

302. S. Tanatar: Zur Frage betreffs der Umwandlung des Trimethylens in Propylen.

(Eingegangen am 27. Juni.)

Im Laufe meiner Untersuchungen habe ich gefunden, dass die Umwandlung des Trimethylens in Propylen durch Erhitzen noch schärfer bewiesen werden kann, wenn das entstehende Propylen in Propylenbromid übergeführt wird. Bisher habe ich das Propylen durch die Bildung des Isopropylalkohols constatirt. Es konnte aber dieser Alkohol nicht durchaus wasserfrei abgeschieden und analysirt werden und musste indirect — einerseits durch die Bildung des Acetons bei der Oxydation, andererseits des Isopropyljodids bei Einwirkung von Phosphorjodid — identificirt werden¹⁾.

Der Hauptnachtheil dieser Methode liegt aber darin, dass Propylen und Trimethylen gleich leicht von Schwefelsäure absorbirt werden, sodass man das beim Erhitzen unverändert gebliebene Trimethylen nicht vom Propylen trennen und wieder der Hitze aussetzen kann. Ich habe nun gefunden, dass beim raschen Durchleiten (6—7 L per Stunde) eines Gemisches von Propylen und Trimethylen durch abgekühltes Brom fast alles Trimethylen unverändert durchgeht, während Propylen vollständig absorbirt wird. Dies gewährt den Vortheil, dass unverändertes Trimethylen wieder und wieder durch die Erhitzungsröhre geleitet und dabei entstehendes Propylen wieder mit derselben Portion von Brom absorbirt werden kann. Auf diese Weise gelingt es wirklich, das Trimethylen beinahe vollständig in Propylen überzuführen, wie die folgenden Versuche zeigen. Die Bedenken gegen die Beweiskraft dieser Methode zur Constatirung des Entstehens von Propylen — Bedenken, welche die Angabe Gustavson's²⁾ erregen kann, dass reines Trimethylen mit Brom etwas Propylenbromid erzeugen könne, — werden beseitigt durch meine von der seinigen abweichende Art zu verfahren, durch die quantitativen Ergebnisse meiner Versuche und durch einen am Schlusse beschriebenen Controllversuch.

1. 5 L reines (mit Brom gereinigtes, Chamäleon in 27 Stunden nicht angreifendes) Trimethylen leitete ich aus einem Gasometer durch Trockenröhren und Erhitzungsrohr in einen anderen Gasometer. Das aufgesammelte Gas trieb ich mit der Geschwindigkeit von 6 L in der Stunde durch eine einfache Waschflasche mit eiskaltem und vor Licht geschütztem Brom³⁾, und eine zweite, mit Natronlauge beschickte Flasche

¹⁾ Diese Berichte 29, 1297 und 32, 702.

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. (2) 59, 302.

³⁾ Zur Erleichterung der Trennung der Bromide von überschüssigem Brom nehme ich nur 2—3-mal mehr Brom, als zur vollständigen Bindung von Trimethylen nöthig ist.

in den ersten Gasometer zurück, um von Neuem durch das Erhitzungsrohr etc. zu leiten und so fortzufahren, bis nur 1 L Gas zurückgeblieben ist. Um nun die gebildeten Bromide abzuschcheiden, behandelte ich deren Bromlösung mit verdünnter Natronlauge¹⁾, bis zum Verschwinden des freien Broms. Die farblosen Bromide habe ich dann mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Ich erhielt 10 g Bromide, von denen beim Fractioniren 7 g bei 141—143° siedeten.

In diesem Antheile wurden 78.58 pCt. Brom gefunden, während Propylenbromid bei 142° siedet und 79.2 pCt. Brom enthält. Selbstverständlich enthielten die niedriger und höher siedenden Antheile noch eine erhebliche Menge von derselben Substanz, sodass man annehmen kann, dass die Bromide 80—90 pCt. an Propylenbromid enthielten. Bei diesem Versuche musste aber viel Gas verloren gehen (4 L Gas können theoretisch beinahe 20 g Bromide ergeben): erstens durch die Löslichkeit des Gases in Wasser, zweitens bei der Auswechslung der Gasometer, Unterbrechung der Erhitzung und Verdrängen der Luft aus den Apparaten. Der zweite, etwas abgeänderte Versuch fiel auch in dieser Hinsicht befriedigend aus.

2. Es wurden 7.5 L reines Trimethylen in Arbeit genommen und ebenso verfahren wie im ersten Versuche, nur mit dem Unterschiede, dass die aus dem Erhitzungsrohre tretenden Gase direct in Brom eingeleitet wurden und dann durch eine Waschflasche mit Natronlauge in den zweiten Gasometer gelangten. Man beobachtet, dass das Volum des Gases abnimmt. Nach dem Verdrängen des Gases aus dem ersten Gasometer wurden nun die Gasometer rasch gewechselt, und die Operation dauerte im Ganzen 4 Stunden. Es war also das Gas ziemlich rasch durch den Apparat getrieben. Um den durch Löslichkeit der Gase bedingten Verlust zu vermindern, benutzte ich zum Verdrängen des Gases das abfließende Wasser des zweiten Gasometers, soweit es hinreichte. In diesem Versuche habe ich 35 g trockner Bromide bekommen, von denen 25.5 g bei 141—143° siedeten. Bis 140° gingen 4 g über²⁾ und von 143—166° 3.5 g. Die Brom-

¹⁾ Aus begreiflichen Gründen habe ich diesem Verfahren den Vorzug gegeben.

²⁾ Dieser Antheil enthält vielleicht Aethylenbromid. Vergl. Menschutkin und Wolkow, diese Berichte 31, 3067 und Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch., Sitzungsprotocoll vom 1./13. April 1899. Eine kleine Menge Aethylen kann sich gebildet haben in Folge zeit- und stellenweiser zu starker Erhitzung. Menschutkin und Wolkow haben zuerst gefunden, dass reines erhitztes Trimethylen bei der Einwirkung des Broms nur Trimethylenbromid bilde. Jetzt finden dieselben Forscher, dass dabei ein Gemisch von Bromiden entsteht, welches von 130—166° siedet und kein Propylenbromid, sondern Aethylenbromid enthält. Dieselben Forscher haben aber bei ihren ersten

bestimmung in dem bei 141—143° siedenden Antheile ergab 78.99 pCt. Brom.

Es musste noch die Frage entschieden werden, ob nicht bei der gleichen Behandlung (mit Brom etc.) des reinen unerhitzten Trimethylens eine erhebliche Menge Propylenbromid sich bildet. Der folgende Versuch zeigt, dass Trimethylen dabei sich ganz anders verhält.

3. Es wurde versucht, 3.5 L Trimethylen mit Brom zu verbinden. Da die Vorversuche zeigten, dass die Einwirkung des abgekühlten Broms allzu langsam ist, so habe ich bei Zimmertemperatur (20°) gearbeitet und das Brom vor dem Tageslichte nicht geschützt. Dennoch wurden in 4 Stunden nur $\frac{3}{4}$ L Gas absorbiert. Dann liess ich das Gas noch 3 Stunden am Sonnenlichte durch Brom streichen. Es blieben noch 2 L Gas unabsorbiert; diesen Rest sammelte ich in einem Kolben, setzte das Brom hinzu, verstopfte und liess 24 Stunden stehen. Nach der Behandlung mit Natronlauge habe ich 11.5 g trockener Bromide erhalten. Bei der Destillation gingen bis 155° 2.5 g über, von 155°—166° 7 g, und es hinterblieb ein noch höher siedender Antheil in der Menge von 2 g. Da bei der Reaction die Bildung von Bromwasserstoff wahrnehmbar ist, so enthält wahrscheinlich die letzte Portion Substitutionsproducte des Trimethylenbromids. Ich kann nicht bestimmt sagen, ob in der ersten Portion Propylenbromid enthalten ist. Wenn auch etwas Propylenbromid in dieser Portion enthalten sein sollte ¹⁾, so bietet doch die Reaction des Broms auf Trimethylen ein ganz anderes Bild, als die Reaction des Broms auf vorher erhitztes Trimethylen, sodass es ausser Zweifel erscheint, dass Trimethylen beim Erhitzen in Propylen übergeht.

Odessa, Chem. Laboratorium der Universität, $\frac{4.}{16.}$ Juni 1899.

Versuchen die Bildung des Aethylens nur bei überaus starker Erhitzung des Trimethylens beobachtet, sonst aber nur die Producte des Trimethylens (dessen Bromid und Propylalkohol) erhalten. Dass der von mir isolirte, niedrig siedende Alkohol Isopropylalkohol ist, beweist sein Verhalten bei der Oxydation und der Einwirkung von Phosphorjodid.

¹⁾ Menshutkin und Wolkow scheinen nicht zuzugeben, dass aus Trimethylen Propylenbromid entstehen kann. Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch. a. a. O.
