

# Über die Producte der gemäßigten Verbrennung von Isopentan, *n*-Hexan und Isobutylalkohol

von

Richard v. Stepski.

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrathes Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Mit 2 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Mai 1902.)

Auf Veranlassung des Herrn Hofrathes Lieben unternahm ich es, die langsame Oxydation einiger organischer Substanzen beim Überleiten ihrer mit Luft gemengten Dämpfe über glühendes Platin zu studieren.

Es lagen in der Literatur bereits ähnliche Untersuchungen vor. Schon Davy und W. H. Perkin<sup>1</sup> hatten die Beobachtung gemacht, dass ein heißer spiralgewundener Platindraht, in ein Gemisch von Ätherdampf und Luft gebracht, glühend wurde, während sich reizende Dämpfe der sogenannten Lampensäure bildeten.

J. Coquillion<sup>2</sup> erläuterte in seiner Arbeit: »Sur l'action de platine et du palladium sur les hydrocarbures de la série benzénique« die Producte der langsamen Oxydation des Toluols und L. Legler<sup>3</sup> befasste sich eingehend damit, die Producte der langsamen Verbrennung des Äthyläthers aufzuklären.

<sup>1</sup> Berl. Ber., 15, 2155.

<sup>2</sup> Compt. rend., 80, 1089.

<sup>3</sup> Über ein neues Product der langsamen Oxydation des Äthyläthers. Liebig's Ann., 217, S. 382. — Über die sogenannte Äther- oder Lampensäure. Berl. Ber., 14, 602. — Über Producte der langsamen Verbrennung des Äthyläthers. Berl. Ber., 18, 3343.

Erst nach Abschluss meiner Arbeit gelangte ich in Kenntnis einer Reihe von Abhandlungen, die A. Trillat<sup>1</sup> im Laufe der letzten Zeit in den Comptes rendues veröffentlicht hat, worin er seine Untersuchungen über die Oxydation von verschiedenen gesättigten und ungesättigten Alkoholen durch Contactwirkung mittheilte.

Aus primären Alkoholen erhielt Trillat hauptsächlich Aldehyde, außerdem auch Acetale. Platinschwarz erzeugt vorzüglich Säuren.

Die secundären Alkohole, und zwar: Isopropylalkohol, secundärer Butylalkohol und secundärer Octylalkohol lieferten die entsprechenden Ketone. Tertiärer Butylalkohol und tertiärer

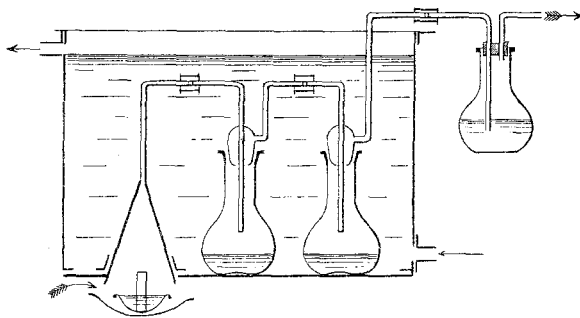


Fig. 1.

Amylalkohol  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{C}_2\text{H}_5$  ergaben Aceton und Formaldehyd. Aceton selbst lieferte Formaldehyd.

Zur Darstellung der Lampensäure bediente sich Legler eines Apparates, der nach seiner eigenen Angabe folgende Gestalt hatte (Fig. 1):

Der Äther wird in die innere der immer zu zweien in einandergestellten Porzellschalen gebracht, der Oxydationsprocess durch ein schwach glühendes, in der Ätherschale aufrecht stehendes Platinblech eingeleitet und durch Luftzufuhr unterhalten; die Producte laufen theils an den Wandungen des darüber befindlichen Trichters in die äußere Schale ab, theils condensieren sich dieselben in den Vorlagen zu einer sauren,

<sup>1</sup> Compt. rend., 132, 1227; 132, 1495; 133, 822.

nach Aldehyd riechenden Flüssigkeit, der sogenannten Lampensäure. Als Kühlgefäß dient eine Blechwanne, der Trichter ist in einen Ausschnitt in das Innere desselben eingekittet. Der durch den Apparat geführte Luftstrom tritt zwischen den Schalen und dem Trichter ein und passiert zuletzt das außerhalb befindliche, etwas Wasser enthaltende Kölbchen, das die Luftstromregulierung vermittelt.

Mit Hilfe dieses Apparates erhielt Legler als Oxydationsproduct des Äthers die Lampensäure, die sich als ein Gemenge von Ameisensäure, Essigsäure, Formaldehyd, Acetaldehyd und Acetal darstellte. Überdies hinterblieben nach Verdunsten der Flüssigkeit über Schwefelsäure Krystalle, denen Legler die Constitution  $(\text{CH}_2\text{O})_6\text{O}_3 + 2\text{aq.}$  (Hexaoxymethylensuperoxyd) beilegte.

Es war nun zunächst meine Absicht, in Legler's Apparat auch andere Substanzen zu oxydieren und die Oxydationsproducte mit dem besonderen Augenmerk darauf zu untersuchen, ob dieselben nicht ebenfalls erwähntes Hexaoxymethylensuperoxyd oder einen ähnlichen Körper enthielten.

Obgleich sich in dieser Hinsicht ein negatives Resultat ergab, so glaube ich doch, dass in anderer Beziehung meine Ergebnisse nicht ganz ohne Interesse sein dürften.

Von dem oben beschriebenen Apparate musste ich jedoch bald abgehen, da dieser zwar bei Anwendung von Äther sehr gute Dienste leistete, für höher siedende Substanzen jedoch nicht anwendbar war; denn durch den Luftzug allein konnte das Platin nicht immer im Glühen und der Process nicht in ununterbrochenem Gang erhalten werden. Da außerdem der Verlust an entstehenden flüchtigen Producten allzu groß war und ich mein Streben darauf gerichtet hatte, auch diese möglichst genau zu untersuchen, so habe ich alle meine folgenden Versuche mit einem meinen Zwecken angepassten Apparate vorgenommen, der im Wesentlichen in folgender Weise zusammengestellt war (Fig. 2).

An einen die zu oxydierende Substanz enthaltenden Kolben *a*, der mit Hilfe eines Luftbades auf einer constanten Temperatur gehalten werden kann, schließt sich ein schwer schmelzbares Glasrohr. Dieses enthält eine Platinblechrolle,

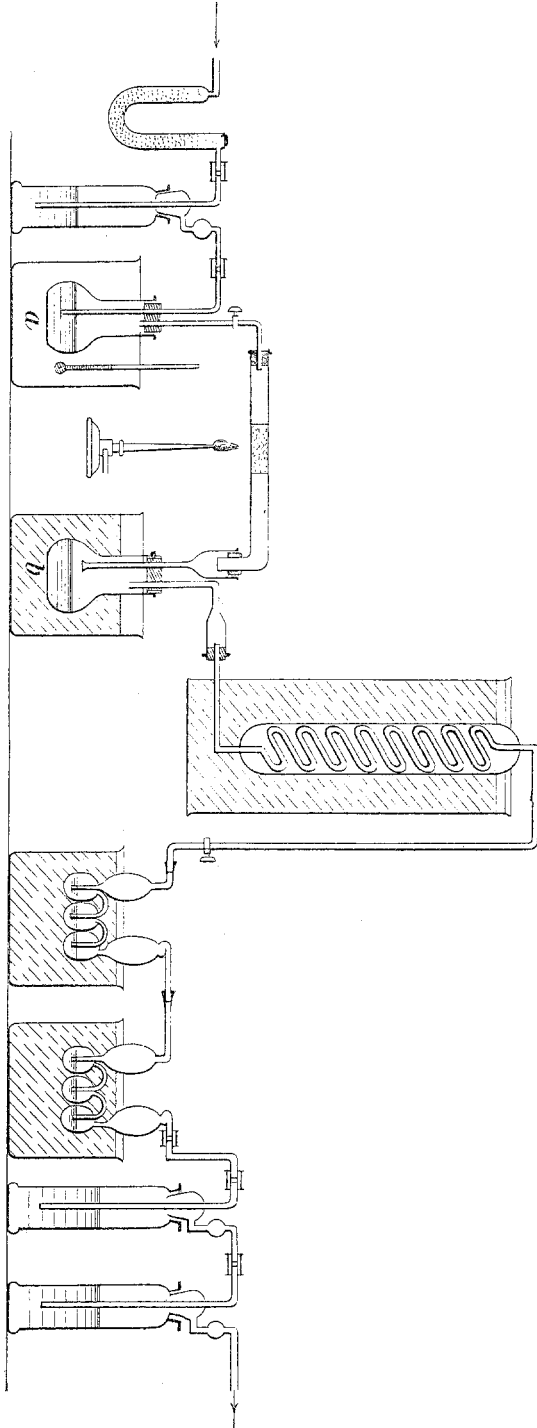


Fig. 2.

deren Zwischenräume mit dünnen Lagen von Asbestvolle ausgefüllt sind, um ein Durchjagen der Dämpfe, ohne mit der Platinoberfläche in Contact getreten zu sein, möglichst hintanzuhalten. Daran reihen sich Kühl- und Absorptionsvorlagen zur Aufnahme der Oxydationsproducte. Durch das ganze System wird in der von den Pfeilen angedeuteten Richtung von Kohlensäure befreite Luft gesaugt, die sich im Kolben *a* mit den Dämpfen der Substanz mischt, so dass ein Gemenge über das von außen vorgewärmte Platin streicht und dieses zum gelinden Glühen bringt. Verhindert man durch eine kleine Flamme unterhalb des Platins eine Abkühlung von außen, so functioniert der Apparat nach entsprechender Regulierung des Luftstromes und der Temperatur des Kolbens *a* vollkommen selbstthätig.

Im Nachstehenden theile ich die Resultate meiner Untersuchungen über die langsame Oxydation von Isopentan, normal Hexan und Isobutylalkohol mit.

### Isopentan.

Das Isopentan [Methyl-2-Butan  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ ], das ich von der Firma Kahlbaum bezog, destillierte constant bei  $30^\circ$ . Es wurde 1 kg dieses Präparates in Portionen zu 50 g unter folgenden Bedingungen durch den Apparat gesandt:

Die Temperatur des den Kolben *a* umgebenden Luftbades war  $25^\circ$ . Der Luftstrom wurde so geregelt, dass die im Pentan aufsteigenden Luftblasen eben nicht mehr zählbar waren. Auf diese Weise wurde das durch eine kleine Flamme von außen gelinde erwärmte Platin in schwachem Glühen erhalten.

Ein Theil des Oxydationsproductes condensierte sich in dem in einer Kältemischung ( $-15^\circ$ ) befindlichen Kolben *b* und in dem anschließenden Spiralarückflusskühler, aus dem die darin verdichtete Flüssigkeit in den Kolben *b* zurückfloss. Der flüchtige, in dieser Kühlvorrichtung nicht condensierte Theil hatte noch zwei in Eiswasser gekühlte, mit Brom gefüllte Geißlerapparate zu passieren.

Um das vom Luftstrome mitgerissene Brom zurückzuhalten, wurden noch einige kalilaugehaltige Waschflaschen

eingeschaltet. Unter Beobachtung dieser Maßregeln wurde innerhalb 8 Stunden der Inhalt der Bromvorlagen (circa 50 g) entfärbt, während dessen ungefähr 150 g Pentan über das glühende Platin geleitet wurden.

Nach diesen, die eingehaltenen Versuchsbedingungen erläuternden Bemerkungen gehe ich daran, über die Untersuchung der Oxydationsproducte, und zwar sowohl der im Kolben *b* condensierten Flüssigkeit, als auch der erhaltenen Bromadditionsproducte zu berichten.

Das im Kolben *b* gesammelte Product war im Kältegemisch theilweise fest (Eis), verflüssigte sich bei gewöhnlicher Temperatur sehr bald und wies dann zwei Schichten auf, von denen die obere, bedeutend größere, schwach gelblich gefärbt war und einen stechenden, zugleich dumpfen, äußerst unangenehmen Geruch hatte. Die untere enthielt vorwiegend Wasser und roch deutlich nach Formaldehyd. Beide Schichten reagierten schwach sauer, ohne dass auf Zusatz von Natriumcarbonat auch nur die geringste Kohlensäureentwicklung nachweisbar gewesen wäre.

Nachdem die untere Schichte mit einer Pipette herausgesogen worden war, wurde die obere mit Chlorcalcium getrocknet und eine Probe auf dem Wasserbade mit Dephlegmator destilliert. Hierbei gieng die ganze Substanz zwischen 25 und 30° über, weshalb ein Fractionieren ausgeschlossen war.

Da eine andere kleine Probe ziemlich stark Brom addierte, so wurde, um die gesättigten von den ungesättigten Verbindungen zu trennen, die ganze obere Schichte im Kältegemisch bromiert.

Nach dem Waschen mit Kalilauge und Wasser und nachherigem Trocknen mit Chlorcalcium wurde auf dem Wasserbade abdestilliert. Das Destillat (circa 400 g) erwies sich als unverändert durch den Apparat gegangenes Isopentan (Schmelzpunkt 30°).

Der die Bromadditionsproducte enthaltende Rückstand wurde im Vacuum bei einem Drucke von 15 *mm* wiederholt der fractionierten Destillation unterworfen, wobei ich schließlich folgende Fractionen erhielt:

- I. Vorlauf bis 70°.  
 II. 70 bis 75°.  
 III. 75 » 85°.  
 IV. 85 » 95°.  
 V. 95 » 110°.  
 VI. 110 » 120°.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

Fraction 70 bis 75°.

Verbrennungsanalyse:

0·2020 g Substanz lieferten 0·1914 g CO<sub>2</sub> und 0·0801 g H<sub>2</sub>O.

Brombestimmung nach Carius:

0·1660 g Substanz lieferten 0·2738 g AgBr.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> Br <sub>2</sub>
C .....	25·84	26·08
H .....	4·41	4·35
Br .....	70·18	69·56

Fraction 75 bis 85°.

Verbrennungsanalyse:

0·1937 g Substanz lieferten 0·1805 g CO<sub>2</sub> und 0·0738 g H<sub>2</sub>O.

Brombestimmung nach Carius:

0·1785 g Substanz lieferten 0·2985 g AgBr.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> Br <sub>2</sub>
C .....	25·42	26·08
H .....	4·23	4·35
Br .....	71·14	69·56

Moleculargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn,  
 Heizedampf Xylol ( $c = 885$ ):

0·0737 g Substanz, 278 mm Paraffinöl.

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_{10}Br_2$
<i>m</i> .....	234	230

Fraction 85 bis 95°.

Verbrennungsanalyse:

0·2097 g Substanz lieferten 0·1791 g CO<sub>2</sub> und 0·0642 g H<sub>2</sub>O.

Brombestimmung nach Carius:

0·1210 g Substanz lieferten 0·2069 g AgBr.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_{10}Br_2$
C .....	23·29	26·08
H .....	3·40	4·35
Br .....	72·72	69·56

Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn,  
Heizdampf Xylol ( $c = 885$ ):

0·0718 g Substanz, 266 *mm* Paraffinöl.

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_{10}Br_2$
<i>m</i> .....	239	230

Fraction 95 bis 110°.

Brombestimmung nach Carius:

0·1809 g Substanz lieferten 0·3352 g AgBr.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_7Br_3$
Br .....	78·83	81·35

Fraction 110 bis 120°.

Verbrennungsanalyse:

0·3226 g Substanz lieferten 0·1950 g CO<sub>2</sub> und 0·0801 g H<sub>2</sub>O.



## Brombestimmung nach Carius:

0·2253 g Substanz lieferten 0·4246 g AgBr.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_7Br_3$
C .....	16·48	16·27
H .....	2·76	2·37
Br .....	80·20	81·35

Moleculargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn,  
Heizdampf Xylol ( $c = 885$ ):

0·0769 g Substanz, 230 mm Paraffinöl.

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_7Br_3$
$m$ .....	296	295

Wiewohl voraussetzende Analysen nicht vollkommen befriedigende Resultate ergaben, konnte ich doch infolge der allzu geringen Substanzmenge keine weitere Fractionierung und Reinigung vornehmen. Trotzdem glaube ich, dass auch diese Zahlen ein ziemlich klares Bild der vorhandenen Körper darzustellen imstande sind.

Und zwar dürften die Fractionen 70 bis 75°, 75 bis 85° und 85 bis 95°, die beim gewöhnlichen Drucke zwischen 170 und 190° unter ziemlicher Zersetzung sieden, wohl die zwei isomeren Amylenbromide:

$(CH_3)_2 \cdot CBr \cdot CHBr \cdot CH_3$  (Siedepunkt 170 bis 175°) und  
 $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CHBr \cdot CH_2Br$  (Siedepunkt gegen 190° nach Roscoe)  
 enthalten.

Die Fraction 110 bis 120°, die bei gewöhnlichem Drucke unter Zersetzung bei 205 bis 210° siedet, entspricht der Analyse und dem Siedepunkte nach einem Tribrombutan, und zwar dem 1,1,2-Tribrom-2-Methylpropan  $(CH_3)_2CBr \cdot CH \cdot Br_2$ , das unter Zersetzung bei 208 bis 215° übergeht. Die Entstehung eines Tribrombutans wäre durch Substitution von Butylenbromid zu erklären.

In die untere Schichte des im Kolben *b* condensierten Productes, die heftigen Formaldehydgeruch aufwies und ammoniakalische Silberlösung sofort reducierte, wurde zum Nachweise des Aldehyds Ammoniakgas eingeleitet, die Flüssigkeit bis zur Sirupconsistenz eingedampft und der Rückstand aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Die Krystalle wurden der Stickstoffbestimmung nach Dumas unterzogen, die folgende Zahlen ergab:

0.0771 g Substanz lieferten  $27.7 \text{ cm}^3$  feuchten Stickstoff;  
 $B = 741 \text{ mm}$ ,  $t = 17^\circ$ .

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$
N .....	40.6	40

Der Körper sublimiert bei  $100^\circ$  und verbreitet dabei einen charakteristischen unangenehmen Geruch.

Mit Brom geben die Krystalle ein ziegelrothes Bromid (Tetrabromid), das beim Liegen an der Luft in eine schwefelgelbe Verbindung (Dibromid) übergeht. Sowohl die Analyse, als die Eigenschaften des Körpers entsprechen vollkommen dem Hexamethylentetramin, wodurch die Anwesenheit von Formaldehyd nachgewiesen erscheint.

Die aus den Geißler-Apparaten gesammelte Flüssigkeit stellt offenbar ein Gemenge von Bromadditionsproducten ungesättigter flüchtiger Verbindungen dar. Zur Untersuchung derselben wurde die Substanz nach dem Waschen mit Kalilauge und Wasser und nachherigem Trocknen mit Chlorcalcium im Vacuum ( $15 \text{ mm}$ ) fractioniert. Ich erhielt dabei Fractionen von  $30^\circ$  bis  $70^\circ$  und einen Rückstand, aus dem sich nach kurzem Stehen feine Kryställchen eines festen Bromides ausschieden.

Die flüssigen wasserhellen Fractionen wurden sodann bei gewöhnlichem Drucke wiederholt der fractionierten Destillation unterworfen, bis ich schließlich zu folgenden Fractionen von constanten Siedepunkten gelangte:

I. Um 131° .....	50 g.
II. Um 141°	
III. 148° bis 150°	} ...ungefähr je 10 g.
IV. 157° bis 158°	
V. 165° bis 166°	

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

Fraction um 131°.

Verbrennungsanalyse:

0·2666 g Substanz lieferten 0·1268 g CO<sub>2</sub> und 0·0540 g H<sub>2</sub>O.

Brombestimmung nach Carius:

0·1395 g Substanz lieferten 0·2795 g AgBr.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Br <sub>2</sub>
C .....	12·97	12·76
H .....	2·25	2·13
Br .....	85·23	85·11

Diese Fraction erstarrt in der Kälte vollständig und schmilzt bei 9°. Die Eigenschaften und Analysenergebnisse berechtigen zu der Annahme, dass der Körper als Äthylenbromid anzusprechen ist, das nach Regnault den Schmelzpunkt 9·53° und den Siedepunkt 131·6° besitzt.

Fraction um 141°.

Verbrennungsanalyse:

0·1897 g Substanz lieferten 0·1221 g CO<sub>2</sub> und 0·0470 g H<sub>2</sub>O.

Brombestimmung nach Carius:

0·1725 g Substanz lieferten 0·3243 g AgBr.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> Br <sub>2</sub>
C .....	17·55	17·82
H .....	2·74	2·97
Br .....	80·00	79·21

Zum sicheren Nachweise als Propylenbromid, auf das die Analyse und der Siedepunkt hindeutet, wurde auf Prof. Lieben's Rath diese Fraction durch Wasser in Aceton und Propionaldehyd übergeführt.

Es wurden etwa 10 g des muthmaßlichen Propylenbromids mit 10 Volumen Wasser im Rohre auf 180° 10 Stunden lang erhitzt. Die wässrige Lösung des auf diese Art erhaltenen Einwirkungsproductes von Wasser auf das Bromid wurde mit Natriumcarbonat neutralisiert und sodann durch mehrmaliges fractionirtes Abdestillieren eine flüchtigste Fraction erhalten.

Dieselbe gab die Jodoformreaction (Keton) und reducierte Silberlösung (Aldehyd), wurde mit Chlorcalcium getrocknet und destilliert. Es giengen einige Tropfen unter 55° über, während der größte Theil bei 55 bis 56° destillierte.

Diese Fraction gab die für Aceton charakteristische Reaction mit Nitroprussidnatrium und die feste Bisulfitverbindung.

Es erscheint dadurch das Vorhandensein von Aceton und Aldehyd und somit von Propylenbromid nachgewiesen.

#### Fraction 148 bis 150°.

##### Verbrennungsanalyse:

0·1675 g Substanz lieferten 0·1350 g CO<sub>2</sub> und 0·0480 g H<sub>2</sub>O.

##### Brombestimmung nach Carius:

0·1550 g Substanz lieferten 0·2727 g AgBr.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> Br <sub>2</sub>
C .....	21·99	22·22
H .....	3·16	3·70
Br .....	74·84	74·07

Moleculargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn, Heizdampf Xylol ( $c = 885$ ):

0·0654 g Substanz, 275 mm Paraffinöl.

	Gefunden	Berechnet für C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> Br <sub>2</sub>
<i>m</i> .....	210	216

Analyse und Siedepunkt entsprechen dem Isobutylenbromid, das beim Erhitzen mit Wasser glatt in Isobutyraldehyd zerfällt.

Es wurden daher circa 10 g dieses Bromids mit 15 Volumen Wasser im Rohre auf 150° erhitzt. Nach der Neutralisation mit Natriumcarbonat und Concentration enthielt das Reactionsproduct zwei Schichten (Wasser und Isobutyraldehyd). Nach Entfernung des Wassers mittels einer Capillarpipette und darauffolgendem Trocknen des muthmaßlichen Aldehyds mit Chlorcalcium wurde die Substanz destilliert, wobei dieselbe bei 60 bis 62° übergieng, was dem Isobutyraldehyd entspräche. Es wurde sodann das Destillat, das Silberlösung reducierte, mit Wasser verdünnt, mit Silberoxyd am Rückflusskühler erhitzt und ein aus der heißen Lösung in glänzenden Blättchen krystallisierendes Silbersalz erhalten. Dieses wurde im Toluolbade getrocknet und analysiert.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0·056 g Substanz lieferten 0·0312 g Ag.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{COO}\cdot\text{Ag}$
Ag . . . . .	55·71	55·39

Das Aussehen und die Analyse des Salzes berechtigen zu dem Schlusse auf isobuttersaures Silber; dieses, sowie der Siedepunkt des Aldehyds deuten auf Isobutyraldehyd, durch dessen Entstehung das Vorhandensein von Isobutylenbromid bewiesen ist.

Fraction 157 bis 158°.

Verbrennungsanalyse:

0·2422 g Substanz lieferten 0·1989 g  $\text{CO}_2$  und 0·0753 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Brombestimmung nach Carius:

0·1330 g Substanz lieferten 0·2317 g AgBr.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_8\text{Br}_2$
C . . . . .	22·39	22·22
H . . . . .	3·45	3·7
Br . . . . .	74·14	74·07

Moleculargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn,  
Heizdampf Xylol ( $c = 885$ ).

0.070 g Substanz, 290 mm Paraffinöl.

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_8Br_2$
<i>m</i> . . . . .	214	216

Analyse und Siedepunkt weisen auf 2,3-Dibrombutan, das beim Erhitzen mit Wasser im Rohre in Methyläthylketon übergeht. Auch hier wurde diese Reaction zur Feststellung der Constitution des Bromides benützt.

Zu diesem Zwecke wurde genau auf dieselbe Weise vorgegangen, wie bei den vorigen Fractionen erläutert worden ist. Ich erhielt schließlich ein Product, das bei 80 bis 83° übergieng, Jodoformreaction (Keton), aber keinen Silberspiegel gab und bei der Analyse folgende Zahlen aufwies:

0.1412 g Substanz lieferten 0.3441 g  $CO_2$  und 0.1438 g  $H_2O$ .

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_2H_5CO.CH_3$
C . . . . .	66.47	66.66
H . . . . .	11.31	11.11

Der bei 80 bis 83° siedende Körper wurde sodann mit Hydroxylaminchlorhydrat und Kali in wässrig-alkoholischer Lösung am Rückflusskühler 3 Stunden erhitzt, das Reactionproduct zur Bindung des Alkohols mit chlorcalciumhaltigem Wasser verdünnt, mit Äther ausgeschüttelt und letzterer abdestilliert. Der das muthmaßliche Oxim enthaltende Rückstand gieng hierauf um 150° über. Das entspricht dem Methyläthylketoxim, das bei 152 bis 153° siedet.

Mit diesen Ausführungen glaube ich, das Methyläthylketon und somit auch 2,3-Dibrombutan nachgewiesen zu haben.

Fraction 165 bis 166°.

Verbrennungsanalyse:

0.2250 g Substanz lieferten 0.1859 g  $CO_2$  und 0.0792 g  $H_2O$ .

## Brombestimmung nach Carius:

0·1393 g Substanz lieferten 0·2415 g AgBr.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_8Br_2$
C .....	22·53	22·22
H .....	3·91	3·70
Br.....	73·73	74·07

Moleculargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn,  
Heizdampf Xylol ( $c = 885$ ):

0·0523 g Substanz, 210 *mm* Paraffinöl.

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_8Br_2$
<i>m</i> .....	220	216

Siedepunkt, Analyse und Moleculargewicht dieser Fraction machen es wahrscheinlich, dass dieselbe 1,2-Dibrombutan enthält. Dieses müsste bei der Behandlung mit Wasser neben Methyläthylketon auch Normal-Butyraldehyd ergeben. Es gelang mir nun auch, Methyläthylketon (Siedepunkt  $81^\circ$ ) zu isolieren und außerdem das Vorhandensein von geringen Mengen eines Aldehyds, der wohl nur Normal-Butyraldehyd sein kann, durch Reduction von ammoniakalischer Silberlösung zu constatieren.

Hiemit dürfte wohl auch die Constitution dieses Dibromids als 1,2-Dibrombutan festgestellt sein.

## Festes Bromid.

Wie schon früher erwähnt, hinterblieb bei der ersten Vacuumdestillation des Inhaltes der Bromvorlage ein fester Rückstand. Dieser wurde mehrmals aus Äther umkrystallisiert, auf einer Thonplatte abgepresst und der Schmelzpunkt bestimmt ( $117$  bis  $118^\circ$ ).

Die hierauf vorgenommene Analyse ergab folgende Zahlen:

Verbrennungsanalyse:

0·1402 g Substanz lieferten 0·0675 g  $CO_2$  und 0·0180 g  $H_2O$ .

## Brombestimmung nach Carius:

0·1026 g Substanz lieferten 0·2073 g AgBr.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> Br <sub>4</sub>
C .....	13·13	12·83
H .....	1·42	1·6
Br.....	85·97	85·56

Der Schmelzpunkt und die Analyse entsprechen dem Butadienbromid (CH<sub>2</sub>Br·(CHBr)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Br), das nach Ciamician und Magnanini bei 118 bis 119°, nach Grimaux und Cloëz bei 116° schmelzen soll; da die Ausbeute dieses Körpers jedoch eine sehr geringe war, konnte derselbe nicht näher untersucht werden.

Dieses Tetrabromid ist entweder aus Butadien CH<sub>2</sub>=CH·CH=CH<sub>2</sub> durch Addition oder aus zuerst gebildetem Butylenbromid durch die substituierende Wirkung des Broms entstanden.

Fasst man die vorausstehenden Resultate zusammen und schließt von den Bromiden auf die ihnen entsprechenden ungesättigten Kohlenwasserstoffe, so ergeben sich folgende Körper als Producte der gemäßigten Verbrennung des Isopentans:

1. Äthylen,
2. Propylen,
3. 1, 2-Butylen,
4. 2, 3-Butylen,
5. Isobutylen,
6. Isoamylene (zwei),
7. Butadien(?),
8. Formaldehyd,
9. Wasser,
10. wenig Kohlensäure (durch Trübung von Barytwasser nachgewiesen),
11. geringe Kohleabscheidung am Platin.



Von diesen Körpern bildeten Äthylen und Formaldehyd die Hauptproducte, während die übrigen Körper nur in geringerer Menge entstanden sind.

### Normal-Hexan.

Das aus Propyljodid dargestellte Hexan, welches ich von der Firma Kahlbaum bezog, destillierte constant bei  $68^{\circ}$ . Zur Oxydation desselben verwendete ich denselben Apparat wie beim Pentan und stellte auch dieselben Versuchsbedingungen her, nur mit dem Unterschiede, dass Kolben *a* auf  $60^{\circ}$  erwärmt wurde. Auf diese Weise wurde 1 kg Hexan in Portionen zu 50 g, die je 8 Stunden zur Verdampfung benöthigten, verarbeitet, während dessen sich circa 50 g Brom in den Geißler-Apparaten entfärbten.

Da die Oxydationsproducte in der nämlichen Art aufgefangen wurden wie früher, so ergaben sich zur Untersuchung derselben wieder zwei getrennte Theile, nämlich die in der Vorlage condensierte Flüssigkeit und die Bromadditionsproducte ungesättigter flüchtiger Verbindungen.

Der erstere Theil, das condensierte Product, wies zwei Schichten auf, von denen die untere etwa ein Zehntel des Volums der oberen Schichte betrug. Aussehen und Geruch waren der beim Pentan erhaltenen entsprechenden Substanz ziemlich ähnlich.

Die beiden Schichten wurden im Scheidetrichter getrennt und die obere nach dem Trocknen mit Chlorcalcium der Destillation unterworfen.

Zunächst gieng hiebei zwischen  $40$  bis  $67^{\circ}$  eine intensiv nach Formaldehyd riechende Flüssigkeit über, worauf die überwiegende Hauptmenge um  $68^{\circ}$  destillierte. Zum Schlusse der Destillation stieg das Thermometer ununterbrochen von  $70$  bis  $130^{\circ}$ , von welcher Fraction nur eine geringe Menge erhalten wurde.

Die Fraction  $40$  bis  $67^{\circ}$  wurde mit Ammoniakwasser versetzt, die dabei entstandene untere Schichte eingedampft und im Rückstande Hexamethylentetramin nachgewiesen. Die obere Schichte dieser Fraction wurde mit sehr verdünnter Schwefel-

säure neutralisiert, mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet.

Sodann wurde dieselbe zur Trennung der ungesättigten von den gesättigten Verbindungen gemeinsam mit der um 68° siedenden Hauptmenge im Kältegemische bromiert und nach dem Waschen mit Kalilauge und Wasser und darauffolgendem Trocknen mit Chlorcalcium die auf dem Wasserbade flüchtigen Theile abdestilliert. Bei 68 bis 69° giengen nun ungefähr 400 g unverändertes Hexan über. Den die Bromide enthaltenden Rückstand unterwarf ich wiederholt im Vacuum der fractionierten Destillation.

Infolge der geringen Ausbeuten ist es mir trotz wiederholten sorgfältigen Fractionierens nicht gelungen, Fractionen mit scharfen Siedepunkten zu erlangen, weshalb ich mich damit begnügen musste, folgende Fractionen zu analysieren, die übrigens nicht unbefriedigende Resultate ergaben.

15 mm	}	Vorlauf I. 50 bis 65°
		II. 65 bis 70° ..... 3 g
		III. 70 bis 76° ..... 2 g
		IV. 76 bis 79° ..... 3 g
		V. 79 bis 82° ..... 3·5 g

Fraction 65 bis 70°.

Verbrennungsanalyse:

0·2952 g Substanz lieferten 0·2836 g CO<sub>2</sub> und 0·1208 g H<sub>2</sub>O.

Brombestimmung nach Carius:

0·2414 g Substanz lieferten 0·3919 g AgBr.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> Br <sub>2</sub>
C .....	26·20	26·09
H .....	4·54	4·35
Br .....	69·05	69·56

Fraction 70 bis 76°.

Verbrennungsanalyse:

0·2846 g Substanz lieferten 0·2872 g CO<sub>2</sub> und 0·1189 g H<sub>2</sub>O.

## Brombestimmung nach Carius:

0·2518 g Substanz lieferten 0·4004 g AgBr.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für	
		$C_5H_{10}Br_2$	$C_6H_{12}Br_2$
C .....	27·52	26·09	29·51
H .....	4·64	4·35	4·92
Br .....	67·66	69·56	65·57

Fraction 76 bis 79°.

## Verbrennungsanalyse:

0·2857 g Substanz lieferten 0·3088 g  $CO_2$  und 0·1289 g  $H_2O$ .

## Brombestimmung nach Carius:

0·2050 g Substanz lieferten 0·3148 g AgBr.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für
		$C_6H_{12}Br_2$
C .....	29·47	29·51
H .....	5·01	4·92
Br .....	65·32	65·57

Fraction 79 bis 82°.

## Verbrennungsanalyse:

0·2905 g Substanz lieferten 0·3137 g  $CO_2$  und 0·1333 g  $H_2O$ .

## Brombestimmung nach Carius:

0·1823 g Substanz lieferten 0·2799 g AgBr.

In 100 Theilen:

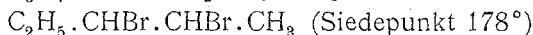
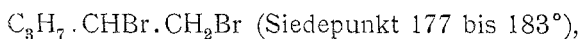
	Gefunden	Berechnet für
		$C_6H_{12}Br_2$
C .....	29·45	29·51
H .....	5·09	4·92
Br .....	65·33	65·57

Die Fraction 65 bis 70° siedet bei gewöhnlichem Drucke zwischen 176 und 182°, die Fractionen 76 bis 79° und 79 bis

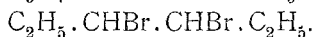
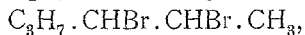
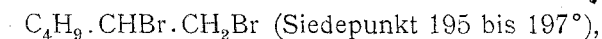
82° zwischen 190 und 197°. Nach den Siedepunkten und den Analysen zu urtheilen, entspricht die erste Fraction 65 bis 70° der Formel  $C_5H_{10}Br_2$ , die zwei anderen Fractionen der Formel  $C_6H_{12}Br_2$ ; welche von den isomeren Bromiden dieser Zusammensetzung entstanden sind, konnte infolge der geringen Ausbeuten nicht verfolgt werden.

Es ist jedoch wahrscheinlich, dass ebenso wie bei den Butylenbromiden alle theoretisch möglichen Bromide vorhanden sind; und zwar wären dies:

Zwei isomere Amylenbromide:



und drei isomere Hexylenbromide:



In der unteren Schichte des condensierten Oxydationsproductes, die im wesentlichen aus Wasser besteht, wurde in gleicher Weise wie beim Pentan Formaldehyd nachgewiesen durch Überführung desselben in Hexamethylentetramin.

Die Stickstoffbestimmung nach Dumas ergab folgende Zahlen:

0·0795 g Substanz lieferten 27·8  $cm^3$  feuchten Stickstoff ( $b = 748 \text{ mm}$ ,  $t = 15^\circ$ ).

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(CH_2)_6N_4$
N .....	40·25	40

Diese Stickstoffverbindung sublimiert bei 100° und verbreitet dabei einen unangenehmen charakteristischen Geruch; dies und die Analyse deuten auf Hexamethylentetramin, das aus Formaldehyd entstanden ist.

Nach dem Waschen mit Kalilauge und Wasser und darauffolgendem Trocknen mit Chlorcalcium stellte die aus den Geißler-Apparaten gesammelte Substanz eine schwach gelbliche,

ziemlich wohlriechende Flüssigkeit dar. Bei der Vacuumdestillation, die hierauf vorgenommen wurde, gieng dieselbe zwischen 30 und 70° über, worauf sich im Rückstande nach kurzem Stehen Krystalle ausschieden.

Die zwischen 30 bis 70° übergegangene Flüssigkeit wurde sodann bei gewöhnlichem Drucke wiederholt fractioniert und schließlich folgende constant siedende Fractionen erhalten:

I. Um 131° .....	300 g,	
II. um 141° )		} .....je 10 g.
III. um 158° )		
IV. um 166° )		

Die Analysen ergaben nachstehende Resultate:

#### Fraction um 131°.

Verbrennungsanalysen:

0·2351 g Substanz lieferten 0·1104 g CO<sub>2</sub> und 0·0469 g H<sub>2</sub>O.

Brombestimmung nach Carius:

0·1957 g Substanz lieferten 0·3899 g AgBr.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Br <sub>2</sub>
C .....	12·80	12·76
H .....	2·21	2·13
Br .....	84·77	85·11

Diese Fraction erstarrt vollständig in der Kälte und schmilzt bei 9°. Analyse und Eigenschaften entsprechen dem Äthylenbromid.

#### Fraction um 141°.

Verbrennungsanalysen:

0·2301 g Substanz lieferten 0·1483 g CO<sub>2</sub> und 0·0624 g H<sub>2</sub>O.

Brombestimmung nach Carius:

0·2014 g Substanz lieferten 0·3783 g AgBr.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_3H_6Br_2$
C .....	17·58	17·82
H .....	3·01	2·97
Br .....	79·89	79·21

Beim Erhitzen mit Wasser im Rohre auf 180° erhielt ich Aceton und Aldehyd (Propionaldehyd), die ich auf dieselbe Weise nachwies, wie schon früher (S. 784) dargelegt worden ist. Dieses Resultat, sowie die Analyse und die Eigenschaften dieser Fraction berechtigen zu der Annahme, dass dieselbe Propylenbromid ist.

Fraction um 158°.

Verbrennungsanalyse:

0·2431 g Substanz lieferten 0·1962 g CO<sub>2</sub> und 0·0852 g H<sub>2</sub>O.

Brombestimmung nach Carius:

0·2132 g Substanz lieferten 0·3732 g AgBr.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_8Br_2$
C .....	22·01	22·22
H .....	3·89	3·70
Br .....	74·48	74·07

Beim Erhitzen dieser Fraction mit Wasser im Rohre erhielt ich Methyläthylketon, jedoch keinen Aldehyd. Es ist daher dieselbe wohl als 2,3-Dibrombutan anzusprechen.

Fraction um 166°.

Verbrennungsanalyse:

0·2303 g Substanz lieferten 0·1892 g CO<sub>2</sub> und 0·0831 g H<sub>2</sub>O.

Brombestimmung nach Carius:

0·1919 g Substanz lieferten 0·3328 g AgBr.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_8Br_2$
C .....	22·40	22·22
H .....	4·00	3·70
Br.....	73·79	74·07

Auch diese Fraction wurde mit Wasser im Rohre erhitzt und auf diese Weise Methyläthylketon und Aldehyd erhalten, welches Resultat zu dem Schlusse auf 1,2-Dibrombutan berechtigt.

#### Festes Bromid.

Der Rückstand von der Vacuumdestillation bestand aus einem braun gefärbten Krystallbrei. Es wurde die anhaftende Flüssigkeit von den Krystallen abgesaugt und dieselben mehrmals aus heißem Petroläther umkrystallisiert. Die so erhaltenen weißen Krystallblättchen lösen sich leicht in Äther, schwerer in Alkohol und Petroläther.

Um festzustellen, ob diese Krystalle einen einheitlichen Körper darstellen, ließ ich dieselben in vier Fractionen krystallisieren; diese ergaben alle den Schmelzpunkt von  $116^\circ$ , weshalb ich annahm, dass nur ein Körper vorliege. Er siedet unter Zersetzung bei  $260$  bis  $265^\circ$ .

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0·1796 g Substanz lieferten 0·0821 g  $CO_2$  und 0·0275 g  $H_2O$ .

Brombestimmung nach Carius:

0·0883 g Substanz lieferten 0·1783 g AgBr.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_6Br_4$
C .....	12·47	12·83
H .....	1·7	1·6
Br.....	85·84	85·56

Infolge der geringen Menge, die mir auch von diesem Körper zur Verfügung stand, war es mir nicht möglich, auf

eine nähere Untersuchung einzugehen. Doch deuten Schmelz-, Siedepunkt und die Analyse darauf hin, dass derselbe mit Butadienbromid, für das Grimaux und Cloëz den Schmelzpunkt  $116^{\circ}$  angeben, identisch sei.

Fasst man die vorausstehenden Resultate kurz zusammen und schließt von den Bromiden auf die ihnen zugrunde liegenden Kohlenwasserstoffe, so ergibt sich, dass bei der langsamen Oxydation des Normal-Hexans folgende Körper entstanden sind:

1. Äthylen,
2. Propylen,
3. 1, 2-Butylen,
4. 2, 3-Butylen,
5. Amylene (zwei),
6. Hexylene (drei),
7. Butadien (?),
8. Formaldehyd,
9. Wasser,
10. wenig  $\text{CO}_2$ ,
11. geringe Kohleabscheidung am Platin.

In analoger Weise wie das Isopentan und *n*-Hexan dürften sich wohl auch alle anderen gesättigten Kohlenwasserstoffe verhalten, wenn ihre mit Luft gemengten Dämpfe über glühendes Platin geleitet werden.

Die Reaction, die dabei vor sich geht, ist wohl mit Sicherheit als ein Oxydationsprocess, eine langsame Verbrennung, zu bezeichnen und nimmt vielleicht folgenden Verlauf:

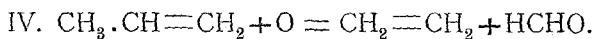
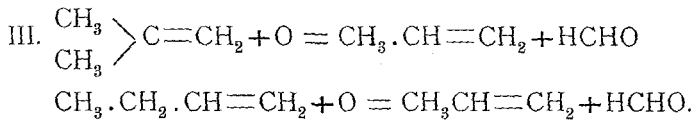
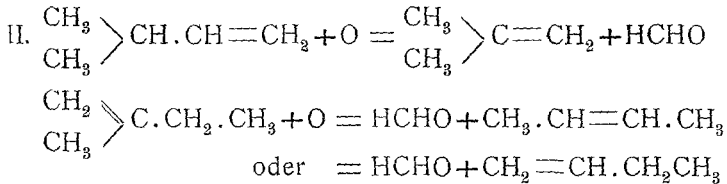
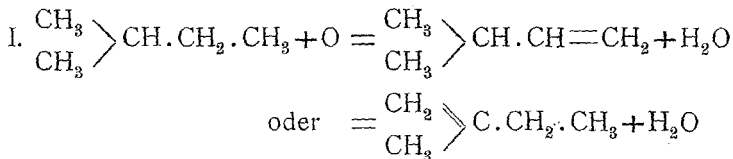
Der Luftsauerstoff dürfte unter Vermittlung des Platins derart auf den gesättigten Kohlenwasserstoff einwirken, dass er demselben unter Bildung von Wasser zunächst zwei Atome Wasserstoff entzieht und dadurch in erster Linie ein Olefin mit gleicher Kohlenstoffatomzahl entsteht. Durch weitergehende Oxydation der endständigen Methylengruppen zu Formaldehyd, Spaltung an der Stelle der doppelten Bindung und entsprechende Umlagerung der Kohlenwasserstoffreste wäre dann die stufenweise Entstehung aller anderen kohlenstoffärmeren Alkylene bis zum Äthylen zu erklären.



Auf die Wahrscheinlichkeit dieser Annahme dürfte, glaube ich, auch der Umstand hinweisen, dass Äthylen, Formaldehyd und Wasser in ziemlich großer Menge entstehen, während alle übrigen Producte im Vergleiche zu diesen bedeutend in den Hintergrund treten.

Die Bildung von mehreren Isomeren eines Kohlenwasserstoffs beruht wohl darauf, dass die Wasserstoffentziehung an verschiedenen Stellen der Kette eintreten kann und sich nach Abspaltung der Methylengruppe die Reste in verschiedener Weise umlagern können.

Zur deutlicheren Veranschaulichung des oben Angeführten will ich einige Reaktionsgleichungen anführen, die den Oxydationsprocess des Isopentans wiedergeben sollen:



### Isobutylalkohol.

Ein halbes Kilogramm Isobutylalkohol (Siedepunkt 105°) wurde in Portionen zu 50 g durch den Apparat gesandt. Der den Alkohol enthaltende Kolben *a* wurde auf 100° erwärmt, während die in demselben aufsteigenden Luftblasen eben nicht mehr zählbar waren. Die Reaction verlief unter ziemlich starker Nebelbildung. Das Platin blieb bei gelinder äußerlicher Erwärmung in schwachem Glühen.

An die zur Condensation eines Theiles des Oxydationsproductes bestimmte Vorrichtung (Kolben *b* im Kältegemisch und Spiralarückflusskühler) schlossen sich zwei mit Wasser gefüllte Waschflaschen, daran zwei mit Eis gekühlte, Brom enthaltende Geißler-Apparate, welchen noch zur Zurückhaltung des mitgerissenen Broms kalilaugehaltige Waschflaschen folgten. Innerhalb 8 Stunden wurden 50 g Alkohol über das Platin geleitet, während dessen circa 25 g Brom entfärbt wurden.

Das in der Vorlage *b* condensierte Oxydationsproduct zeigte zwei ziemlich gleich große, gelblich gefärbte Schichten, intensiv nach Isobutyraldehyd riechend. Die obere ergab eine schwache, die untere eine stark saure Reaction.

Die beiden Schichten wurden im Scheidetrichter getrennt und mit Natriumcarbonat neutralisiert, die obere Schichte nach dem Trocknen mit Natriumsulfat der fractionierten Destillation unterworfen.

Auf diese Weise erhielt ich schließlich die Fractionen 60 bis 70° und 100 bis 110° und eine geringe Menge eines hoch siedenden (120 bis 180°) Productes.

Auf eine nähere Untersuchung des letzteren konnte ich in Folge der kleinen Ausbeute nicht eingehen; es dürfte jedoch vielleicht ein Acetal enthalten.

Die Fraction 60 bis 70° ist der Hauptmenge nach Isobutyraldehyd. Er wurde mit Schwefelsäure polymerisiert, geschmolzen, entpolymerisiert und destilliert (Siedepunkt 62°).

Die Fraction 100 bis 110° enthält unveränderten Isobutylalkohol.

In der unteren, sauren, wässerigen Schichte des condensierten Productes fand ich Isobuttersäure. Die Flüssigkeit wurde mit Natriumcarbonat neutralisiert, die flüchtigen Theile (Aldehyd, Alkohol) abdestilliert und in der als Rückstand erhaltenen wässerigen Lösung des Natriumsalzes die Säure mit Schwefelsäure in Freiheit gesetzt. Bei der darauffolgenden Wasserdampfdestillation gieng dieselbe mit den Wasserdämpfen über. Das Destillat wurde mit Silbercarbonat am Rückflusskühler erhitzt und das aus der heißfiltrierten Lösung in glänzenden Blättchen erhaltene Silbersalz im Toluolbade getrocknet.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0·1082 g Substanz lieferten 0·0596 g Ag.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH·COOAg
Ag . . . . .	55·09	55·39

Die Analyse und das Aussehen berechtigen zu der Annahme, dass das Salz mit isobuttersaurem Silber identisch ist.

Der Inhalt der Wasservorlage hatte intensiven Geruch nach Isobutyraldehyd und Formaldehyd und war durch eine geringe Menge eines weißen Niederschlages, der von polymerem Formaldehyd herrühren dürfte, getrübt.

Zum Nachweise dieser Aldehyde wurde die wässrige Lösung derselben zur Hälfte abdestilliert; das Destillat enthielt nun voraussichtlich hauptsächlich Isobutyraldehyd, der Rückstand Formaldehyd. Das Destillat wurde sodann durch wiederholtes Abdestillieren concentrirt, bis ich schließlich eine kleine, zwei Schichten enthaltende Flüssigkeitsmenge erhielt, deren obere mit Chlorcalcium getrocknet wurde und nach dem Siedepunkte (62°) und den Eigenschaften (Silberspiegel, Geruch) mit Sicherheit als Isobutyraldehyd zu erkennen war. Die Anwesenheit von Formaldehyd stellte ich in der Weise fest, dass ich nach dem Abdestillieren des Isobutyraldehyds Ammoniakgas in den Rückstand einleitete und Hexamethylentetramin erhielt.

Die in der Bromvorlage entfärbte Flüssigkeit wurde nach dem Waschen mit Kalilauge und Wasser und darauffolgendem Trocknen mit Chlorcalcium wiederholt bei gewöhnlichem Drucke fractionirt, und ich erhielt schließlich folgende Fractionen:

- I. Um 131° . . . . . circa 20 g,
- II. um 141° . . . . . » 10 g,
- III. um 149° . . . . . » 10 g,
- IV. geringe Menge eines braunen dickflüssigen Rückstandes.

Die Analysen ergaben nachstehende Resultate:

## Fraction um 131°.

## Verbrennungsanalyse:

0·2901 g Substanz lieferten 0·1342 g CO<sub>2</sub> und 0·0600 g H<sub>2</sub>O.

## Brombestimmung nach Carius:

0·1525 g Substanz lieferten 0·3045 g AgBr.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Br <sub>2</sub>
C .....	12·61	12·76
H .....	2·29	2·13
Br .....	84·92	85·11

Siedepunkt, Schmelzpunkt (9°) und die Analyse lassen auf das Vorhandensein von Äthylenbromid schließen.

## Fraction um 141°.

## Verbrennungsanalyse:

0·3048 g Substanz lieferten 0·1976 g CO<sub>2</sub> und 0·0823 g H<sub>2</sub>O.

## Brombestimmung nach Carius:

0·1771 g Substanz lieferten 0·3309 g AgBr.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> Br <sub>2</sub>
C .....	17·68	17·82
H .....	2·99	2·97
Br .....	79·50	79·21

Beim Erhitzen mit Wasser im Rohre entstand Aceton und Propionaldehyd, die auf die nämliche Weise nachgewiesen wurden, wie schon früher dargelegt worden ist. Es stellt daher diese Fraction Propylenbromid dar.

## Fraction um 149°.

## Verbrennungsanalyse:

0·3225 g Substanz lieferten 0·2614 g CO<sub>2</sub> und 0·116 g H<sub>2</sub>O.

## Brombestimmung nach Carius:

0·1822 g Substanz lieferten 0·3177 g AgBr.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_8Br_2$
C .....	22·10	22·22
H .....	3·81	3·70
Br .....	74·20	74·07

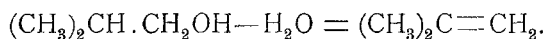
Auch diese Fraction wurde mit Wasser im Rohre erhitzt und ergab dabei Isobutyraldehyd. Dies, sowie die Analysen beweisen das Vorhandensein von Isobutylenbromid.

Im Folgenden sind die bei der langsamen Oxydation des Isobutylalkohols erhaltenen Körper übersichtlich zusammengestellt.

1. Isobutyraldehyd,
2. Isobuttersäure,
3. Formaldehyd,
4. Wasser,
5. Äthylen,
6. Propylen,
7. Isobutylen,
8. ein Acetal (?).

Die Oxydation des Alkohols zu Aldehyd und Säure war wohl sicher zu erwarten und ist auch vollkommen erklärlich.

Die Entstehung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe, von Formaldehyd und Wasser dürfte vielleicht in der Weise vor sich gehen, dass ein Theil des Alkohols Wasser abspaltet und Isobutylen bildet:



Dieses gieng dann, wie früher bei den Kohlenwasserstoffen erläutert, durch Formaldehydbildung und Umlagerung der Kohlenwasserstoffreste in Propylen und Äthylen über.

Am Ende meiner Ausführungen angelangt, ist es mir eine angenehme Pflicht, Herrn Hofrath Lieben und Herrn Dr. Pomeranz für das Interesse, das sie meiner Arbeit entgegenbrachten, meinen wärmsten Dank auszusprechen.