

Sitzungsberichte

der

mathematisch - physikalischen Classe

der

k. b. Akademie der Wissenschaften

zu München.

Band IX. Jahrgang 1879.

München.

Akademische Buchdruckerei von F. Straub.

1879.

In Commission bei G. Franz.

Sitzungsberichte
der
königl. bayer. Akademie der Wissenschaften.

Sitzung vom 7. December. 1878.

Mathematisch-physikalische Classe.

Herr Erlenmeyer sprach:

- 1) Ueber die beiden isomeren Bromüre
 $C_3 H_6 Br_2$.

Vor drei Jahren habe ich an dieser Stelle¹⁾ die Mittheilung gemacht, dass Herr F. Geromont²⁾ in meinem Laboratorium durch Einwirkung von Bromwasserstoff auf Allylbromür unter gewissen Bedingungen³⁾ zwei isomere Bromüre von der Zusammensetzung $C_3 H_6 Br_2$ erhalten hat.

Im Verlaufe der Untersuchung erwies sich das eine

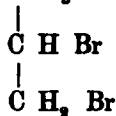
1) Sitzungsberichte 1875. 1.

2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 4. (1871) 548. Liebigs Annalen 158. 369.

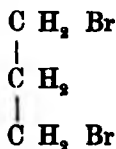
3) Bei 0° gesättigte Bromwasserstoffsäure wurde mit Allylbromür im zugeschmolzenen Rohre 10—15 Minuten im Wasserbad erhitzt.

[1879, J. Math.-phys. Cl.]

dieser Bromüre als identisch mit dem längst bekannten Propylenbromür: C H₃



während sich für das isomere die Constitution:



ergab). Dieses letztere wurde demgemäss als Trimethylenbromür bezeichnet. Ein Jahr später wurde von Reboul¹⁾ das Trimethylenbromür noch einmal unter dem Namen Bromhydrat des Allylbromürs entdeckt. Auch Reboul erhielt anfänglich, als er auf Allylbromür eine bei + 6° gesättigte wässrige Lösung von Br H einwirken liess, die beiden isomeren Bromüre nebeneinander; dann fand er aber sozusagen durch Zufall eine Methode, nach welcher nur Trimethylenbromür und kein Propylenbromür gebildet wird. Er beschreibt die Methode a. a. O. wie folgt:

„Man leitet gasförmige Bromwasserstoffsäure in reinen Allylalkohol, der in einem durch kaltes Wasser gekühlten Kolben enthalten ist. Es findet lebhaft Absorption und starke Erwärmung der Flüssigkeit statt, daher die Nothwendigkeit sorgfältig abzukühlen. Nach einiger Zeit trübt sich die Flüssigkeit und scheidet sich dann in zwei Schichten, wobei die Absorption des Gases immer noch fort dauert. Die untere Schicht ist Allylbromür, die obere wässriger, unveränderter Allylalkohol. Die untere Schicht nimmt auf Kosten der oberen fortwährend zu, und es tritt ein Zeitpunkt ein, bei welchem sie leichter als die obere wird und

1) Compt. rend. 74. 613.

deren Platz einnimmt. Man unterbricht das Einleiten von Bromwasserstoff, sobald keine Absorption mehr stattfindet, was man leicht an den, nunmehr aus dem Kolben entweichenden Bromwasserstoffdämpfen wahrnimmt. Die untere Schicht (Allyl-Bromür) wird getrennt, gewaschen, getrocknet und destillirt. Man erhält zunächst einen grossen Theil Allylbromür, dann steigt das Thermometer anfänglich langsam, später rascher bis gegen 158° C., wo dann ein anderes Produkt übergeht. Unterwirft man das zwischen 158—168° übergegangene einer ein- bis zweimaligen Rectification, so erhält man schliesslich eine bei 162—164° (corr.) siedende Flüssigkeit. Diese ist das neue Isomere des Propylenbromürs u. s. w.“

Da nun das Propylenbromür leicht auf anderem Wege rein erhalten werden kann, das Trimethylenbromür aber als Ausgangspunkt für die Gewinnung einer ganzen Reihe neuer Derivate das höchste Interesse bot, so war es sehr wünschenswerth eine Methode zu besitzen, nach welcher sicher und leicht reines Trimethylenbromür dargestellt werden kann. Obgleich nun Reboul angibt, dass sich nach seiner Methode das von Propylenbromür freie Trimethylenbromür nur in geringer Menge bildet — wesshalb er dieselbe auch später ¹⁾ verlassen und der Methode von Geromont den Vorzug gegeben hat — so habe ich doch, in Gemeinschaft mit Herrn A. Kaysser, einige Versuche angestellt, um zu erfahren, ob in der That nur Trimethylenbromür gebildet wird, wenn man nach dem beschriebenen Verfahren von Reboul arbeitet. In 200 gr. mit Eis gekühlten Allylalkohol wurde Bromwasserstoff eingeleitet. Die Flüssigkeit schied sich allmählich in zwei Schichten, welche nach Verlauf einiger Zeit den Platz tauschten. Da bald darauf keine Absorption mehr stattfand, wurde die Bromürschicht

1) *Compt. rend.* 76. 1270.

mit Kalkwasser entsäuert, mit reinem Wasser gewaschen, getrocknet und destillirt. Die ganze Menge ging beim Siedepunkt des Allylbromürs über. Es war also gar kein Dibromür gebildet worden. Es wurde nun versucht dem Allylalkohol so viel Br H einzuverleiben als zur Bildung eines Dibromürs nöthig ist. Zu dem Ende wurde immer nur solange Br H eingeleitet als kräftige Absorption zu bemerken war. Dann wurde die Flüssigkeit in einer gut verstopferten Flasche einige Stunden an einem kühlen Orte sich selbst überlassen, wieder eingeleitet und sofort bis absolut keine Aufnahme mehr stattfand. 200 gr. Allylalkohol hatten so 425 gr. statt der für Dibromür berechneten 558 gr. Br H aufgenommen. Die getrennte Bromürschicht wurde wie beim ersten Versuche behandelt und ergab beim Fractioniren neben etwas wenigem Propylenbromür wieder nur Allylbromür aber kein Trimethylenbromür. Bei einem dritten Versuche, wobei das Einleiten von Br H am Abend unterbrochen und am nächsten Morgen zu Ende geführt worden war, demnach die Flüssigkeitsschichten ungefähr 12 Stunden der gegenseitigen Einwirkung ausgesetzt blieben, waren aus 200 gr. Allylalkohol, 378 gr. Allylbromür, 2 gr. Propylenbromür und 2 gr. Trimethylenbromür erhalten worden.

Nach diesen sehr unglücklichen Resultaten wurden nun einige Versuche angestellt, um zu sehen, ob es nicht möglich sei, die Moleküle des Bromwasserstoffs mit den Molekülen des Allylbromürs dadurch in innigere Berührung zu bringen, dass man beide Körper gasförmig zusammenführte und dann das Gasgemisch durch Abkühlen verdichtete. Es schwebte mir dabei freilich auch der Gedanke vor, das Brom würde sich wie bei der Einwirkung von Halogenen auf dampfförmiges Toluol etc. an das wasserstoffreichste Kohlenstoffatom anlagern. Wir schlugen zu diesem Zwecke das folgende Verfahren ein, welches schon in der Inaugural-Dissertation von A. Kayser ¹⁾ beschrieben worden ist.

1) München bei Th. Ackermann 1875.

Trockenes Allylbromür wird in eine tubulirte Retorte gebracht, durch deren Tubulus das mit dem Br H Entwicklungsapparat verbundene Gasleitungsrohr so eingeführt ist, dass es über dem Flüssigkeitsspiegel mündet, die Retorte wird mit einem möglichst langen Kühler verbunden, an welchen eine tubulirte kühl gehaltene Vorlage angefügt ist. Sobald das auf dem Wasserbad erhitzte Allylbromür zu destilliren beginnt, wird trockenes Bromwasserstoffgas eingeleitet, so dass es mit dem dampfförmigen Allylbromür zusammentrifft. Das unverbraucht entweichende Bromwasserstoffgas und mitgerissenes Allylbromür gehen durch den Tubulus der Vorlage in ein mit Wasser gefülltes Gefäß.

Es wurden so 375 gr. Allylbromür wiederholt mit Bromwasserstoffgas destillirt. Nach zweimaliger Destillation blieben in der Retorte schon 185 gr. eines auf dem Wasserbad nicht mehr übergehenden Bromürs, welches herausgenommen wurde. Nach abermals 2 Destillationen blieben 120 gr. und der Rest blieb bei noch weiteren 2 Destillationen bis auf 40 gr. zurück. Alle Rückstände nebst den zuletzt noch übergegangenen 40 gr. Bromür wurden mit Wasserdampf destillirt, die Bromürschicht gewaschen und dann aufs Sorgfältigste vor dem Fractioniren getrocknet. Es wurden daraus bei der fractionirten Destillation 312 gr. Trimethylenbromür, 75 gr. Allylbromür und noch 8 gr. Rückstand erhalten. Die gänzliche Abwesenheit von Propylenbromür wurde noch dadurch nachgewiesen, dass die etwa 6 gr. betragende Fraction von 120—158° mit überschüssigem weingeistigem Kali derart erhitzt wurde, dass das entweichende Gas eine ammoniakalische Kupferchlorürlösung passiren musste. Es entwickelte sich keine Spur von Allylgas; dagegen war der Geruch des Allyläthyläthers unverkennbar zu bemerken. Der Br H Strom reisst eine erhebliche Menge von Allylbromür durch die Vorlage mit sich fört, daher die im Verhältniss zum angewendeten Allylbromür ungünstige Ausbeute an Trimethylenbromür.

Statt der wiederholten Destillationen wurde auch versucht, das Allylbromür am aufsteigenden Kühler zu erhitzen, indem ein Strom Br H durch den Apparat geleitet wurde. Das Resultat war ganz das gleiche wie beim zuerst beschriebenen Verfahren. Es sind nach diesen Methoden besonders nach der ersteren mehrere Pfund reines Trimethylenbromür dargestellt worden, und ich hielt es für unzweifelhaft, dass jeder andere Experimentator bei Anwendung unserer Methode gleich günstige Resultate erhalten würde wie wir. Dem war aber nicht so. In dem Laboratorium von Prof. Markownikoff hat Fr. Lermontoff¹⁾ nach unserer Methode Trimethylenbromür darzustellen versucht, aber es gelang ihr, trotzdem dass die Destillation von 100 gr. Allylbromür in einem constanten Strome trockener Br H Säure achtmal hintereinander wiederholt wurde, niemals, von der angewendeten Menge Allylbromür auch nur $\frac{1}{10}$ eines Produktes zu bekommen, welches sie als Trimethylenbromür erkennen konnte. Fr. Lermontoff kam danach zu der Ueberzeugung, dass für eine vollständige Umwandlung von Allylbromür in Trimethylenbromür eine weit höhere Temperatur erforderlich sei, was auch mit der von Markownikoff²⁾ ausgesprochenen Gesetzmässigkeit in vollkommenem Einklang stehe.

Sie sättigte demgemäss Allylbromür zunächst bei einer

1) Markownikoff sagt (Compt. rend. 81. 670):

„Lorsqu' à une molécule non saturée $C_n H_m X$ s'ajoute un autre système moléculaire Y Z à une température basse, l'élément ou le groupe le plus négatif Y se combine avec l'atome de carbone le moins hydrogéné, ou avec celui qui était déjà en liaison directe avec quelque élément négatif; mais, à des températures comparativement plus hautes, c'est l'élément Z, qui se fixe sur le carbone le moins hydrogéné, c'est-à-dire que, pour les mêmes substances, la réaction prend une marche tout à fait, opposée à la première.

2) Liebig's Annalen 182. 358.

Temperatur von -10 bis -15° mit trockenem Br H und erhitze dann in einem zugeschmolzenen Gefäss 24 Stunden lang zwischen 165 und 170° . Es ergab sich, dass die ganze Masse des hochsiedenden Produktes fast vollständig reines Trimethylenbromür mit einer geringen Beimengung von Propylenbromür war. Ein Drittel des Allylbromürs war unverbunden geblieben. Für die Umwandlung der ganzen Menge des Allylbromürs genügte es, die Flüssigkeit noch einmal mit Br H zu sättigen und wieder 24 Stunden lang zu erhitzen. Fräulein L e r m o n t o f f spricht die Meinung aus, dass wenn es ohne Gefahr von Explosion möglich gewesen wäre, die Temperatur noch höher zu steigern, die geringe Beimengung von Propylenbromür hätte vermieden werden können. Denn bei ihren mehrfach bei verschiedenen Temperaturen angestellten Versuchen habe sich ergeben, dass die Menge des Propylenbromürs mit der Erniedrigung der Temperatur steige.

Es ist nun natürlich, dass ich in Folge dieser Angaben, welche sich mit unseren Erfahrungen nicht in Einklang befanden, zunächst eine gründliche Prüfung unserer Darstellungs-Methode des Trimethylenbromürs vornahm. Es ergab sich dabei sehr bald, dass wir einen für die Höhe der Ausbeute an Trimethylenbromür sehr bedentsamen Umstand für irrelevant gehalten und desshalb in unserer Beschreibung nicht besonders erwähnt hatten. Wir führten nämlich unsere Destillationen nicht wie Frl L e r m o n t o f f hintereinander ans, sondern liessen das Destillat nach jeder Destillation einige Stunden oder gar über Nacht in dem mit Br H gefüllten Apparat bei Zimmertemperatur stehen. So wirkte natürlich sowohl die in dem Allylbromür gelöste als auch die noch gasförmig vorhandene Br H Säure länger als diess bei der Destillation möglich war, auf das Allylbromür ein. Folgende neue Versuche werden diese Verhältnisse deutlich machen.

Als wir 180 gr. Allylbromür 6 mal nach einander im Strome von Br H überdestillirt hatten, wurde eine Probe des Destillats herausgenommen und sofort gewaschen, getrocknet und destillirt. Sie enthielt 9% Trimethylenbromür. Eine zweite Probe des Destillats 12 Stunden in einem mit Glasstöpsel verschlossenen Glase stehen gelassen ergab 15%; eine dritte Probe desselben Destillats 12 Stunden im Apparat stehen gelassen, enthielt 22% Trimethylenbromür.

Bei einem zweiten Versuche wurden 220 gr. Allylbromür im Br H Strom 4 mal in der Weise destillirt, dass das Destillat nach jeder Destillation 12 Stunden in dem mit Br H angefüllten Apparate belassen wurde. Wir erhielten dann aus dem mit Wasserdampf destillirten und getrockneten Produkt 54% Trimethylenbromür.

Nach diesen Erfahrungen drängte sich begreiflicher Weise die Vermuthung auf, dass die Destillation ganz überflüssig sei, dass es sich nur darum handle, einen Ueberschuss von Br H bei 20—30° C. mit dem Allylbromür eine gewisse Zeit in Berührung zu lassen. Desshalb wurde ein Versuch in folgender Weise ausgeführt. 76 gr. Allylbromür wurden in einen engen Cylinder gebracht, dessen Oeffnung mit einem doppelt durchbohrten paraffinirten Korke verschlossen wurde. Durch die eine Bohrung ging bis auf den Boden des Cylinders das Winkelrohr, welches den Br H zuleitete, durch die andere Bohrung war eine 40cm. lange unter dem Spiegel der Flüssigkeit mündende Steigröhre eingeschoben. Das obere Ende dieser letzteren war mit einem absteigenden Kühler verbunden, an dessen Ausfluss eine U förmige Röhre mit gesättigtem Br H angefügt war. An dieses U Rohr waren mehrere Woulfe'sche Flaschen mit Wasser, (über dessen Spiegel die Verbindungsrohre mündeten,) angehängt.

Es wurde nun die nach der vortrefflichen Methode

von Fittig ¹⁾ aus 300 gr. Brom darstellbare Menge von BrH in langsamem Strome durch das Allylbromür geleitet. Als nach etwa 4 Stunden die BrH Entwicklung aufhörte, wurde die Hälfte des in dem Cylinder enthaltenen Produkts sofort mit Wasserdampf destillirt und getrocknet. Die andere Hälfte verblieb über Nacht im Apparat und wurde dann erst weiter verarbeitet. Beide Portionen wogen nach dem Trocknen zusammen 95 gr. Es wurde jede für sich fractionirt und da beide zwischen 159 und 166° übergingen, so enthielten sie weder Propylenbromür noch unverändertes Allylbromür. Vom letzteren waren wie sich leicht berechnen lässt nahezu 21 gr. durch den BrH Strom fortgeführt, die übrigen 55 gr. aber bei einer Temperatur von etwa $30^\circ C.$ in reines Trimethylenbromür verwandelt worden. Schon wegen jenes Verlustes, aber ganz besonders deshalb weil 6 mal soviel BrH , als zur Ueberführung von 76 gr. Allylbromür in Trimethylenbromür nöthig gewesen wäre, verwendet worden ist, kann diese Methode natürlich keinen Anspruch auf den Namen einer vortheilhaften Darstellungsmethode des Trimethylenbromürs machen. Der Versuch zeigt aber unzweideutig, 1) dass die von uns angewendete Destillation oder Erhitzung am aufsteigenden Kühler von Allylbromür in einem Strom von BrH überflüssig ist, 2) dass die Bildung von reinem Trimethylenbromür (ohne Beimengung von Propylenbromür) schon bei einer Temperatur von $Statten$ geht, die etwa 140° unter derjenigen liegt, welche *Frl. Lermontoff* angewendet hat und welche nach ihrer Ansicht noch nicht hoch genug ist, um die Bildung von Propylenbromür vollständig zu vermeiden. Es war hiernach begreiflicher Weise von Interesse, die *Lermontoffsche* Methode selbst, bei deren Anwendung 1) kein Allylbromür verloren gehen kann, 2) eine relativ

1) *Liebigs Annal.* 188. 74. Anmerkung.

kleine Menge von Br H erforderlich ist, einer Prüfung zu unterwerfen, um zu sehen, ob sie, wie Frl. Lermontoff meint, zu einer vortheilhaften Darstellungsmethode des Trimethylenbromürs geeignet sei.

50 gr. trocknes Allylbromür wurden in einer Einschmelzröhre bei -16 bis -19° mit Br H gesättigt, dann die Röhre zugeschmolzen und 24 Stunden auf $160-170^{\circ}$ erhitzt.

Nach dem Oeffnen der Röhre wurde die Flüssigkeit von Neuem bei -16 bis -19° mit Br H gesättigt und wie früher 24 Stunden erhitzt. Der Röhreninhalt wurde dann zunächst mit Wasserdampf destillirt, das Bromür getrocknet und mehrfach fractionirt. Es wurden wieder gewonnen 34,2 gr. Allylbromür und in 100 Theilen des entstandenen Dibromürs waren auf 92,7 Propylenbromür 7,39 Trimethylenbromür enthalten. Bei einem zweiten Versuche wurden 50 gr. Allylbromür zunächst wie beim ersten Versuche behandelt. Nach 24 stündigem Erhitzen wurde der Röhreninhalt auf dem Wasserbad destillirt wobei 37 gr. übergingen. Das Destillat wurde wieder wie vorher mit Br H gesättigt und 8 Stunden bei $160-170^{\circ}$ erhitzt; jetzt destillirten 24 gr. auf dem Wasserbad über, welche wieder wie vorher mit Br H gesättigt und 8 Stunden erhitzt wurden. Es gingen dann auf dem Wasserbad noch 15 gr. über. Nach dem Reinigen und Trocknen wurde der Rückstand sammt dem auf dem Wasserbad erhaltenen Destillat mehrfach fractionirt. Wiedergewonnenes Allylbromür 27 gr. Verhältniss von Propylenbromür zu Trimethylenbromür 74,5 : 25,5. Diese Resultate stimmen wenig mit den Angaben von Frl. L. wonach bei einmaligem Sättigen nur $\frac{1}{3}$ des Allylbromürs unverbunden bleiben und für die vollständige Umwandlung des Allylbromürs in Dibromür eine zweimalige Sättigung genügen soll. Diese sehr erheblichen Unterschiede der Lermontoff'schen Resultate von den unsrigen kann ich

mir nur durch die Annahme erklären, dass die Gefässe in welchen Frl. Lermontoff die Reaction vornahm, über der Flüssigkeit einen sehr grossen freien Raum hatten, der sich mit Br H Gas anfüllen konnte, so dass also ausser der gelösten noch ein bedeutender Ueberschuss von gasförmiger Säure vorhanden war; dann liesse sich auch wohl verstehen, dass Frl. L. ein günstigeres Verhältniss von Trimethylenbromür zu Propylenbromür erhalten hat, als es meine Versuche ergaben.

Da indessen auch unter den Händen des Frl. L. Propylenbromür gebildet wurde und ich mich überzeugt habe, dass die vollständige Trennung der beiden isomeren Bromüre von einander eine sehr häufig wiederholte fractionirte Destillation erfordert, die nicht ohne Verlust durch theilweise Zersetzung auszuführen ist, so habe ich weitere Versuche mit der Lermontoff'schen Methode aufgegeben. Ich glaubte diess um so eher thun zu können, als mir die Erfahrung, welche ich oben mitgetheilt habe bestimmte Fingerzeige für die Ermittlung einer vortheilhaften Darstellungs-Methode von Trimethylenbromür zu bieten schien.

Es handelte sich ja eigentlich nur noch darum, den Verlust an Allylbromür zu vermeiden und die Menge des zu verwendenden Br H möglichst zu verringern. Demgemäss wurde der oben beschriebene Versuch in der Art variirt, dass man die Steigröhre bis über einen Meter verlängerte und immer nur so lange Br H in das Allylbromür einleitete, bis die Blasen am oberen Ende des Steigrohrs zum Vorschein kamen; dann schloss man den Br H Entwicklungs-Apparat ab und wartete bis die Flüssigkeit in dem Steigrohr bis auf das Niveau im Cylinder herabgesunken war. Dazu war nach dem ersten Einleiten resp. Sättigen bei einer Temperatur von 20° eine Zeit von 24 Stunden erforderlich; in derselben Weise wurde noch 5 mal verfahren. Nach dem letzten Einleiten sank aber die Flüssig-

keit innerhalb 3 Tagen nur sehr wenig. Der Versuch wurde desshalb unterbrochen, der Cylinderinhalt zunächst auf dem Wasserbad destillirt, wobei 65 gr. übergingen, die nach dem Trocknen wieder in derselben Weise wie oben beschrieben mit Br H behandelt wurden. Nach wieder 6 maligem Einleiten innerhalb 4 Tagen wurde der Versuch beendet. Beim Destilliren auf dem Wasserbad gingen jetzt noch 21 gr. über, welche nicht mehr weiter verarbeitet wurden.

Die beiden Rückstände von den Destillationen auf dem Wasserbade wurden, nach dem Destilliren mit Wasserdampf, getrocknet und 4 mal fractionirt. Es wurden so 90 gr. Trimethylenbromür erhalten. Die erste Fraction von 70 — 85° betrug noch 12 gr., so dass im Ganzen 66 gr. Allylbromür (ungerechnet den Antheil der vom entweichenden Br H fortgeführt wurde) zur Reaction kamen. Diese hätten liefern müssen 110 gr. Dibromür. Die Fraction von 85—160 etwa 8 gr. betragend, erwies sich als ein Gemenge von Allylbromür und Trimethylenbromür; denn sie lieferte mit überschüssigem weingeistigen Kali erhitzt keine Spur von Allylenkupfer. Zwei weitere Versuche die in ähnlicher Weise jedoch bei einer Temperatur unter 12° angestellt wurden, lieferten eine weniger günstige Ausbeute an Trimethylenbromür und neben diesem etwas Propylenbromür. Ueberdiess war eine grössere Menge von Allylbromür unverbunden geblieben. Man sieht daraus, dass man unter eine gewisse Temperatur nicht herab gehen darf. Diess zeigte sich auch bei der nun folgenden Versuchsreihe.

Nach den bisherigen Erfahrungen hielt ich es für möglich, die Methode so weit zu vereinfachen, dass man die Bildung des Trimethylenbromürs in einem mit gut schliessendem Glasstöpsel versehenen Glase bewerkstelligen könne. Es wurde desshalb Allylbromür in drei solchen Gläsern, die zur Hälfte gefüllt waren bei einer Temperatur

von -16 bis -19° C. mit Br H gesättigt. Dann wurde der vollständig gasdicht schliessende Stöpsel aufgesetzt und mit einer geeigneten Klammer festgehalten. Die Gläser wurden hierauf aus der Kältemischung herausgenommen; das eine (I.) bei einer Temperatur von 10° im zerstreuten Lichte stehen gelassen, das andere (II.) wurde den directen Sonnenstrahlen, das dritte (III.) wurde im Dunkeln derselben Temperatur ($35 - 40^{\circ}$) ausgesetzt, auf welches das in der Sonne stehende durch die Sonnenstrahlen erwärmt wurde. So oft nun von dem aufgelösten und von dem gasförmigen über der Flüssigkeit befindlichen Br H unter den entsprechenden Bedingungen soviel in Verbindung getreten war, dass der Glasstöpsel beim Lüften der Klammer nicht mehr gehoben, sondern eingezogen wurde, sättigte man rasch wieder, unter Abkühlung auf -16 bis -19° C. mit Br H. Versuch II. und III. verliefen im Wesentlichen gleich; nur war die Verbindung des eingeleiteten Br H bei III. meist rascher vollzogen, weil die Temperatur constanter erhalten werden konnte als bei II. in der Sonne, so dass bei III. das Ende der Reaction schon nach 3 Tagen, bei II. aber erst nach 9 Tagen erreicht war. Die Ausbeute an Trimethylenbromür, das in beiden Fällen ganz frei war von Propylenbromür, betrug bei II. 81 % von der theoretischen, bei III. nahezu 100 %. Zunächst ergibt sich aus diesen beiden Versuchen, dass bei II. nicht die Licht-, sondern die Wärmestrahlen der Sonne gewirkt haben.

Versuch I. verlief jedoch ganz anders. Während bei II. in 9 Tagen von 100 gr. Allylbromür 63 gr. Br H gebunden worden waren, hatte in I. dieselbe Menge Allylbromür in derselben Zeit nur 28 gr. aufgenommen. Von den zuletzt eingeleiteten 4 gr. Br H war nach 8 Tage langem Stehen so wenig gebunden worden, dass beim Destilliren auf dem Wasserbade neben 75 gr. Bromür auch Br H Dampf überging. Der Rückstand von dieser Destil-

lation zunächst mit Kalkwasser destillirt, dann getrocknet und fractionirt ergab nur 16.5 gr. Trimethylenbromür und nahezu 6 gr. einer Fraction von 137—148° die sehr reich an Propylenbromür war und ausserdem noch 9 gr. Allylbromür.

Man hat demgemäss ohne allen Zweifel die vortheilhafteste Methode der Darstellung von reinem Trimethylenbromür, wenn man nach Versuch III. verfährt.

Der Vollständigkeit wegen habe ich auch noch die Methode welche in neuerer Zeit Reboul und die welche Bogomolez für die Darstellung von Trimethylenbromür empfohlen hat, in den Kreis meiner Untersuchung gezogen. Reboul ¹⁾ ist nach vielen Versuchen beim folgenden Verfahren stehen geblieben, welches ihm die beste Ausbeute lieferte. In eine Anzahl von Ballons aus dickem Glas trägt man je 1. Vol. Allylbromür und 3 ¹/₂ Vol. bei + 10° gesättigter wässriger Lösung von Br H ein, schmilzt die Ballons vor der Lampe zu und erhitzt sie rasch in einem Wasserbad auf 100°. Man lässt sie 15 Minuten im siedenden Wasser verweilen, nimmt sie dann heraus und lässt erkalten. Das gefärbte Oel, welches nahezu das spec. Gewicht der übrig gebliebenen Br H Lösung, hat wird von dieser getrennt, gewaschen, getrocknet und destillirt. So erhielt Reboul von 290 gr. Allylbromür folgende Fractionen:

- a) 160 — 165 gr. von 70 — 140°, b) 30 gr. von 140 — 160°.
- c) 25 gr. 160 — 163°, d) 135 gr. von 163 — 170°,
- e) 25 gr. 170 — 185°.

Die letzte Fraction ging bei neuer Destillation fast ganz von 163 bis 170° über und wurde mit d vereinigt.

Bei der weiteren Reinigung durch fractionirte Destillation wurden 160 gr Trimethylenbromür vom Siedepunkt 163 — 165° (corr), und 50 — 55 gr. einer Mischung vom

1) *Annal. chim. phys.* [5] 14. 470.

Siedepunkt 143—163 erhalten, aus welcher man noch eine gewisse Quantität gewöhnliches Propylenbromür isoliren konnte. Mehrere andere Operationen ergaben nahezu dieselbe Ausbeute.

Bei einem Versuch, der mit 40 gr. Allylbromür, genau nach der Vorschrift Reboul's ausgeführt wurde sind nach mehrfachem Destilliren folgende Fractionen erhalten worden:

a) 23.8 gr. von 67—75°, b) 0 gr. von 75—130°, c) 3.4 gr. 130—152°, d) 7.2 gr. 152—170°.

Nach diesem Versuche ist, wie es scheint, das Verhältniss der Dibromüre zum unveränderten Allylbromür weniger günstig, aber das Verhältniss von Trimethylenbromür zu Propylenbromür scheint dasselbe oder ein noch besseres zu sein, als bei Reboul's eigenen Versuchen. Doch lässt sich das Letztere nicht entscheiden, da Reboul die Fraction bis 140° nicht weiter verarbeitet hat.

Die Methode ist indess, abgesehen von der grösseren Zahl von Operationen, welche sie erheischt, schon desshalb umständlicher als die meinige, weil das Product ein Gemenge ist von den beiden Dibromüren mit noch unverändertem Allylbromür.

„Bogomolez empfiehlt“ wie es in einer Correspondenz der Berichte der deutschen chem. Gesellschaft ¹⁾ heisst, „zur Darstellung des Trimethylenbromürs Allylbromür mit bei 0° gesättigter wässriger Br H in zugeschmolzenen Röhren 3—4 Stunden lang auf 150° zu erhitzen. Dieses Verfahren soll beinahe absolut reines Trimethylenbromür und nur äusserst wenig unverändertes Allylbromür nebst über 160° siedendem Product geben“.

Bei zwei Versuchen mit je 20 gr. Allylbromür wurden bei Anwendung von 50 gr. bei 0° gesättigter Br H Säure

1) 11 (1878) 1257.

14,2 gr., bei Anwendung von 60 gr. derselben Säure 15,3 gr. einer Fraction von 138—148°, sowie resp. 3,6 gr. und 4,9 gr. einer Fraction von 148—168° erhalten. Kleine Mengen der resp. Fractionen 138—148 gaben bedeutende Niederschläge von Allylenkupfer. Hiernach scheinen die entstandenen Producte mehr Propylenbromür als Trimethylenbromür enthalten zu haben, so dass auch dieses Verfahren sich kaum zu einer vortheilhaften Darstellungsmethode von Trimethylenbromür eignen dürfte. Zum Schlusse will ich noch erwähnen, dass ich eine Reihe von Versuchen bei An- und bei Abwesenheit von Allylbromür und von Bromwasserstoff angestellt habe, um zu erfahren, ob unter gewissen Bedingungen, besonders bei höheren Temperaturen Trimethylenbromür in Propylenbromür oder dieses in jenes umgewandelt wird. Es liess sich aber in keinem Fall die Umwandlung auch nur eines kleinen Bruchtheils des einen in das andere Dibromür constatiren.

Nachdem ich jetzt eine sehr grosse Anzahl von Versuchen von welchen ich nur wenige oben beschrieben habe, in ihrem ganzen Verlaufe zu beobachten Gelegenheit hatte, glaube ich folgende Erfahrungssätze aussprechen zu können:

- 1) Die günstigsten Bedingungen für die Trimethylenbromürbildung sind
 - a) Erhaltung des grösstmöglichen Verhältnisses von trockener Bromwasserstoffsäure zu trockenem Allylbromür, bis die Reaction beendigt ist oder unterbrochen wird.
 - b) Eine Temperatur von 30—40° C.
- 2) Es wird um so mehr Propylenbromür gebildet, je verdünnter der Bromwasserstoff — durch Wasser oder durch schon gebildetes Trimethylenbromür — auf Allylbromür einwirkt. Wenn die durch anfängliche Trimethylenbromürbildung hervorgebrachte Verdünnung einen gewissen Grad erreicht hat, so tritt aller

noch vorhandene Br H, und zwar bei niedriger Temperatur sehr langsam, bei hoher Temperatur ziemlich rasch, nur Propylenbromür bildend mit dem Allylbromür in Verbindung.

- 3) Auch bei Temperaturen zwischen 0 und 30° sowie über 100° wird in hinreichend concentrirten Br H Lösungen immer zuerst Trimethylenbromür gebildet; — die Propylenbromürbildung scheint jedoch bei niedrigen Temperaturen schon in weniger verdünnten Br H Lösungen als bei hohen Temperaturen zu beginnen.

Die Anlagerung des Bromwasserstoffs an das Allylbromür im Sinne der Trimethylenbromürbildung ist demnach nicht sowohl durch die höhere Temperatur, wie Markownikoff meint, sondern vielmehr durch die grössere Masse von Bromwasserstoff bedingt, welche dem Allylbromür dargeboten wird.

-
- 2) Ueber zwei isomere Säuren von der Zusammensetzung $C_6 H_{10} O_2$ aus Diäthylglycolsäure. (Diäthoxalsäure.)

(Vorläufige Notiz.)

Bei weiterer Verfolgung meiner Untersuchungen über die Hydroxysäuren der Fettreihe hat sich ergeben, dass sich aus Diäthylglycolsäure durch trockne Destillation eine von der Aethylcrotonsäure von Frankland und Duppa verschiedene mit dieser isomere Säure bildet. Während die Aethylcrotonsäure leicht in schönen bei 42° schmelzenden Krystallen erhalten werden kann, stellt die isomere Säure ein bei 198° siedendes Oel dar, das selbst bei -18° nicht fest wird und ganz andere Salze bildet, aus welchen sie sich unverändert wieder abscheiden lässt.

Bringt man aber die ölige Säure mit rauchender Bromwasserstoffsäure zusammen, so verwandelt sie sich alsbald in die feste Aethylcrotonsäure. Dieselbe Umwandlung erfährt sie, wenn man sie mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt, deshalb lässt sie sich auch nicht als solche mit einem Gemisch von chromsaurem Kali und Schwefelsäure oxydiren. Wenn sie mit einem solchen Gemisch erhitzt wird, so verwandelt sie sich zunächst in Aethylcrotonsäure. Bringt man die ölige Säure mit Kalihydrat, das in möglichst wenig Wasser gelöst ist zusammen, so bildet sich eine Seife, die beim Erhitzen eine grüne Farbe annimmt. Zersetzt man dann eine Probe mit Schwefelsäure, so erhält man die unveränderte ölige Säure wieder. Erhitzt man aber die grüne Seife weiter, so verliert sich die seifenartige Beschaffenheit und die grüne Farbe, und die farblose Masse schmilzt schliesslich ganz ruhig. Sie enthält jetzt das Kaliumsalz der Aethylcrotonsäure, das sich bei weiterem Schmelzen wie es Frankland und Duppa schon angegeben haben in buttersaures und essigsaures Salz spaltet.
