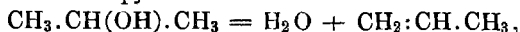


Die angeführten Zahlen zeigen, dass die Zersetzung des Isopropylalkohols in zwei Richtungen vor sich geht, in Aceton und Wasserstoff:



und ausserdem in Propylen und Wasser:



d. h. wir haben hier ganz dasselbe Bild der pyrogenetischen Zersetzung, wie bei Aethylalkohol im Glasrohr. Bei der herrschenden hohen Temperatur erleidet das Aceton eine weitere Zersetzung in Methan und Kohlenoxyd, was durch die Gasanalyse vollkommen bestätigt wird.

Versuch No. 83. In einem mit Messingspähen gefüllten Glasrohr beginnt die Zersetzung des Isopropylalkohols, wie auch bei den primären Alkoholen, bei einer bedeutend niedrigeren Temperatur, nämlich gegen 620° und geht beinahe quantitativ, unter Bildung von Aceton und Wasserstoff, vor sich. Von 88 g Alkohol wurden während 45 Minuten 35 g zersetzt und 30 g mittels Bisulfit gereinigtes Aceton erhalten. Die Gasanalyse gab folgende Resultate:

CH_4 2, H_2 98 pCt., CO nicht vorhanden.

Die Contactwirkung des Messings ist folglich auch für secundäre Alkohole dieselbe. Was die Abwesenheit von Kohlenoxyd in den Gasen betrifft, kann dieser Umstand durch die grössere Beständigkeit des Acetons erklärt werden, das sich bei der angegebenen Temperatur noch nicht zersetzt.

Hrn. Zialow statue ich auch an dieser Stelle meinen Dank für seine geleistete Hülfe ab.

St. Petersburg, $\frac{28. \text{Januar}}{14. \text{Februar}}$ 1901. Chem. Laboratorium der Artillerie-Academie.

163. W. Ipatiew: Pyrogenetische Contactreactionen organischer Verbindungen.

Dritte Mittheilung¹⁾.

(Eingegangen am 3. März 1902.)

Die Wirkung verschiedener Contactsubstanzen äussert sich nach meinen früheren Versuchen in der pyrogenetischen Zersetzung der Alkohole in Aldehyd und Wasserstoff, während die Zersetzung in anderer Richtung — in Aethylenkohlenwasserstoffe und Wasser — stets nur eine untergeordnete Rolle spielt. Ohne Contactsubstanzen, also in Glas- oder Platin-Röhren, tritt diese zweite Art des Reactionsverlaufes schon bedeutend mehr hervor, obgleich die erste Reaction,

¹⁾ Diese Berichte 34, 3580 [1901]; 35, 1047 [1902].

oder, wenn man sich so ausdrücken darf, die Aldehydzersetzung, immer die vorherrschende bleibt. Nun war es sehr interessant, ein Contactagens oder solche Bedingungen aufzufinden, unter denen man die Zersetzung der Alkohole nur in der einen, der zweiten Richtung, also in Aethylenkohlenwasserstoffe und Wasser, leiten könnte. Nach meinen früheren Versuchen geht die Zersetzung des Aethylalkohols bei 550° in Gegenwart von Zinkstaub schon beinahe zu gleichen Theilen in beiden Richtungen vor sich, d. h. in Aldehyd und Wasserstoff einerseits, und in Aethylen und Wasser andererseits. Ausserdem findet eine derartige Zersetzung auch beim Isoamylalkohol bei 380—420° in Gegenwart von Zinkstaub und Bimstein statt, wie aus den Versuchen von Nef zu ersehen ist¹⁾.

Es ist mir nun gelungen, eine Substanz zu finden, welche eine vollständige Zersetzung der Alkohole in Aethylenkohlenwasserstoffe und Wasser einleitet, und zwar bei einer niedrigeren Temperatur als sie die Zersetzung der Alkohole mit verschiedenen Contactagentien in Aldehyde und Wasserstoff erfordert. Diese Substanz ist das Material, aus dem die sogenannten Graphittiegel dargestellt werden. Aus dieser Graphitmasse werden Röhren geformt und in eiserne Röhren derart eingelegt, dass die Alkoholdämpfe mit dem Eisen nicht in Berührung kommen. Die Graphitmasse besteht, wie bekannt, hauptsächlich aus Thon und Graphit, enthält eine kleine Menge Eisen und geringe Mengen anderer Beimischungen. Dieses complicirte Gemenge, das unter gewöhnlichen Laboratoriumsbedingungen auf Alkohole ohne Wirkung ist (Unterschied von Phosphorsäureanhydrid und Schwefelsäure), erwies sich als Erreger einer pyrogenetischen Kohlenwasserstoffzersetzung der Alkohole, wobei zu bemerken ist, dass bei allen Alkoholen die Aldehydzersetzung in diesem Falle nur spurenweise auftritt. Freilich kann ich zur Zeit noch nicht bestimmen, ob diese katalytische Wirkung der ganzen Masse, als solcher, oder nur einem ihrer Bestandtheile zuzuschreiben ist. In Gegenwart von reinem Graphit, der absolut eisenfrei war, habe ich bis jetzt nur einen Versuch der pyrogenetischen Zersetzung des Aethylalkohols machen können, wobei keine Zersetzung in Aethylen und Wasser stattfand. Weitere Versuche werden zeigen, welcher Stoff in diesem Falle als Contactagens wirkt, was um so interessanter ist, weil dieser Stoff seine Contactfähigkeit lange Zeit und für viele Versuche scheinbar unverändert erhält.

Eine neue Darstellungsweise von Aethylenkohlenwasserstoffen.

Zersetzung des Aethylalkohols. Beim Durchleiten durch ein Glasrohr mit Stücken eines zerschlagenen Graphittiegels oder durch

¹⁾ Ann. d. Chem. 318, 217.

ein in einem eisernen Rohre liegendes Graphitrohr erleidet wasserfreier Aethylalkohol bei 600° eine energische Zersetzung in Aethylen und Wasser; das Graphitrohr oder die Graphitstücke erleiden keine Gewichtsänderung und behalten ihre Contactwirkung auch zur Zersetzung anderer Alkohole. Eine Kohlenstoffabscheidung findet nicht statt.

Versuch No. 1. 150 g Alkohol wurden während 30 Min. durch ein Glasrohr mit Graphitstücken geleitet und gaben 160 g reines Aethylenbromid das bei 130—131° siedete und bei Abkühlung fest wurde. Aldehyd wurde sehr wenig, nicht über 1 g, gebildet; die Hälfte des Alkohols blieb bei dieser Reaktionsgeschwindigkeit unzersetzt. Die Gasanalyse des erhaltenen Aethylen gab folgende Resultate:

C_2H_4 94.6, CO 0.2, H_2 und CH_4 6.2 pCt.

Aethylen kann folglich auf diese Weise bequem und leicht dargestellt werden.

Versuch No. 4. Zu diesem Versuche wurde Graphitpulver angewandt, das kein Eisen und wahrscheinlich auch keine anderen Beimengungen enthielt (die Analyse ist noch nicht beendet); beim Durchleiten durch dieses Pulver fand keine Zersetzung des Alkohols in Aethylen und Wasser statt; die Zersetzung erfordert eine weit höhere Temperatur und geht unter Aldehydbildung vor sich, sodass der Graphit, ebenso wie auch Kohle¹⁾, nur ein schwaches Contactagens bildet.

Zersetzung des Propylalkohols. Versuch No. 99. 127 g Propylalkohol wurden während 30 Min. durch ein Graphitrohr bei 600° geleitet. Ungefähr die Hälfte des Alkohols wurde in Propylen und Wasser zersetzt, die entweichenden Gase wurden von Brom absorbiert und gaben 160 g reinstes, bei 141—142° siedendes Propylenbromid. Die Gasanalyse gab

C_3H_6 93.3, CO 0.4, H_2 2.4, CH_4 und C_2H_6 3.4 pCt.

Auch das Propylen lässt sich mittels dieser Reaction leicht aus Propylalkohol darstellen.

Zersetzung des Gährungsisoamylalkohols.

Versuch No. 95. Der bei 130—131° siedende Isoamylalkohol wird beim Durchleiten durch ein Graphitrohr bei 600° ebenfalls in Amylen und Wasser zersetzt, und da er aus verschiedenen Isomeren besteht, wird ebenfalls ein Gemenge von Amylenen erhalten, das bis jetzt noch nicht untersucht wurde. Von Aldehyd wurden nur Spuren erhalten, die quantitativ nicht bestimmt werden konnten.

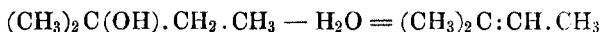
147 $\frac{1}{2}$ g Alkohol, die während 35 Min. durchgeleitet wurden, gaben 70 g Amylene, welche ungetrocknet bei der ersten Destillation zwischen 25° und 45° siedeten, sodann gegen 30 g Wasser und 30 g einer bei 100—137° siedenden Flüssigkeit. Gase wurden beinahe gar nicht entwickelt. In kurzer Zeit können 'grosse Mengen Amylen dargestellt werden, wobei die Temperatur derart regulirt werden kann, dass gar keine Gasentwicklung stattfindet.

¹⁾ S. die vorhergehende Mittheilung.

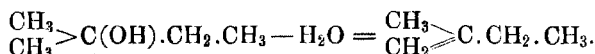
Zersetzung des Dimethyläthylcarbinols.

Versuch No. 97. Der tertiäre Alkohol $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{C}_2\text{H}_5$ zersetzt sich bei 620° leicht in Amylen und Wasser. In 25 Min. wurden 96 g Alkohol in 30 g Wasser und 60 g eines bei $30-40^\circ$ siedenden Amylens zersetzt.

Nach dem Siedepunkte zu urtheilen, muss das Gemisch aus zwei Kohlenwasserstoffen bestehen — dem *gem*-Methyläthyläthylen und dem Trimethyläthylen —, deren Bildung der Wasserabspaltung in zwei Richtungen zuzuschreiben ist.



und



Gase werden bei der Zersetzung beinahe garnicht entwickelt.

Zersetzung des Methylalkohols. Versuch No. 98. Interessant war es zu erfahren, in welcher Weise die Contactwirkung des Graphits sich bei der Zersetzung des Methylalkohols äussern wird, da in diesem Falle sich unter Wasserabspaltung unmittelbar kein Aethylenkohlenwasserstoff bilden kann. Der Versuch zeigte aber, dass auch hier die Contactwirkung den Charakter der Zersetzung stark beeinflusst.

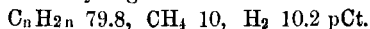
Von 126 g Alkohol wurde während 45 Min. bei $650-680^\circ$ ungefähr die Hälfte in Gase verwandelt, deren Zusammensetzung eine ganz andere war als im eisernen Rohre. Die Gasanalyse gab folgende Resultate:

	Graphitrohr	Eisenrohr
C_nH_{2n}	2.8 pCt.	—
CO	12.8 »	24.6 pCt.
CH_4	39.2 »	4.5 »
H_2	45.2 »	70.0 »

Die Gase enthalten sehr viel Methan, was im eisernen Rohr nicht beobachtet wurde, weshalb auch diese Zersetzung im Graphitrohr eine Methanzersetzung genannt werden kann, zum Unterschiede von der Aldehydzersetzung im eisernen Rohr. Auf welche Weise die Methanzersetzung des Methylalkohols in Gegenwart von Graphit vor sich geht, darüber kann aus Mangel an Versuchsmaterial augenblicklich nichts gesagt werden.

Zersetzung des Isobutylalkohols. Bei $106-109^\circ$ siedender Isobutylalkohol zerfällt beim Durchleiten durch ein Graphitrohr in Butylen und Wasser, während Isobutylaldehyd beinahe garnicht gebildet wird. Damit möglichst reines Butylen erhalten wird, muss die Durchgangsgeschwindigkeit genau regulirt werden, wie aus den unten beschriebenen Versuchen zu ersehen ist.

Versuch No. 3. Von 150 g Alkohol wurden bei 550° während 40 Min. 58 g zersetzt. Die Gasanalyse gab:



Versuch No. 5. Von 197 g Alkohol wurden beim Durchleiten durch ein Graphitrohr bei 550° während 30 Min. gegen 80 g zersetzt. Die Gasanalyse gab:

C_4H_8 94, CH_4 4.5, H_2 1.5, CO_2 0.4 pCt.

Versuch No. 7. 440 g Alkohol wurden während 1 Std. 10 Min. durch ein Graphitrohr geleitet und gaben gegen 70 L Gas mit einem Gehalt von 94.5 pCt. Butylen.

Butylen lässt sich also ebenfalls leicht durch Contactzersetzung des Isobutylalkohols darstellen.

Nach den Untersuchungen von Faworsky und Desbouts¹⁾ ist das nach Lebel und Greene²⁾ aus Isobutylalkohol und Chlorzink dargestellte Butylen ein Gemisch zweier Isomere — $\frac{2}{3}$ Isobutylen und $\frac{1}{3}$ Pseudobutylen (β -Butylen und α -Butylen). Das aus Isobutylalkohol und Schwefelsäure nach Puchot³⁾ dargestellte Butylen ist ebenfalls kein homogener Körper, wie es D. Konowalow⁴⁾ gezeigt hat.

Das durch Contactzersetzung aus Isobutylalkohol erhaltene Butylen erwies sich ebenfalls als ein Gemisch. Wenn man dasselbe über Schwefelsäure (2 Gewichtsth. Schwefelsäure und 1 Gewichtsth. Wasser) verflüssigt und damit bei Zimmertemperatur durchschüttelt, werden $\frac{2}{3}$ des Productes gelöst, $\frac{1}{3}$ bleibt unverändert. Dieser unveränderte Antheil bildet mit Brom ein bei 157—164° siedendes Dibromid, das hauptsächlich aus dem Dibromid des β -Butylens besteht. Aus der Schwefelsäurelösung wurde auf gewöhnliche Weise Trimethylcarbinol abgeschieden. Wenn das pyrogenetische Butylen mit einer Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig bearbeitet wird, erhält man ebenfalls ein Gemenge von Butylbromiden; wenn man dieselben mit Wasser $1\frac{1}{2}$ Stunden erhitzt, geht das tertiäre Butylbromid unter Bildung von Trimethylcarbinol in Lösung, während das bei 91—93° siedende secundäre Butylbromid unverändert bleibt. Dieses secundäre Butylbromid kann sich durch Bromwasserstoffanlagerung an das β -Butylen, sowie auch α -Butylen bilden, wenn Letzteres in dem Gemenge enthalten ist. Der Versuch zeigte, dass unser Product aus $\frac{2}{3}$ Isobutylen und $\frac{1}{3}$ β - und α -Butylen besteht.

Interessant wäre es aufzuklären, auf welche Weise β - und α -Butylene bei der Contactzersetzung des Isobutylcarbinols entstehen können. Bei der Reaction von Lebel und Greene wurde anfänglich vermuthet, dass das Chlorzink diese Isomerisation hervorruft; nun dürfen wir aber nicht vergessen, dass die Reaction in einer eisernen Flasche ausgeführt wird, und dass wir dabei ausser dem Chlorzink noch ein an-

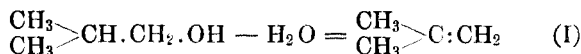
¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. (2) 42, 152—154.

²⁾ Bull. soc. chim. 29, 306.

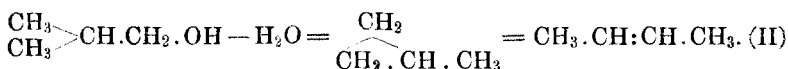
³⁾ Ann. chim. phys. (5) 28, 508.

⁴⁾ Diese Berichte 13, 2395 [1880].

deres Contactagens — das Eisen — haben, welches unzweifelhaft den Reactionsverlauf beeinflussen musste. Ausserdem hat in letzter Zeit Nef¹⁾ gezeigt, dass in einem Glasrohr bei 400—450° reines Isobutylen erhalten wird. Die Bildung des β - und α -Butylens könnte nach meiner Ansicht durch das folgende Schema veranschaulicht werden. Ganz abgesehen davon, auf welche Weise das Butylen aus Isobutylalkohol dargestellt wird, ist seine Bildung mit einer Wasserabspaltung verbunden, die auf zweierlei Wegen vor sich gehen kann:



und



Im ersten Falle entsteht Isobutylen, im zweiten Falle ein Ringkohlenwasserstoff, der bei der hohen herrschenden Temperatur sich unter Ringöffnung leicht in β - oder α -Butylen umwandeln kann.

Eine Erklärung der isomeren Umwandlungen durch Bildung ringförmiger Verbindungen wurde zuerst von M. Lwow²⁾ vorgeschlagen. In letzter Zeit suchte auch Nef³⁾ die Bildung eines Gemenges von Butylenen bei der Zersetzung des Isobutylchlorids durch Annahme ringförmiger Kohlenwasserstoffe zu erklären. Der Unterschied zwischen Nef's Erklärung und meiner besteht aber darin, dass ich die Bildung ringförmiger Kohlenwasserstoffe durch Wasserabspaltung in verschiedenen Richtungen erkläre, während Nef die Hypothese eines zweiwertigen Kohlenstoffatoms, die Bildung eines *i*-Butylidens und dessen Isomerisation zu verschiedenen Butylenen annimmt. Meine Hypothese erscheint bedeutend einfacher, als die Erklärung von Nef, da sie von keinen neuen Voraussetzungen ausgeht, sondern nur von solchen, die schon in vielen Fällen experimentell bestätigt sind, wie z. B. die Abspaltungen von Wasser, Haloïdwasserstoffen u. s. w. in zwei Richtungen. Indem ich eine derartige Erklärung der Bildung von β - und α -Butylenen vorschlage, habe ich auch den entsprechenden cyclischen Kohlenwasserstoff, das von N. Demjanow⁴⁾ dargestellte Methyltrimethylen in meinen Reactionsproducten gesucht.

Nachdem ich verschiedene Methoden zur Isolirung des betreffenden Kohlenwasserstoffs geprüft hatte, wählte ich das Verhalten verschiedener Butylene zu Bromwasser in Abwesenheit von Licht. Aethylenkohlenwasserstoffe verbinden sich mit Bromwasser im Dunklen momentan,

¹⁾ Ann. d. Chem. 318, 213.

²⁾ Journ. d. Russ. phys.-chem. Ges. 26, 158 [1894]; siehe auch Erlenmeyer's Lehrbuch etc.

³⁾ Ann. d. Chem. 318, 28.

⁴⁾ Diese Berichte 28, 22 [1895]

während die cyclischen Kohlenwasserstoffe Trimethylen und Methyltrimethylen, unter diesen Bedingungen bedeutend langsamer Brom absorbiren. Wenn das Butylengemisch Methyltrimethylen enthalten sollte, müsste ein Unterschied in der Absorption gleicher Volume der Gase durch Brom im Dunkeln und bei Tageslicht beobachtet werden. Der Versuch zeigte aber, dass 100 ccm eines 98-procentigen Gemisches in der mit Bromwasser gefüllten Gaspipette bei Belichtung und in einem vollkommen dunklen Zimmer gleich rasch absorbirt wurden, — nach weniger als 2 Minuten blieben nämlich in beiden Fällen von 100 ccm Gas nur 2 ccm übrig — während nach Demjanow Methyltrimethylen sich mit Brom im Dunkeln nur langsam verbindet. Das von mir erhaltene Butylen enthielt also kein Methyltrimethylen. Zur Begründung meiner Voraussetzung blieb folglich nur die Annahme möglich, dass bei den gegebenen Temperatur- und Versuchs-Bedingungen das Methyltrimethylen sich unter Ringöffnung in β - und α -Butylene umwandelt. Da ich diesen Kohlenwasserstoff nicht zur Verfügung hatte, konnte ich diese Annahme nicht experimentell prüfen, untersuchte aber die Umwandlungs-Bedingungen des Trimethylens in Propylen.

Schon Tanatar¹⁾ hat gezeigt, dass das Trimethylen beim Durchleiten durch ein glühendes Glasrohr Propylen bildet. Diese Angabe wurde darauf von A. Wolkow und B. Menshutkin²⁾ bestritten, nach deren Untersuchungen vollkommen reines Trimethylen sich nicht in Propylen umwandeln lässt, bei sehr hoher Temperatur sich aber unter Aethylenbildung spaltet; das Vorhandensein des Propylens in den Producten der pyrogenetischen Zersetzung des Trimethylens wird von ihnen durch die Unreinheit des Trimethylens erklärt. Tanatar kam bei Wiederholung seiner Versuche nochmals zu den früheren Resultaten.

Tanatar's Versuche habe ich unter Berücksichtigung der Entgegnungen von A. Wolkow und B. Menshutkin wiederholt. Das Trimethylen wurde über 2-procentiger Kaliumpermanganat-Lösung gesammelt, während einer Woche damit geschüttelt, im Dunkeln durch Bromwasser (mit überschüssigem Brom) geleitet und über schwacher Kaliumpermanganat-Lösung gesammelt, wobei durch eine specielle Probe constatirt wurde, dass die Lösung nicht mehr entfärbt wurde. Trocknes, sauerstoffreies Trimethylen wurde über Aetzkali geleitet, gelangte in ein auf 100° erhitztes und mit Eisenspähen beschicktes Glasrohr und wurde nach dem Durchgang durch das Rohr in einem Gasometer gesammelt. Das erhaltene Gas enthielt 50–70 pCt. Propylen, was durch Oxydation mittels Kaliumpermanganat-Lösung con-

¹⁾ Diese Berichte 29, 1297 [1896]; 32, 702 [1899].

²⁾ Diese Berichte 31, 3067 [1898].

statirt wurde; ausserdem wurde es in das entsprechende Bromid umgewandelt, das sich als reinstes, bei 141–143° siedendes Propylenbromid erwies. Das nach dem Durchleiten durch Brom und Bromwasser zurückgebliebene Gas bestand, wie die Analyse zeigte, aus unverändertem Trimethylen. Demselben kommt also die Fähigkeit zu, sich in Propylen umzuwandeln, weshalb wir auch berechtigt sind, für das Methyltrimethylen eine eben solche Umwandlung zu erwarten, die aber, in Folge der Constitution des Kohlenwasserstoffes, noch leichter vor sich gehen muss.

Die Bildung der β - und α -Butylene könnte man auch durch eine einfache molekulare Umwandlung oder Isomerisation erklären, aber der weiter unten beschriebene Versuch mit Trimethylcarbinol zeigt, dass eine derartige Annahme sehr wenig wahrscheinlich ist.

Zersetzung des Trimethylcarbinols. Versuch No. 8. 70 g Trimethylcarbinol wurden während 16 Minuten durch ein mit Graphitstücken gefülltes und auf 480–500° erhitztes Glasrohr geleitet. Die Zersetzung ist eine vollständige. Es wurden 18 L Gas erhalten, das nach der Gasanalyse 99 pCt. Butylen enthielt. Beim Durchleiten des Gases durch eine essigsäure Bromwasserstoff-Lösung wurde ein Bromid erhalten, das sich beim Erwärmen mit Wasser beinahe vollständig löste. Von 50 g Bromid blieben weniger als 4 g ungelöst, die, nach ihrem Siedepunkte (90–92°) zu urtheilen, aus β -Butylendibromid bestanden.

Die Bildung einer so kleinen Menge β -Butylen kann meiner Ansicht nach durch eine Beimengung von secundärem Methyläthylcarbinol im ursprünglichen Trimethylcarbinol erklärt werden, da bekanntlich auch das β -Butylen in Schwefelsäure (2 Th. Schwefelsäure und 1 Th. Wasser) etwas löslich ist. Wenn sich das Isobutylen isomerisiren würde, müssten wir bei gleichen Contactbedingungen ein ähnliches Butylengemisch erhalten, wie bei der Zersetzung des Isobutylalkohols. Zur Aufklärung dieser Frage werden die Untersuchungen fortgesetzt.

Hrn. Zialow statue ich für seine geleistete Hülfe auch an dieser Stelle meinen Dank ab.

St. Petersburg, ^{31. Januar} 1902. Chemisches Laboratorium der
^{13. Februar}
Artillerie-Academie.