Methyl- und Äthylalkohol.

Die beiden Alkohole liefern nur Monobromide, und zwar Äthylalkohol nur das Äthylbromid der Methylalkohol sowohl Monomethylbromid als aus Monobromäthan. Da der Methylalkohol keine Dehydrattemperatur besitzt, indem man eine vollständige Entfärbung der durch Brom gefärbten Schwefelsäure mit diesem Alkohol nicht erzielen kann, so hat man auch keinen Anhaltspunkt für das Temperaturoptimum. Bei höherer Temperatur bildet sich mehr, bei niederer weniger Monobromäthan.¹

Das aus Schwefelsäure abdestillirte Öl bestand bei Äthylalkohol beinahe ausschliesslich aus einer nach Chloroform riechenden, leichtbeweglichen Flüssigkeit die bei 39° siedete und deren Analyse folgende Resultate ergab:

- I. 0·3678 g Substanz gaben 0·2894 g CO₂ und 0·1468 g H₂O.
 II. 0·4021 g Substanz gaben 0·6935 g AgBr.

¹ Übereinstimmend mit der Thatsache, dass man dort, wo sich Methylen bilden sollte, immer das Äthylen bekommt



In 100 Theilen			Berechnet für
C	H	Br	C_2H_5Br
I 22·06	4·11	—	C = 22·02%
II —	—	73·28	H = 4·58
			Br = 73·40.

Der Methylalkohol gab bei der Destillation aus der Schwefelsäure nach Sättigung mit Bromwasserstoff

- a) einen flüchtigen Körper, der in einer Kältemischung gesammelt bei 5° siedete,
- b) einen anderen, der sich in dem bei 15° gehaltenen Waschwasser condensirte.

Der Körper *a* konnte wohl nichts Anderes als Methylbromid, der Körper *b*, der den Siedepunkt 39° und alle Eigenschaften des aus Äthylalkohol erzeugten Bromides zeigte, nichts Anderes als Monobromäthan sein.

Dibromide habe ich bei keinem der beiden Alkohole gefunden, obwohl der Äthylalkohol ganz deutlich eine Entfärbung der schwefelsauren Bromlösung zeigt.

Einwirkung auf den Normalpropylalkohol.

Wenn man Propylalkohol nach der gegebenen Vorschrift behandelt, so bilden sich hauptsächlich drei Körper.

Der eine geht theilweise in die Waschflasche über und kann aus der überstehenden mit Bromwasserstoff gesättigten Schwefelsäure abdestillirt werden, der zweite und dritte befinden sich in dem schweren Reactionsproducte unter der Schwefelsäure.

Der Körper eins und drei finden sich nur in geringen Quantitäten vor, der Körper zwei, der, wie ich gleich bemerke, das Dibromid ist, kann bis 60% der berechneten Menge rein gewonnen werden.

Der aus der Schwefelsäure unter Wasser abdestillirte Körper siedete bei 71° und zeigte folgende Zusammensetzung:

I 0·2933 *g* Substanz gaben 0·3167 *g* CO₂ und 0·1490 *g* H₂O.

II 0·4551 *g* Substanz gaben 0·6926 *g* AgBr.

In 100 Theilen			Berechnet für
C	H	Br	C_3H_7Br
I 29·44	5·64	—	C = 29·27%
II —	—	64·75	H = 5·69
			Br = 65·04.

Daraus folgt, dass der aus der Schwefelsäure abdestillirte Körper das Monobrompropan $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$ ist.

Das schwere Öl welches die Körper zwei und drei enthält, muss im Vacuum fractionirt werden.

Diese Regel gilt nicht nur für die aus dem Propylalkohol gewonnenen Producte, sondern in viel höherem Masse für die entsprechenden Derivate der höheren Alkohole.

Es bilden sich, besonders wenn man die Dehydrattemperatur überschreitet, höhere Bromide, welche bei normalem Druck sich zersetzen und die Reindarstellung der Fractionen vereiteln würden.¹

Meiner Erfahrung nach darf der Druck nicht höher als 150 mm Quecksilber sein.

Der Apparat zur fractionirten Destillation im Vacuum kann natürlich beliebig gemacht werden.

Am besten ist der von J. W. Brühl² oder der von Spencer B. Newbury³ angegebene.

Ich habe bei dem Brühl'schen Apparat die Vereinfachung getroffen, dass der Deckel an der Revolvervorlage durch einen paraffinirten Korkstöpsel mit drei Bohrungen vertauscht wurde, in welche ein Vorstoss für den Fractionirkolben, die Axe des Eprovettengestells und ein Saugrohr für die Luftpumpe eingesetzt waren.

Auf diese Art fractionirend erhielt ich aus dem Reactionsproducte des Propylalkohols :

¹ Um die Bildung der höheren Bromide auf ein Minimum zu reduciren, muss man sich genau an die Dehydrattemperatur halten und nur die für das Dibromid berechnete Menge Bromwasserstoffsäure verwenden.

² Berichte der deutschen chemischen Gesellsch., XXI, S. 3339.

³ Americ. chem. Journ. 10. S. 362.

Einen Theil, der bei 150 *mm* Druck zwischen 85° und 95° und einen anderen, der bei demselben Druck zwischen 140° und 148° übergang.

Da beide Fractionen auch bei gewöhnlichem Druck unzerstört destillirbar sind, so reinigte ich beide Fractionen bei gewöhnlichem Luftdruck und bekam aus dem ersten Theile einen Körper, der bei 138° übergang und sich als Dibrompropan (Siedepunkt 141·6 corr.) erwies.

Die Analysen dieses Körpers ergaben:

I 0·2770 *g* Substanz gaben 0·1790 *g* CO₂ und 0·0705 *g* H₂O.

II 0·3210 *g* Substanz gaben 0·6031 *g* Ag Br.

In 100 Theilen			Berechnet für
C	H	Br	C ₃ H ₆ Br ₂
I 17·62	2·81	—	C = 17·82%
II —	—	79·44	H = 2·97
			Br = 79·21.

Die Menge des auf diese Art hergestellten Dibrompropan entsprach 60% der berechneten und es empfiehlt sich diese Methode für die technische Bereitung besser als die bisher geübte (Darstellung des Propylens und Sättigung desselben mit Brom).¹

Der Siedepunkt, dieses Propylendibromides weist darauf hin, dass ihm die Formel CH₃·CHBrCH₂Br zukommen muss.

Aus der Vacuumfraction 140—148° erhielt ich durch Fractionirung bei 100 *mm* Quecksilberdruck einen Körper, der bei 125—130° siedete und folgende Zusammensetzung zeigte:

I. 0·4800 *g* Substanz gaben 0·2272 *g* CO₂ und 0·0787 *g* H₂O.

In 100 Theilen		Berechnet für
C	H	C ₃ H ₅ Br ₃
12·89	1·82	C = 12·81%
		H = 1·78

Diese Fraction bei gewöhnlichem Luftdruck rectificirt ging zwischen 209 und 210 über.

¹ Vergleiche Reynold's, Liebig's Annalen 77, S. 120, Cahour's Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie, Jahrgang 1850, S. 496.

Würtz, Liebig's Annalen, Band 104, S. 244.

Die Analyse dieser Fraction ergab:

I 0·3810 *g* Substanz gaben 0·1497 *g* CO₂ und 0·0532 *g* H₂O.
 II 0·3331 *g* Substanz gaben 0·6717 *g* AgBr.

In 100 Theilen			Berechnet für
C	H	Br	C ₃ H ₅ Br ₃
I 13·01	1·55	—	C = 12·81%
II —	—	85·71	H = 1·78
			Br = 85·41

Eine vorhergehende Fraction 208—209° ergab beinahe dieselben Bromprocente, nämlich

0·4484 *g* Substanz gaben 0·9036 *g* AgBr entsprechend 85·75% Brom.

Es ist mir nicht gelungen, diesen Körper zum Erstarren zu bringen und dürfte daher diese Fraction aus einem Gemische von isomeren Tribrompropanen bestehen.

Einwirkung auf den Normalbutylalkohol.

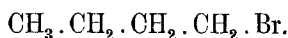
Das Monobromid des Normalbutylalkohols mit dem Siedepunkte bei 100° wurde sowie die anderen Monobromide aus der abgegossenen Schwefelsäure gewonnen.

Die Analyse des unter Wasser aufgefangenen mit Chlorcalcium getrockneten Destillates ergab:

I 0·2332 *g* Substanz gaben 0·3008 *g* CO₂ und 0·1375 *g* H₂O.
 II 0·4310 *g* Substanz gaben 0·5918 *g* AgBr.

In 100 Theilen			Berechnet für
C	H	Br	C ₄ H ₉ Br
I 35·17	6·55	—	C = 35·04%
II —	—	58·42	H = 6·57
			Br = 58·39.

Es ist also, wie erwartet, das Normalbutylbromid:



Das Gemisch der höheren Bromide, welches bei 150 *mm* Druck fractionirt wurde, geht grösstentheils bei 100—110 über, der Rest destillirt zwischen 145—150°.

Wenn man die erstere Fraction durch Destillation bei gewöhnlichem Luftdruck rectificirt, so geht bei 153° — 154° der grösste Theil derselben in Form eines farblosen Öles über, welcher folgende Zusammensetzung zeigt:

I 0·2242g Substanz gaben 0·1825g CO_2 und 0·0759g H_2O .
 II 0·4111g Substanz gaben 0·7142g AgBr.

In 100 Theilen			Berechnet für
C	H	Br	$\text{C}_4\text{H}_8\text{Br}$
I 21·75	3·79	—	C = 22·22%
II —	—	73·92	H = 3·71
			Br = 74·07.

Der Siedepunkt zeigt darauf hin, dass es sich hier nicht um das Normalbutylenbromid $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHBrCH}_2\text{Br}$, Siedepunkt $165\cdot6$ — 166° , handeln dürfte.

Es gelang mir bisher leider nicht, weder nach der Methode von Eltekow,¹ noch durch Überführung des Dibromides in ein Dicyanid und die demselben entsprechende Säure die Stellung der Bromatome mit Sicherheit zu ermitteln.

Ich gedenke diese Frage zum Gegenstande der nächsten Mittheilung zu machen.

Die Menge des gebildeten Dibromides ist weitaus grösser als die der anderen Bromderivate und die Ausbeute eine sehr befriedigende zu nennen.

Die Vacuum (150mm) Fraction 145 — 150° besteht aus einer geringen Menge eines Tribromides, das bei gewöhnlichem Druck gegen 220° unter Zersetzung siedete.

Die Analyse dieses Körpers ergab:

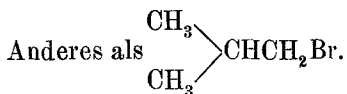
I 0·4522g Substanz gaben 0·2632g CO_2 und 0·0820g H_2O .
 II 0·4040g Substanz gaben 0·7756g AgBr.

In 100 Theilen			Berechnet für
C	H	Br	$\text{C}_4\text{H}_7\text{Br}_3$
I 15·87	2·01	—	C = 16·27%
II —	—	81·65	H = 2·37
			Br = 81·36.

¹ Journal der russischen chemischen Gesellschaft, Band 10, S. 219.

Einwirkung auf den Isobutylalkohol.

Das Monobromid lässt sich wie bei den früher erwähnten Alkoholen aus der Schwefelsäure abdestilliren. Es siedet bei 92° und ist nach den bisher gemachten Erfahrungen wohl nichts



Eine Analyse dieses Körpers habe ich nicht ausgeführt.

Das schwere Öl, welches höhere Bromide enthält und, wie in der allgemeinen Vorschrift bemerkt, vollkommen farblos sein soll, wurde einer fractionirten Destillation bei 150 mm Druck unterzogen.

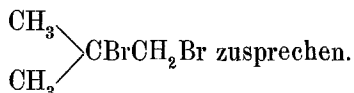
Dasselbe liess sich in zwei Hauptantheile scheiden, von denen einer zwischen 90—100°, der andere zwischen 137—140 siedete.

Aus der ersten Fraction wurde dann zwischen 149—150° ein farbloser Körper abgeschieden, dessen Analyse folgende Zahlen gab:

- I 0·3537 g Substanz gaben 0·2898 g CO₂ und 0·1199 g H₂O.
 II 0·1969 g Substanz gaben 0·1531 g CO₂ und 0·0632 g H₂O.
 III 0·3573 g Substanz gaben 0·6224 g AgBr.

	In 100 Theilen				Berechnet für
	C	H	Br		C ₄ H ₈ Br ₂
I	22·86	3·76	—		C = 22·22%
II	21·72	3·57	—		H = 3·70
III	—	—	74·12		Br = 74·08.

Da der Siedepunkt 147—150° mit dem für Isobutylbromid bestimmten (148—149°) zusammenfällt, so kann man wohl dem obigen Körper die Formel



Die Menge desselben entspricht ungefähr 30% der berechneten, der Rest fällt hauptsächlich auf Kosten des Tribromides.

Das Tribromid des Isobutylalkohols wurde durch fractionirte Destillation im Vacuum gereinigt.

Es siedet unversetzt bei 180° und 340 *mm*
 bei 173° und 240 *mm*
 bei 137° und 100 *mm*.

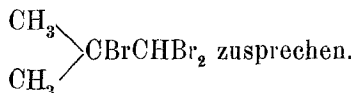
Bei gewöhnlichem Druck lässt es sich nicht unversetzt destilliren, es geht unter theilweiser Zersetzung bei 200° über.

Die Analyse dieses Körpers ergab folgende Zahlen:

- I 0·2688 *g* Substanz gaben 0·1612 *g* CO₂ und 0·0491 *g* H₂O.
 II 0·2562 *g* Substanz gaben 0·4858 *g* AgBr.
 III 0·19835 *g* Substanz gaben 0·3801 *g* AgBr.

	In 100 Theilen			Berechnet für
	C	H	Br	C ₃ H ₇ Br ₃
I	16·35	2·04	—	C = 16·27 ⁰ / ₁₀₀
II	—	—	80·67	H = 2·37
III	—	—	81·55	Br = 81·36.

Man kann wohl diesem Körper die Formel



Einwirkung auf den Isoamylalkohol.

Sowie die Reaction auf Isobutylalkohol nicht so glatt vor sich geht wie bei Propyl- und Normalbutylalkohol, und sich bei dem Isopropylcarbinol eine grössere Menge Tribromides bildet, als bei seinem Isomeren, so ist das in noch viel höherem Masse bei Isoamylalkohol der Fall. Es ist mir überhaupt nicht gelungen, ein Dibromid darzustellen.

Die Hauptmasse des Reactionsproductes bildet ausser dem Amylbromid das Tribrompentan.

Das Monobromid des Amylalkohols lässt sich sehr leicht und rein aus der Schwefelsäure abdestilliren, siedet bei 120° und zeigt folgende Zusammensetzung:

0·2262 *g* Substanz gaben 0·3299 *g* CO₂ und 0·1527 *g* H₂O.

	In 100 Theilen		Berechnet für
	C	H	C ₅ H ₁₁ Br
	39·74	7·50	C = 39·77 ⁰ / ₁₀₀
			H = 7·28 ⁰ / ₁₀₀

Durch die Fractionirung des in Schwefelsäure unlöslichen Öles bekam ich einen Körper, der sich bei gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt destilliren lässt, sondern unter geringer Zersetzung bei 222 übergeht.

Er siedet unzersetzt bei 175° und 100 mm Druck.

Die Analysen dieses Körpers ergaben:

- I 0·4306 g Substanz gaben 0·3042 g CO₂ und 0·1167 g H₂O.
 II 0·4180 g Substanz gaben 0·2988 g CO₂ und 0·1002 g H₂O.
 III 0·4031 g Substanz gaben 0·7398 g AgBr.

	In 100 Theilen			Berechnet für
	C	H	Br	C ₅ H ₉ Br ₃
I	19·26	3·01	—	C = 19·41%
II	19·46	2·71	—	H = 2·92
III	—	—	77·19	Br = 77·67.

Ich habe einen Versuch gemacht, diesen Körper mit feuchtem Silberoxyd zu oxydiren. Bei gewöhnlicher Lufttemperatur geht diese Oxydation erst nach mehreren Tagen vor sich. Viel leichter, wenn man mehrere Stunden am Wasserbade mit Rückflusskühler erhitzt. Es bildet sich ein angenehm riechendes Öl, welches gegen 98° siedet und dessen Analyse auf die Formel C₅H₁₀O₂ stimmt.

Diese Frage habe ich vorläufig nicht weiter verfolgt.

Fasst man die Resultate der vorstehenden Untersuchungen zusammen, so ergibt sich:

1. Dass, bei der gegenseitigen Einwirkung der Bromwasserstoffsäure und Schwefelsäure die Bildung des freien Broms im umgekehrten Verhältnisse zur Temperatur und bis zu einem gewissen Grade im geraden Verhältnisse zu der Menge der Schwefelsäure steht.

2. Dass in der Einwirkung des Bromwasserstoffs und Schwefelsäure auf Alkohole eine neue Bromirungsmethode gegeben ist, welche leichter und mit besserer Ausbeute als bisher aus manchen primären Alkoholen Dibromide und Tribromide rein darzustellen erlaubt.

3. Dass aus dem Methyl- und Äthylalkohol keine Di- und Tribromide, aus dem Isoamylalkohol keine Dibromide erhalten

worden sind, die anderen Alkohole aber in verschiedener Menge sowohl Mono-, als Di- und Tribromide bilden.

4. Dass, im Gegensatze zu den normalen Alkoholen, diejenigen Alkohole, welche die Isopropylgruppe enthalten, viel leichter durch Schwefelsäure angegriffen werden und Tribromide leichter bilden als die Normalalkohole.

6. Dass alle höheren primären Alkohole bei einer ganz bestimmten Temperatur (Dehydrattemperatur) bei der Einwirkung von Bromwasserstoff und Schwefelsäure eine Maximalausbeute an Dibromiden liefern.
