

wird das Dihydro-betulin nicht umgelagert, sondern es entsteht ein gut krystallisiertes Dihydro-betulin-diformiat. Daß diese Bildung des Diformiats wirklich stattfindet, kann durch quantitative Verseifung und Wiedergewinnung des Dihydro-betulins bewiesen werden. Diese Reaktion des Dihydro-betulins ist sehr wichtig, weil die Umlagerung in naher Beziehung zur Doppelbindung steht. Auch ist sie insofern von Interesse, als sie erkennen läßt, daß die Hydrierungsprodukte besser zum weiteren Abbau geeignet sind. Die Untersuchungen werden in dieser Hinsicht durch Oxydationen, Einwirkung von PCl_5 usw. weitergeführt.

Stockholm, im Mai 1927.

274. Marie Dojarenko: Isomere Umwandlungen cyclischer Verbindungen unter dem Einfluß von Katalysatoren, II.: Dehydratation der Alkohole $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$; Zersetzung von Alkoholen $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ mit Al_2O_3 als Katalysator¹⁾.

[Aus d. Laborat. für Organ. Chemie d. Landwirtschaftl. Akademie zu Moskau.]

(Eingegangen am 6. Mai 1927.)

Die Einwirkung der Katalysatoren auf gesättigte Alkohole hat bereits das Interesse verschiedener Forscher erregt, u. a. hat W. N. Ipatiew festgestellt, daß Al_2O_3 ein guter dehydratisierender Katalysator für diese Alkohole ist²⁾. In einigen Fällen machten sich bei solchen Dehydratationen isomere Umwandlungen bemerkbar³⁾; dasselbe war der Fall bei der katalytischen Dehydratation gewisser Alkohole mit 6-gliedrigem Kohlenstoffring und manchmal auch bei ungesättigten Alkoholen.

Das Verhalten zu Katalysatoren, welche die Dehydratation fördern, war dagegen bei den cyclischen Alkoholen mit 3- und 4-gliedrigen Kohlenstoffringen, sowie bei den ungesättigten Alkoholen $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ und $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ bis jetzt noch nicht erforscht. Da es jedoch von größerem Interesse war, auch die erwähnten Alkohole einer Dehydratation unter den gleichen Bedingungen und unter Anwendung ein und desselben Katalysators zu unterwerfen, sowie den Einfluß der äußeren Bedingungen (wie Temperatur, Geschwindigkeit des Durchganges der Alkohol-Dämpfe durch das Röhrchen mit dem Katalysator und dergl.) auf den Verlauf der Reaktion zu erforschen, habe ich folgende sechs Alkohole der Einwirkung von Al_2O_3 unterzogen: Methylcyclobutanol, Cyclobutyl-carbinol, Methyl-cyclopropyl-carbinol, Cyclopropyl-carbinol, Cyclobutanol und Allyl-carbinol; hierbei zeigte sich, daß sich sämtliche cyclischen Alkohole bei der Dehydratation isomerisierten, die Alkohole $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ aber außerdem auch noch tiefgreifend verändert wurden. Bei der Dehydratation des Methyl-cyclobutanols isomerisierte sich der 4-gliedrige Kohlenstoffring zu einer offenen Kette, so daß Isopren erhalten wurde (Haupttrichtung der Reaktion); gleichzeitig

¹⁾ Die Hauptresultate dieser Arbeit wurden vorgetragen auf dem Mendeleeff-Kongreß, Moskau 1925.

²⁾ W. Ipatiew: „Katalytische Reaktionen bei hohen Temperaturen und Drucken“, S. 29—39 [1907].

³⁾ Ibid., S. 37; Senderens, Bull. Soc. chim. France [4] **1**, 692 [1907]; Ramart-Lucas und Amagat, Compt. rend. Acad. Sciences **184**, 30—32; C. **1927**, I 1293.

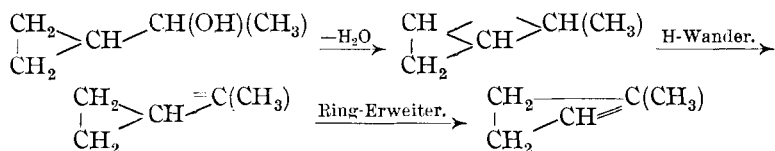
verliefen aber noch kompliziertere Nebenreaktionen, welche die Bildung anderer Stoffe hervorriefen; so führten Reduktion und Polymerisation des Isoprens zu Trimethyl-äthylen, Cymol und kautschuk-artigen Polymeren; alle diese Reaktionen hatten jedoch nur untergeordnete Bedeutung. Ferner wies das Vorhandensein nicht sehr großer Mengen gasförmiger Kohlenwasserstoffe in den Reaktionsprodukten darauf hin, daß ein geringer Bruchteil des Alkohols⁴⁾ bis zum Zerfall des Moleküls verändert worden war.

Alle diese Prozesse traten auch bei der katalytischen Isomerisation des Methylen-cyclobutans ein⁵⁾. Da in beiden Fällen die Reaktion ganz ähnlich verläuft, so darf man wohl voraussetzen, daß auch der Mechanismus der Reaktion in beiden Fällen derselbe ist⁶⁾. Die vollständige Analogie im Verhalten von Methyl-cyclobutanol und Methylen-cyclobutan zu Katalysatoren läßt sich sogar noch weiter verfolgen: Ändert man die Bedingungen der Reaktion, so ändert sich in beiden Fällen auch das quantitative Verhältnis der Reaktionsprodukte in ähnlicher Weise.

Das Cyclobutyl-carbinol isomerisierte sich ebenfalls bei der katalytischen Dehydratation, wobei der 4-gliedrige Kohlenstoffring in einen 5-gliedrigen überging. Mit guter Ausbeute, welche 75% der theoretischen überstieg⁷⁾, wurde Cyclopenten erhalten. Es zeigt sich mithin in dem Verhalten von Cyclobutyl-carbinol und Methyl-cyclobutanol zu Al_2O_3 bei ungefähr gleicher Temperatur ein ziemlich großer Unterschied.

Da nun bereits viele Übergänge des Cyclobutyl-carbinols und seiner Derivate in Verbindungen mit 5-gliedrigem Ringe bekannt sind⁸⁾, so wird man diese wohl als normale Veränderungen ansehen dürfen, zumal sie sich auch vom thermochemischen Standpunkt einigermaßen begründen lassen⁹⁾.

Bei der Dehydratation des Methyl-cyclopropyl-carbinols wurde hauptsächlich Piperylen erhalten, in geringerer Menge auch Divinylmethan. Das Öffnen des Ringes ist hier die Hauptrichtung der Reaktion. Sehr untergeordnet ist der Übergang des 3-gliedrigen Ringes in den 4-gliedrigen unter Bildung von Methyl-cyclobuten. Der Mechanismus dieser Umwandlung dürfte sich demnach durch das Schema:



zum Ausdruck bringen lassen, im besonderen, da noch ein ganz ähnlicher Übergang vom 3-gliedrigen zum 4-gliedrigen Ring bekannt ist: Bei der Darstellung von Methylen-cyclobutan aus dem Tetrabromhydrin des Penta-

⁴⁾ ca. 7% bei 410—420°. ⁵⁾ Marie Dojarenko, B. **59**, 2934—2942 [1926].

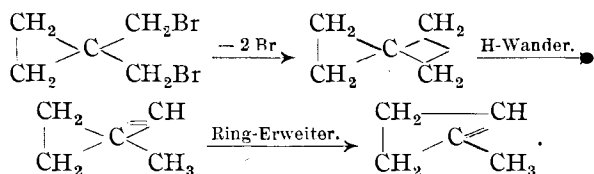
⁶⁾ Marie Dojarenko, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **58**, 10 und 33 [1926].

⁷⁾ wenn der zurückgewonnene Alkohol berücksichtigt wird.

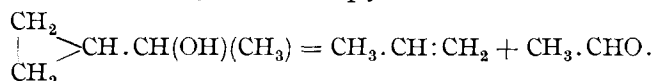
⁸⁾ N. I. Demjanow und M. N. Dojarenko, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **42**, 847 [1910]. — N. I. Demjanow und Ritman, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **42**, 841 [1910]. — N. I. Demjanow und Ritman, ibid., S. 845. — N. I. Demjanow und M. Luschnikow, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **35**, 41 [1903]. — N. D. Zelinsky, B. **60**, 71 [1927]. — N. M. Kijner, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **37**, 509 [1905], **40**, 676 und 994 [1908], **41**, 135 [1909], **42**, 1236 [1910] und an anderen Stellen.

⁹⁾ Marie Dojarenko, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **58**, 11—15, 34—38 [1926].

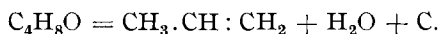
erythrits bildet sich immer eine geringe Menge Methyl-cyclobuten. Da hierbei als Zwischenprodukt das 1.1-Bis-[brom-methyl]-cyclopropan nachgewiesen worden ist¹⁰⁾, so kann man die Bildung des Methyl-cyclobutens auf folgende Weise erklären:



Eine sehr geringe Menge Methyl-cyclopropyl-carbinol (ca. 2.5% bei 350—360°) erlitt während der Reaktion, vielleicht nach folgender Gleichung, einen Zerfall des Moleküls, wobei Propylen sich bildete:



Sämtliche Alkohole $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ verhielten sich bei der Einwirkung von Al_2O_3 ziemlich gleich. Die Reaktion verlief kompliziert. In allen Fällen machte sich zuerst eine Alkohol-Zersetzung bemerkbar, welche nach folgendem Schema verlief:



Was den Zerfalls-Mechanismus anbetrifft, so könnte man voraussetzen, daß sich im ersten Stadium Formaldehyd bildete. Dies entspricht aber nicht der Wirklichkeit, da dieser Aldehyd bei hoher Temperatur (über 500°) vollständig in H_2 und CO zerlegt wird¹¹⁾. Der Zerfall des Kohlenstoff-Skeletts nach obigem Schema war außerordentlich unerwartet, im besonderen, da die Reaktionen schon bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen (300—400°) verliefen; so viel mir bekannt, wurde ein Zerfall dieser Art selbst bei höheren Temperaturen in Gegenwart des Al_2O_3 -Katalysators bis jetzt noch nicht beobachtet; ein Zerfall der Alkohole unter Bildung niedrigerer Grenzkohlenwasserstoffe ist dagegen schon beschrieben¹²⁾.

Unter dem Einfluß anderer Katalysatoren bei hohen Temperaturen sind allerdings auch einige Fälle des Alkohol-Zerfalls bekannt, die meisten verlaufen jedoch nicht unter Abscheidung von Kohle. Als Beispiele mögen der Zerfall des Heptylalkohols in Hexen + CO + 2H_2 ¹³⁾ und der des Äthylalkohols in CH_4 + $\text{H} \cdot \text{COH}$ ¹⁴⁾ dienen. Die Katalysatoren, welche die Abscheidung von Kohle fördern, sind Metalle (Nickel, Kobalt, Eisen), jedoch sind Fälle eines Zerfalls der Moleküle in ihrem Beisein am häufigsten bei Kohlenwasserstoffen und nur vereinzelt bei Alkoholen beobachtet worden. So scheidet auch der Äthylalkohol beim Durchleiten seiner Dämpfe durch ein erwärmtes Eisenröhrchen nur teilweise Kohle ab¹⁵⁾.

¹⁰⁾ G. G. Gustavson, Journ. prakt. Chem. [2] **54**, 103 [1896]. — N. D. Zelinsky, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **44**, 1876 [1912].

¹¹⁾ Bone und Smith, Journ. chem. Soc. London **87**, 911 [1905]. — Zitiert nach V. Meyer und P. Jacobson, Lehrb. d. Organ. Chem., I 689 [1907].

¹²⁾ A. B. Brown und E. Emmet Reid, Journ. physical Chem. **28**, 1077—1081 [1924]; C. **1925**, I 37.

¹³⁾ H. van Beresteyn, Bull. Soc. chim. Belg. **25**, 293—300; C. **1911**, II 1017.

¹⁴⁾ Senderens, Compt. rend. Acad. Sciences **144**, 381 [1907].

¹⁵⁾ W. N. Ipatiew, I. c., S. 15—16.

Äußerst untergeordnet ist die Dehydratation der Alkohole, welche bei den cyclischen Alkoholen von einer Isomerisation begleitet ist. Die Reaktion verläuft in allen Fällen nach folgendem Schema: $C_4H_8O = H_2O + CH_2:CH:CH:CH_2$. In dieser Richtung zerfallen¹⁶⁾ ungefähr 3% Allyl-carbinol und etwas größere, jedoch 7,5% nicht übersteigende Mengen Cyclobutanol und Cyclopropyl-carbinol.

Als Nebenreaktion muß auch die Reaktionsrichtung betrachtet werden, welche nach dem Schema: $C_4H_8O = C_4H_6O + H_2$ verläuft. Cyclobutanol und Allyl-carbinol geben hierbei die normalen Produkte, das Cyclopropyl-carbinol isomerisiert sich zu Cyclobutanon und $CH_2:CH:CH_2:COH$. In ganz untergeordnetem Ausmaße vollzieht sich gleichzeitig noch ein Zerfall nach folgendem Schema: $C_4H_8O = CH_3:CH:CH_2 + CO + H_2$. Die hierbei stattfindende Hydrogenisation (Butylen-Bildung) ist als ein sekundärer Vorgang zu betrachten, und dasselbe gilt auch für die Polymerisation, welche in Fällen, wo die Reaktion bei höheren Temperaturen verlief, beobachtet wurde.

Der Einfluß der Temperatur auf den Gang der Reaktion wurde eingehender am Cyclopropyl-carbinol (von 300–400° und höher) und Methylcyclopropyl-carbinol (240–365°) erforscht. In den übrigen Fällen waren die Temperatur-Grenzen viel enger. Die Beziehungen zwischen Temperatur und Reaktionsverlauf waren in allen Fällen ungefähr gleich. Bei Temperatur-Erhöhung verläuft die Dehydratation vollständiger; ihr Maximum liegt bei 350–400°, wobei auch die ausgeschiedene H_2O -Menge sich dem theoretischen Betrage nähert. Hierbei bildet sich gleichzeitig die größte Menge an leicht flüchtigen Kohlenwasserstoffen. Bei weiterer Temperatur-Erhöhung bilden sich größere Quantitäten von Polymeren. Der Betrag an gasförmigen Produkten vergrößert sich bei jeder Steigerung der Temperatur. Diese Reaktionsrichtung ist äußerst untergeordnet bei den Alkoholen $C_5H_{10}O$, rückt aber in den Vordergrund bei den Alkoholen C_4H_8O , bei welchen als Hauptprodukt Propylen auftritt.

Bezüglich der Frage, auf welche Weise die Wasser-Abspaltung bei der katalytischen Dehydratation cyclischer Alkohole zustande kommt, lassen sich folgende Vermutungen aufstellen: Bei der Dehydratation des Cyclobutyl- und Cyclopropyl-carbinols, bei welcher gleichzeitig eine Isomerisation stattfindet, konnte die Herausnahme von H_2O nicht normal verlaufen, da in diesem Falle sich als normale Reaktionsprodukte Methylen-cyclobutan und Methylen-cyclopropan bilden müßten.

Im Zusammenhang mit der Schwierigkeit der H-Entfernung aus der Gruppe CH des Ringes steht scheinbar auch die Schwierigkeit der Bildung cyclischer Kohlenwasserstoffe mit semicyclischer Bindung überhaupt. Zugunsten dieser Auffassung läßt sich Folgendes anführen: Die Anwendung der Hofmannschen Methode (Zersetzung von Tetraalkyl-ammoniumhydroxyden), die in den meisten Fällen von keiner Isomerisation begleitet wird, zur Darstellung von Methylen-cyclopropan¹⁷⁾ und Methylen-cyclobutan¹⁸⁾ ergab keine günstigen Resultate. Kohlenwasserstoffe wurden in

¹⁶⁾ Bei 360–400°.

¹⁷⁾ N. I. Demjanow und M. N. Dojarenko, B. 56, 2208 [1923].

¹⁸⁾ N. I. Demjanow und M. N. Dojarenko, B. 55, 2727 [1922].

diesen Fällen nur sehr wenig erhalten, die Reaktion verlief in einer anderen Richtung, und es bildeten sich cyclische tertiäre Amine.

Wie schon oben erwähnt wurde, erhielt man bei der Dehydratation des Cyclobutyl-carbinols mit Hilfe von chemischen Reagenzien ebenfalls Cyclopenten. Dieser, wie auch viele andere bekannte Übergänge von 4-gliedrigen Kohlenstoffringen in 5-gliedrige und von 3-gliedrigen in 4-gliedrige lassen sich durch die Annahme einer Bildung bicyclischer Kohlenwasserstoffe¹⁹⁾ als Zwischenprodukte erklären, wobei gleichzeitig eine anomale H-Ausscheidung zu beobachten ist.

Bei der katalytischen Dehydratation von Methyl-cyclopropyl-carbinol bildeten sich an Stelle des normalen Reaktionsprodukts — Äthyliden-cyclopropan — Piperylen, Divinyl-methan und Methyl-cyclobuten.

Zieht man in Betracht, das beim Zerfall von $\begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{CH}_2 \end{matrix} > \text{CH} \cdot \text{CH} (\text{CH}_3)$. $\text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{OH}$ sich mit guter Ausbeute Vinyl-cyclopropan²⁰⁾ bildet, so läßt sich schließen, daß auch in diesem Falle H nicht in normaler Reaktion abgespalten wird. Wahrscheinlich beteiligt sich an der Reaktion hauptsächlich die Methylgruppe (Bildung von Piperylen und Divinyl-methan); bei der Bildung des Methyl-cyclobutens kann der Wasserstoff aus der CH_2 -Gruppe des Ringes (siehe oben) entnommen werden.

Auf diese Weise ergibt sich die Möglichkeit, auf Grund von Tatsachen, welche von mir und anderen Forschern beobachtet wurden, folgende Regelmäßigkeit festzustellen: „Kommt in cyclischen Alkoholen (mit 3- oder 4-gliedrigem Kohlenstoffringe) eine Gruppe $<>\text{CH} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{R}$ ($\text{R} = \text{H}$ oder CH_3) vor, so wird das Wasserstoffatom bei der Dehydratation nicht der mit der Seitenkette verbundenen CH -, sondern der benachbarten CH_2 -Gruppe des Ringes oder der Methylgruppe entnommen.“

Beschreibung der Versuche.

Die Alkohole wurden der Einwirkung des Al_2O_3 unter nahezu denselben Bedingungen wie seinerzeit die cyclischen Kohlenwasserstoffe²¹⁾ unterworfen. Eine geringe Abänderung bestand nur darin, daß zwecks Schonung des Röhrchens in das vordere Ende ein Porzellanschiffchen eingestellt wurde.

Die Alkohol-Dämpfe gingen in allen Fällen langsam durch das Rohr mit Al_2O_3 , wobei einerseits flüssige, aus wäßrigen und öligen Schichten bestehende, andererseits gasförmige Produkte erhalten wurden. Das Abscheiden der Reaktionsprodukte geschah in den meisten Fällen ebenso wie bei der Aufarbeitung der Reaktionsprodukte aus den Kohlenwasserstoffen²²⁾. In denjenigen Fällen, in welchen die Alkohole dem Einfluß des Katalysators bei verschiedenen Temperaturen unterworfen wurden und die Eigenschaften der Reaktionsprodukte sich als identisch erwiesen, wurden sie zusammen untersucht.

¹⁹⁾ N. I. Demjanow, B. **40**, 4962 [1907]; N. I. Demjanow und M. Luschnikow, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **35**, 41 [1903]; N. I. Demjanow und M. N. Dojarenko, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **42**, 852 [1910].

²⁰⁾ N. I. Demjanow und M. N. Dojarenko, B. **55**, 2719 [1922].

²¹⁾ Marie Dojarenko, B. **59**, 2933 [1926].

²²⁾ Marie Dojarenko, ibid., S. 2934.

Methyl-cyclobutanol.

Das Methyl-cyclobutanol wurde durch Einwirkung von verd. Schwefelsäure auf Methylen-cyclobutan erhalten²³⁾. Sdp.₇₅₅ 117.5–118.5°. Der Alkohol wurde dem Einfluß des Al₂O₃ bei verschiedenen Temperaturen zwischen 370–420° unterworfen. Während der Reaktion veränderte das Al₂O₃ seine Farbe und wurde dunkelgrau.

Die Resultate der Versuche sind in folgender Tabelle angeführt:

Vers.-Nr.	Menge des Methyl-cyclobutanol	Versuchs-Temp.	Flüssige, leicht flüchtige Kohlenwasserstoffe (Sdp. bis 50°)	Gasförmige Reaktionsprodukte	Bromide aus den gasförmigen Produkten
I	8.1 g	370–375°	3.4 g	280 ccm	0.9 g
II	4.25 g	410–420°	0.9 g	320 ccm	1.8 g

Die Temperatur hatte folgenden Einfluß auf den Gang der Reaktion: Die Menge der gasförmigen Produkte wuchs mit der Temperatur-Erhöhung. Bei 370–375° bildeten sich leicht flüchtige Kohlenwasserstoffe in beträchtlicher Menge; diese nahmen jedoch ab, wenn die Temperatur über 400° stieg. Unter diesen Bedingungen bildeten sich dagegen mehr Polymere²⁴⁾.

Gasförmige Produkte: Die Gase brannten mit leuchtender Flamme. Beim Durchleiten durch Brom wurde ein Teil derselben absorbiert und bildete ein flüssiges Bromid. Der nicht absorbierte Rest enthielt sehr wenig kohlenstoffhaltige Stoffe, da bei Verbrennung von 100 ccm Gas (Vers. II) nur 0.08 g CO₂ und 0.0393 g H₂O erhalten wurden, was dem Verhältnis C:H = 1 : 2.39 entspricht.

Das Bromid siedete in weiten Grenzen. Durch fraktionierte Destillation, zuerst unter vermindertem und dann unter gewöhnlichem Druck, wurde eine Fraktion ausgeschieden (ca. 1 g), welche unter 756.5 mm bei 140–146° siedete und folgende Eigenschaften hatte: $d_4^{20} = 1.8813$; $d_4^{19} = 1.867$; $n_D^{20} = 1.5207$; Bromgehalt = 77 %; besitzt den Geruch von gesättigten Dibromiden. Diese Daten weisen darauf hin, daß der Hauptbestandteil des Bromids Propylenbromid ist; als Beimischung sind dessen nächste Homologen anzunehmen.

Flüssige Reaktionsprodukte: Das leicht flüchtige Produkt war nicht einheitlich; mit CaCl₂ getrocknet, siedete es in weiten Grenzen:

Druck: 747.5 mm. 27°: Erster Tropfen, I. 30–35°: 2.2 g, II. 35.5–39°: ca. 1 g.

Die Kohlenwasserstoffe neigen zur Polymerisation. Unter der Einwirkung von H₂SO₄ verhalten sie sich dem Isopren ähnlich.

Bromide: Jede einzelne Kohlenwasserstoff-Fraktion wurde für sich mit Brom behandelt. In beiden Fällen fand außer Addition von Brom auch Substitution statt. Die Bestimmung zeigte, daß bei der Einwirkung von Br auf die Fraktion II sich über 0.25 g HBr²⁵⁾ ausschied. Beide Fraktionen

²³⁾ G. G. Gustavson, Journ. prakt. Chem. [2] 54, 104; N. I. Demjanow und M. N. Dojarenko, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 45, 176 [1913].

²⁴⁾ vergl. Methylen-cyclobutan, B. 59, 2935 [1926].

²⁵⁾ Die Bestimmung des HBr geschah in der wäßrigen Lösung, nachdem das Brom durch Kochen vertrieben worden war.

gaben flüssige Bromide, wobei aus der ersten ca. 9 g und aus der zweiten ca. 4.4 g erhalten wurden. Beim Destillieren der mit CaCl_2 getrockneten Bromide ergeben sich folgende Fraktionen:

Bromide aus dem I. Kohlenwasserstoff (ca. 9 g)			Bromide aus dem II. Kohlenwasserstoff (ca. 4.3 g)		
Druck	Siede-Temp.	Gew. d. Bromids	Druck	Siede-Temp.	Gew. d. Bromids
14.5 mm	53—137 ⁰	3.1 g	12.5 mm	54—140 ⁰	ca. 1.4 g
10.5—11.5 mm	143—165 ⁰	ca. 4 g	11.5 mm	147—167 ⁰	„ 2 g
10.5 mm	168—180 ⁰	wenig		Rest	

Die beiden Bromide sind ein kompliziertes Gemenge. Die nahe beieinander siedenden Fraktionen wurden vereinigt und einer erneuten Destillation unterworfen, wobei sich folgende Produkte ergaben:

Bromid	Druck	Siede-Temp.
I	13 mm	55—62 ⁰
II	12 mm	155—160 ⁰ (Hauptmenge 157—159 ⁰)
III	8 mm	175—180 ⁰ .

Das Bromid I besaß folgende Eigenschaften:

$d_4^{14.5} = 1.724$; $d_4^{23.5} = 1.711$; $n_D^{14.5} = 1.5130$. $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{Br}_2$. Ber. Mol.-Refr. 40.83. Gef. Mol.-Refr. 40.09. — Gew. des Bromids: bei 14.5⁰ 0.8849 g, bei 23.5⁰ 0.8784 g; Gew. des Wassers bei 4⁰ 0.5132 g.

Diese Bromide nähern sich in ihren Eigenschaften sehr den Dibromiden $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{Br}_2$ und dem von mir aus dem Isomerisations-Produkt des Methylen-cyclobutans erhaltenen Dibromid²⁶⁾. Hieraus läßt sich schließen, daß das Bromid nicht völlig reines Trimethylen-äthylen-dibromid ist. Bezüglich des Weges, auf welchem sich das Trimethylen-äthylen bildete, kann auf das früher beim Methylen-cyclobutan Gesagte verwiesen werden²⁷⁾.

Bromid II (Sdp.₁₂ 155—160⁰, hauptsächlich bei 157—159⁰): Dicke fast farblose Flüssigkeit, von folgenden Eigenschaften:

0.2523 g Sbst.: 0.4873 g AgBr. — 0.2110 g Sbst.: 0.4079 g AgBr.

$\text{C}_5\text{H}_8\text{Br}_4$. Ber. Br 82.45. Gef. Br 82.20, 82.27.

$d_4^0 = 2.4232$; $d_4^{10} = 2.4070$; $n_D^{10} = 1.6097$. Ber. Mol.-Refr. 56.35. Gef. Mol.-Refr. 55.83. — Gew. des Bromids: bei 0⁰ 2.4584 g, bei 10⁰ 2.4419 g; Gew. des Wassers bei 4⁰ 1.0145 g.

Die Eigenschaften dieses Bromids stimmen völlig mit denjenigen des Isopren-tetrabromids überein²⁸⁾.

Bromid III (Sdp.₈ 175—180⁰), ebenfalls eine dicke, fast farblose Flüssigkeit, besaß folgende Eigenschaften:

Gew. des Bromids bei 16⁰ 1.3351 g; Gew. des Wassers bei 4⁰ 0.5132 g. — $d_4^{16} = 2.602$; $n_D^{16} = 1.630$. $\text{C}_5\text{H}_7\text{Br}_5$. Ber. Mol.-Refr. 64.11. Gef. Mol.-Refr. 63.8²⁹⁾.

Der Destillations-Rückstand nach dem Abdestillieren der leicht flüchtigen Kohlenwasserstoffe ist ein Gemisch von Polymeren (mit sehr geringer Beimengung von nicht in Reaktion getretenem Alkohol). Beim Destillieren wurde eine Fraktion von Sdp.₇₄₀ 160—190^{0 30)}, welche Cymol enthielt, ausgeschieden. Die Gegenwart des letzteren bestätigte sich dadurch, daß bei der

²⁶⁾ B. 59, 2937 [1926]. ²⁷⁾ *ibid.*, S. 2941.

²⁸⁾ *ibid.*, S. 2939. ²⁹⁾ *ibid.*, S. 2939.

³⁰⁾ Die kleine Fraktion 50—120⁰ gab kein Semicarbazon.

Einwirkung des Broms sich dieselben Erscheinungen beobachten ließen, welche für Cymol (Chloroform-Lösung, gewöhnl. Temp.) charakteristisch sind: Es tritt starke HBr-Entwicklung ein, und man erhält ein Gemisch von flüssigem und festem Bromid. Das letztere scheidet sich beim Umkrystallisieren aus Alkohol in dünnen Nadeln (Schmp. ca. 200°) ab³¹⁾. Der Rückstand nach dem Abdestillieren der Polymeren bis 225° (740 mm) ist dickflüssig und dunkelbraun gefärbt. Beim Aufbewahren wird er noch dicker und verwandelt sich in eine kautschuk-artige Masse.

Cyclobutyl-carbinol.

Das Carbinol wurde nach dem Verfahren von Bouveault und Blanc dargestellt³²⁾. Sdp.₇₅₀ 141–143°. Während seiner Einwirkung bei 415–430° nahm das Al₂O₃ eine graue Färbung an. Die Versuchsergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Vers.-Nr.	Vers.-Temp.	Gew. d. Alkohols	Ölige Produkte	Gasförmige Produkte
I	415–420°	8.4 g	6.25 g	200 ccm
II	420–430°	ca. 3 g	ca. 2.05 g	ca. 140 ccm

Das gasförmige Produkt war brennbar; beim Behandeln mit Brom wurde nur ein geringer Teil absorbiert (weniger als 1/4), wobei sich ein flüssiges, leicht flüchtiges Bromid mit schwachem Campher-Geruch bildete. Das durch Brom geleitete Gas brannte nicht mehr.

Flüssiges Reaktionsprodukt: Die wäßrige Schicht wies keine starke Aldehyd-Reaktion mit fuchsin-schwefliger Säure auf. Die ölige Schicht, ein schwach gelbliches Produkt (8.3 g) mit weiten Siedegrenzen, bestand aus leicht flüchtigem Kohlenwasserstoff unter geringer Beimischung von nicht in Reaktion getretenem Alkohol.

Druck: 750 mm. 43–50°: 6.3 g, 50–141°: wenig, 141–143°: ca. 0.9 g (ziemlich dickflüssig), sehr kleiner Rest.

Der gut getrocknete Kohlenwasserstoff ging bei erneutem Destillieren bei 43–44.2° (751 mm) (ca. 5 g) über und besaß folgende Eigenschaften:

$d_4^{20} = 0.7876$; $d_4^{30} = 0.7776$; $n_D^{30} = 1.4287$. C₅H₈ | 1. Ber. Mol.-Refr. 22.62. Gef. Mol.-Refr. 22.54. — Gew. des Kohlenwasserstoffs: bei 0° 1.9767 g, bei 10° 1.9516 g; Gew. des Wassers bei 4° 2.5096 g.

Die Eigenschaften dieses Kohlenwasserstoffes stimmen mit denjenigen des Cyclopentens überein³³⁾.

Methyl-cyclopropyl-carbinol.

Wurde durch Reduktion von Acetyl-trimethylen mit Natrium in Alkohol-Lösung dargestellt³⁴⁾ (Sdp.₇₅₀ 121–123°) und dann dem Einfluß des Katalysators bei verschiedenen Temperaturen (240–360°) unterworfen. Der Einfluß der Temperatur auf den Gang der Reaktion ist aus folgender Tabelle ersichtlich:

³¹⁾ B. 59, 2941 [1926].

³²⁾ N. I. Demjanow, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 42, 838 [1910].

³³⁾ N. I. Demjanow und M. N. Dojarenko, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 42, 847 [1910]; N. I. Demjanow und M. Luschnikow, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 35, 36 [1903].

³⁴⁾ N. I. Demjanow und S. Pinegin, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 46, 54 [1914].

Vers.- Nr.	Gew. d. Alkohols	Vers.-Temp.	Gasförmige Produkte	Ölige Produkte		Gew. des Wassers
				Gewicht	Volumen	
I	ca. 5 g	240—260°	ca. 70 ccm	ca. 3.1 g	ca. 4.3 ccm	ca. 0.7 g
II	„ 5 g	320—330°	„ 100 ccm	„ 3.3 g	—	„ 0.85 g
III	„ 5 g	350—360°	„ 120 ccm	—	ca. 5 ccm	—
IV	„ 5 g	350—365°	„ 120 ccm	—	„ 5 ccm	ca. 1 g (theoret.)

Bei dem ersten Versuch veränderte sich das Aluminiumoxyd fast gar nicht, bei 350—365° nahm es dagegen im vorderen Teil einen bräunlichen Schein an.

Gasförmige Reaktionsprodukte bildeten sich wenig. In allen Fällen entstand bei der Behandlung mit Brom ein flüssiges Bromid. An getrocknetem Bromid wurden insgesamt 2.2 g erhalten. Die Destillation des Bromids unter vermindertem Druck zeigte, daß es ein Gemisch von Dibromid und Tetrabromid war. Das Dibromid (ca. 1 g), Sdp._{744.5} 139—145°, besaß folgende Eigenschaften:

0.2401 g Sbst.: 0.4440 g AgBr. — 0.2207 g Sbst.: 0.4072 g AgBr.

$C_3H_6Br_2$. Ber. Br 79.17. Gef. Br 78.52, 78.70.

$d_4^{20} = 1.940$; $d_4^{18.8} = 1.920$; $n_D^{18.8} = 1.5225$. Ber. Mol.-Refr. 31.58. Gef. Mol.-Refr. 32.09. — Gew. des Bromids: bei 0° 0.4332 g, bei 13.8° 0.4283 g; Gew. des Wassers bei 0° 0.2233 g.

Alle diese Daten weisen darauf hin, daß das erhaltene Bromid Propylen-dibromid war. Aus dem Rückstand, welcher nach dem Abdestillieren unter 12 mm bis 155° verblieb, schied sich beim Stehen ein festes Bromid aus, welches sich bei der mikroskopischen Untersuchung als ein Gemisch aus zwei Stoffen erwies: 6-seitige Blättchen und Prismen. Bei der näheren Prüfung wurde die Identität mit den Bromiden, die aus den flüssigen, leicht flüchtigen Kohlenwasserstoffen erhalten worden waren, festgestellt.

Flüssiges Reaktionsprodukt: In allen Fällen gab die wäßrige Schicht starke Aldehyd-Reaktion (mit fuchsin-schweflicher Säure und ammoniakalischer Ag_2O -Lösung), was sich jedoch beim 1. Versuch weniger scharf kund gab. Die H_2O -Menge stieg bei Temperatur-Erhöhung und näherte sich bei 350—360° dem theoretischen Betrage.

Die Natur des öligen Produktes stand ebenfalls in Zusammenhang mit der Reaktions-Temperatur: es enthielt die größten Mengen leicht flüchtiger Kohlenwasserstoffe, wenn die Alkohol-Dehydratation bei 350—360° verlaufen war.

Destillation des Produkts, erhalten bei:

748 mm.	240—260° (Versuch I). Bis 60°: ca. 1.3 g 60—120°: wenig 120—130°: etwas mehr Rest: 0.75 g (gelblich)	735 mm.	320—330° (Versuch II). Bis 55°: 1.8 g 55—125°: nicht viel Rest: 0.6 g (olivgrün, wird beim Stehen orangegelb u. dickflüssig.)
738 mm.	350—360° (Versuch III) Bis 60°: 2.4 g 60—132°: wenig Rest: ca. 0.6 g (olivgrün)	740 mm.	350—365° (Versuch IV) Bis 60°: 2.4 g 60—132°: ca. 0.6 g Rest: ca. 0.5 g (grünlichbraun)

Da das ölige Produkt Aldehyd-Reaktionen zeigte, wurde die Fraktion 55—125° (aus Versuch II) mit Semicarbazid-Lösung behandelt. Das Volumen der öligen Schicht veränderte sich hierbei jedoch nicht merklich, und ein festes Semicarbazon bildete sich selbst bei längerem Stehen nicht. Dies zeigt, daß sich während der Reaktion Aldehyde und Ketone mit 5 und 4 C-Atomen nicht in merklicher Menge bildeten.

Bei der Destillation der leicht flüchtigen Kohlenwasserstoffe ergab sich, daß sie nicht einheitlich waren und im Siedepunkt einander nahe standen; sie wurden deshalb zusammen untersucht. Die gut getrockneten Kohlenwasserstoffe siedeten in weiten Grenzen:

Druck: 740 mm. Frakt. I: 25—31°: sehr wenig
 „ II: 31—36.5°: ziemlich viel
 „ III: 36.5—39.5°: noch größere Mengen
 „ IV: 39.5—40.5°: geringe Mengen.

Bromide: Die Kohlenwasserstoff-Fractionen (außer I) wurden mit Brom behandelt³⁵⁾. In allen Fällen wurde ein Gemisch von flüssigen und festen Bromiden erhalten. Die Resultate sind aus folgender Tabelle zu sehen:

	Gemisch der Bromide	Gewicht des flüssigen Bromids	Gewicht des festen Bromids (mit Äther gewaschen)
Aus Fraktion II	5.7 g	4.4 g	ca. 0.4 g
„ „ III	8.2 g	6.35 g	„ 1.1 g
„ „ IV	ca. 2.6 g	mehr als 1.5 g	„ 0.35 g

Aus den höher siedenden Fractionen wurde mehr festes Bromid erhalten. In allen Fällen krystallisierte es in langen Nadeln. Die mit Äther ausgewaschenen Bromide besaßen jedoch verschiedene Schmelzpunkte (von 102—112.5°). Die mikroskopische Untersuchung zeigte, daß die Bromide hauptsächlich aus feinen, verlängerten, schräg abgeschnittenen Prismen bestanden, unter geringer Beimengung (mehr bei den Bromiden, welche dem niedriger siedenden Kohlenwasserstoff entsprachen) von 6-seitigen Täfelchen (regelmäßig und unregelmäßig)³⁶⁾. Beide Krystall-Arten wirkten auf polarisiertes Licht ein.

Die Bromide (aus allen Kohlenwasserstoff-Fractionen) schmolzen, aus absol. Alkohol umkrystallisiert, gleichartig bei 114.5—115°. Mischproben mit Piperylen-tetrabromid besaßen denselben Schmelzpunkt.

Die Brom-Bestimmung bei einer Mischprobe aus diesen Bromiden ergab:

0.1801 g Sbst.: 0.3492 g AgBr. — $C_5H_8Br_4$. Ber. Br 82.45. Gef. Br 82.50.

Somit besteht die Hauptmasse des festen Bromids in allen Fällen aus dem Tetrabromid des Piperylens.

Aus den Mutterlaugen, welche nach der Abtrennung des Piperylen-tetrabromids übrig blieben, schied sich eine Mischung von Bromiden ab, welche aus Täfelchen und Nadeln bestand. Beim Destillieren der flüssigen, mit $CaCl_2$ getrockneten Bromide wurden in beiden Fällen gleichzeitig Dibromide und Tetrabromide erhalten:

³⁵⁾ Beim Einwirken des Broms entwickelte sich fast kein HBr.

³⁶⁾ Diese Täfelchen erscheinen manchmal wegen Verschwindens der parallelen Seiten als Rhomben.

Bromid aus Fraktion II:				Bromid aus Fraktion III:			
Frakt.	Druck in mm	Sdp.	Gew. des Bromids	Frakt.	Druck in mm	Sdp.	Gew. des Bromids
I	13.5	65—88 ⁰	ca. 1 g	I	16.5	80—92 ⁰	1.4 g
II	13.5—14.5	150—166 ⁰ (Hauptmenge bei 163—165 ⁰) kleiner Rest	2.72 g	II	12.5—13.5	153—160 ⁰ (Hauptmenge (bei 157—159 ⁰) kleiner Rest	4 g

Das Tetrabromid (Sdp._{13.5—14.5} 150—166⁰, in der Hauptsache bei 163—165⁰) stellt eine dicke, fast farblose Flüssigkeit dar, welche folgende Eigenschaften besitzt:

0.2672 g Sbst.: 0.5129 g AgBr. — $C_6H_8Br_4$. Ber. Br 82.45. Gef. Br 81.70.

$d_4^{20} = 2.3697$, $d_4^{10} = 2.3529$, $n_D^{10} = 1.5989$. — Ber. Mol.-Refr. 56.35. Gef. Mol.-Refr. 56.29. — Gewicht des Bromids: bei 0⁰ 2.4041 g, bei 10⁰ 2.3870 g; Gewicht des Wassers bei 4⁰ 1.0145 g.

Beim Impfen des Bromids mit einer Mischung von festen Bromiden schied sich beim Stehen ziemlich viel eines Bromids ab, welches in Plättchen krystallisierte. Dasselbe fand auch in dem Destillations-Rückstand statt. Eine mikroskopische Untersuchung des aus absol. Alkohol umkrystallisierten Bromids zeigte, daß es völlig einheitlich war. Schmp. 86.5⁰; eine Mischprobe mit dem Tetrabromid des Divinyl-methans schmolz bei derselben Temperatur.

0.1007 g Sbst.: 0.1951 g AgBr. — $C_6H_8Br_4$. Ber. Br 82.45. Gef. Br 82.43.

Da theoretisch das Divinyl-methan-tetrabromid einen höheren Siedepunkt als das Tetrabromid des Piperylens haben müßte, so ist dieses Bromid ein flüssiges stereoisomeres Tetrabromid des Divinyl-methans (wahrscheinlich mit einer Beimengung von flüssigem Piperylen-tetrabromid). Alles dies wird dadurch bestätigt, daß dieses Bromid aus der niedrig siedenden Fraktion dargestellt wurde. Daß Divinyl-methan (obgleich bis jetzt noch nicht rein erhalten) einen niedrigeren Siedepunkt als Piperylen besitzen muß, kann man aus folgender Zusammenstellung ersehen:

Kohlenwasserstoffe C_6H_{10} ³⁷⁾	Sdp.	Druck in mm	Kohlenwasserstoffe C_6H_8 ³⁸⁾	Sdp.	Druck in mm
$CH_3.CH:CH.CH_2.CH:CH_2$	64—66 ⁰	—	$CH_3.CH:CH.CH:CH_2$	ca. 42 ⁰	—
$CH_2:CH.CH_2.CH_2.CH:CH_2$	59.3—59.5 ⁰	769	$CH_2:CH.CH_2.CH:CH_2$	unter 35 ⁰	—
„	57.8 ⁰	744	(vermutl.)		

Was das Bromid anbelangt, welches aus der höher siedenden Kohlenwasserstoff-Fraktion erhalten worden war, eine dicke, ganz farblose Flüssigkeit (Sdp._{12.5 13.5} 153—160⁰, hauptsächlich bei 157—159⁰), so ist es ein flüssiges Stereoisomeres³⁹⁾ des Piperylen-tetrabromids (mit geringer Beimischung von Tetrabromid des Divinyl-methan). Das Bromid besitzt folgende Eigenschaften:

0.2603 g Sbst.: 0.5005 g AgBr. — $C_6H_8Br_4$. Ber. Br 82.45. Gef. Br 81.83.

³⁷⁾ Beilstein-Hdb., 4. Aufl., Bd. I, S. 253 [1918].

³⁸⁾ Beilstein-Hdb., 4. Aufl., Bd. I, S. 251 [1918].

³⁹⁾ Magnanini, Gazz. chim. Ital. **16**, 391.

$d_4^0 = 2.3752$; $d_4^{10} = 2.3594$; $n_D^{10} = 1.5998$. Ber. Mol.-Refr. 56.35. Gef. Mol.-Refr. 56.21. — Gewicht des Bromids: bei 0° 2.4097 g, bei 10° 2.3935 g; Gewicht des Wassers bei 4° 1.0145 g.

In festem CO_2 erstarrt das Bromid zu einer glasigen, unbeweglichen Masse. Bei längerem Stehen (gewöhnl. Temp.) begann die Krystallisation. Die Krystallmenge vergrößerte sich allmählich. Das feste Bromid schied sich aus absol. Alkohol in langen Nadeln vom Schmp. $114.5-115^\circ$ aus. Es ist Piperylen-tetrabromid.

Aus den Dibromiden ($\text{Sdp}_{13.5} 65-68^\circ$ und $\text{Sdp}_{16.5} 80-92^\circ$) wurde eine Fraktion vom $\text{Sdp}_{11-12} 66-75^\circ$ (ca. 1 g) ausgeschieden, welche folgende Eigenschaften besaß:

$d_4^{17.5} = 1.744$; $n_D^{17.5} = 1.5160$. — $\text{C}_5\text{H}_8\text{Br}_2$. Ber. Mol.-Refr. 38.62. Gef. Mol.-Refr. 39.44.

Hieraus ist ersichtlich, daß ein Gemisch von cyclischem und gesättigtem Dibromid vorliegt. Da aber der 3-gliedrige Kohlenstoffring unter den Reaktionsbedingungen immer einer isomeren Umwandlung unterworfen ist und Methylen-cyclobutan hierbei in Methyl-cyclobuten⁴⁰⁾ übergeht, so muß, allem Anschein nach, das Bromid hauptsächlich aus Methyl-cyclobuten-dibromid⁴¹⁾ bestehen.

Cyclopropyl-carbinol.

Das durch Reduktion von Cyclopropan-carbonsäure-äthylester nach Bouveault und Blanc⁴²⁾ dargestellte Cyclopropyl-carbinol besaß den $\text{Sdp}_{738} 122-124^\circ$. Der Alkohol wurde dem Einfluß von Al_2O_3 bei verschiedenen Temperaturen (300° und höher) unterworfen, wobei sich herausstellte, daß die Temperatur nicht nur auf den Gang, sondern auch auf die Richtung der Reaktion einwirkt. Die Resultate der Versuche⁴³⁾ sind aus folgender Tabelle ersichtlich:

Vers.-Nr.	I	II	III	IV
Gewicht des Alkohols in g ..	ca. 5	ca. 5	ca. 5	ca. 5
Versuchs-Temp.	$300-320^\circ$	$335-340^\circ$	$360-370^\circ$	über 400°
Gewicht des Wassers in g ...	wenig	ca. 0.6	ca. 0.85	theoretische Menge
Öliges Reaktionsprodukt in g	ca. 3.7	ca. 3.0	ca. 1.6	ca. 0.45
Gasförmiges Reaktionsprodukt	ca. 375 ccm	ca. 600 ccm	ca. 900 ccm	ca. 1000 ccm
Flüssiges Bromid in g	ca. 1.6	ca. 3.8	ca. 5.75	ca. 7.2
Festes Bromid in g	ca. 0.6	1.13	1.15	1.23
Propylen-Ausbeute in %	11.5	27.2	41	51.5

Bei allen diesen Versuchen bedeckte sich das Al_2O_3 mit Kohle; dies wurde wie folgt bewiesen: Bei genügend raschem Zuströmen von Sauerstoff geriet, selbst bei nur schwachem Erwärmen, der schwarze Inhalt des Röhrchens an der Stelle, an welcher er mit dem Sauerstoff in Berührung kam, ins Glühen. Bei stärkerem Erwärmen begann die Kohle zu brennen und gab

⁴⁰⁾ O. G. Filipoff: „Bau der von G. G. Gustavson aus Pentaerythrit gewonnenen Kohlenwasserstoffe“, S. 68 [1914].

⁴¹⁾ M. Dojarenko, B. 59, 2937 [1926].

⁴²⁾ N. I. Demjanow und K. Fortunatow, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 39, 1087 [1907].

⁴³⁾ Einige Versuche wurden bei denselben Temperaturen mehrmals wiederholt.

eine blaue Flamme, welche sich mit dem O-Strom weiterbewegte. An den Stellen, wo der Kohlenstoff ganz verbrannt war, wurde das Al_2O_3 wieder völlig weiß. Bei einigen Versuchen wurde das beim Verbrennen des Kohlenstoffs gebildete CO_2 gewichtsanalytisch bestimmt.

Flüssiges Reaktionsprodukt: Die flüssigen Produkte zeigten in allen Fällen eine Aldehyd-Reaktion. Die H_2O -Menge, die bei 400° fast der theoretischen entsprach, nahm bei Erniedrigung der Temperatur ab, das ölige Produkt dagegen nahm unter diesen Bedingungen zu. Die Natur des öligen Produktes hing ebenfalls von der Reaktions-Temperatur ab, wie aus Folgendem ersichtlich ist:

Destillation (gewöhnl. Druck) des mit K_2CO_3 getrockneten Produktes:

Frakt.	Bei $300-320^\circ$ (Vers. I): ca. 5 g Sdp. u. Gew. d. Prod.	Frakt.	Bei $335-370^\circ$ (Vers. II u. III): ca. 5 g Sdp. u. Gew. d. Prod.	Frakt.	Über 400° (Vers. IV) ca. 1.5 g Sdp. u. Gew. d. Prod.
I	$70-90^\circ$: ca. 1 g	I	Bis 80° : ca. 0.30 g	I	Bis 135° : ca. 0.25 g
II	$90-110^\circ$: ca. 1 g	II	$80-106^\circ$: ca. 1 g	II	$135-190^\circ$: wenig
III	$110-125^\circ$: ca. 1.6 g	III	$106-117^\circ$: ca. 1 g		
	kleiner Rest	IV	$117-126^\circ$: 0.9 g		Rest (dickflüssig, bräunlich)
			Rest: ca. 1 g		

Alle Fraktionen besaßen ungesättigten Charakter und gaben deutliche Aldehyd-Reaktionen. Beim Oxydieren der Fraktion, welche bis 80° überging, mit frisch dargestelltem Ag_2O wurde ein Silbersalz erhalten, dessen Eigenschaften weiter unten angeführt sind. Da die Fraktionen, die bis 126° siedeten, Aldehyde, Ketone und Alkohole enthalten konnten, so wurden die im Siedepunkt sich nahestehenden Fraktionen zusammen mit NaHSO_3 -Lösung behandelt. In allen Fällen bildete sich eine feste, krystallinische Verbindung. Die Reaktion verlief weniger energisch bei Verarbeiten der Produkte, die bei höheren Temperaturen siedeten. Die feste Verbindung wurde von der Lösung getrennt und mit Äther gewaschen. Die Lösung wurde vom Alkohol befreit und dann ebenfalls mit Äther behandelt.

Aus der festen Verbindung mit NaHSO_3 wurde auf die gewöhnliche Weise das neutrale Produkt abgeschieden. Beim Behandeln desselben mit Semicarbazid⁴⁴⁾ wurde ein festes Semicarbazon erhalten. Letzteres wurde aus absol. Alkohol umkrystallisiert, wobei das zuerst ausgeschiedene Produkt ganz einheitlich war und in Form von Federchen mit gezackten Rändern krystallisierte. Die mikroskopische Untersuchung zeigte, daß die Krystalle die Form von flachen Prismen mit schräg geschnittenen Seiten hatten, auf polarisiertes Licht wirkten und sich gern zu verschiedenartigen Aggregaten zusammengruppierten. Das Semicarbazon schmolz bei $200-201^\circ$.

0.0679 g Sbst.: 19.9 ccm N (17.4° , 743.6 mm). — $\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_3\text{O}$. Ber. N 33.07. Gef. N 33.06.

Die Eigenschaften des Semicarbazons stimmen vollständig mit denjenigen des Cyclobutanon-Semicarbazons überein. Eine Mischprobe mit diesem schmolz ebenfalls bei $200-201^\circ$.

Die aus der in Lösung gebliebenen NaHSO_3 -Verbindung abgeschiedene Substanz ergab ein Semicarbazon, welches in Wasser löslicher war, als das

⁴⁴⁾ 1 Tl. salzsaur. Semicarbazid, 1 Tl. essigsaur. Na und 3 Tle. Wasser.

Semicarbazon des Cyclobutanons. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol wurde es in feinen, langen Plättchen erhalten, welche bei 184—185° schmolzen. Die mikroskopische Untersuchung zeigte, daß die Krystalle sechseckige, in einer Richtung ausgezogene, dünne Täfelchen sind; sie wirken auf polarisiertes Licht ein.

0.0373 g Sbst.: 10.7 ccm N (16.5°, 754.8 mm). — $C_5H_9N_3O$. Ber. N 33.07. Gef. N 32.98.

Bei der Oxydation der wäßrigen Lösung, welche den Aldehyd enthielt, mit frisch dargestelltem Ag_2O wurde das Ag-Salz der entsprechenden Säure gewonnen. Beim Abkühlen des Filtrats schied sich das Salz in krystallinischen, kugeligen Aggregaten, aus schwachen Lösungen in Form eines auf der Oberfläche schwimmenden Häutchens ab, welches aus sehr feinen Krystallen bestand.

0.1030 g Sbst.: 0.0578 g Ag. — $C_4H_5O_2Ag$. Ber. Ag 55.92. Gef. Ag 56.11.

Die Ag-Bestimmung in dem Silbersalz, welches bei der Oxydation der Fraktion vom Siedepunkt bis 80° (s. oben) erhalten wurde, und das, dem Äußeren nach, völlig dem soeben beschriebenen Salz ähnlich war, ergab:

0.0939 g Sbst.: 0.0525 g Ag. — $C_4H_5O_2Ag$. Ber. Ag 55.92. Gef. Ag 55.91.

Eine gesättigte Lösung des Salzes wirkt auf Chamäleon energisch ein. Bei der Oxydation einer schwachen Lösung des K-Salzes, welche 0.023 g Ag-Salz entsprach, wurden im Verlauf von einigen Stunden 2.45 ccm $KMnO_4$ -Lösung (statt ber. 2.7 ccm) verbraucht. Somit besitzen die von mir erhaltene Säure und der ihr entsprechende Aldehyd einen ungesättigten Charakter. Um die Struktur des Aldehyds weiter aufzuklären, habe ich Allyl-carbinol mit Chromsäure-Mischung oxydiert. Das Oxydationsprodukt wurde in das Semicarbazon übergeführt, welches sich als in Wasser ziemlich gut löslich erwies und in Form von dünnen, langen, 6-seitigen Täfelchen krystallisierte, welche auf polarisiertes Licht einwirkten. Schmp. 185°.

0.0300 g Sbst.: 8.85 ccm N (15.4°, 742 mm). — $C_5H_9N_3O$. Ber. N 33.07. Gef. N 33.46.

Die Eigenschaften dieses Semicarbazons sind identisch mit denjenigen des Semicarbazons des aus Cyclopropyl-carbinol erhaltenen Aldehyds; der Aldehyd besitzt demnach die folgende Struktur: $CH_2:CH.CH_2.CO$; d. h. es ist Vinyl-acetaldehyd.

Wie schon oben erwähnt, wurde nach der Behandlung der Reaktionsprodukte mit $NaHSO_3$ eine geringe Menge (1.2 g) Alkohol zurückgewonnen. Bei der Destillation wurde er in eine Reihe von Fraktionen aufgeteilt, welche folgende Eigenschaften besaßen:

Frakt.	Sdp.	Brechungsindex	Alkohol	Brechungsindex
I	Bis 110°	—	Allyl-carbinol	$n_D^{17.5} = 1.4210^{45)}$
II	110—116°	$n_D^{18} = 1.4153$	Cyclopropyl-carbinol	$n_D^{15.1} = 1.4313^{46)}$
III	116—119°	$n_D^{18.5} = 1.4215$	Cyclobutanol	$n_D^{19} = 1.4339^{47)}$
IV	119—125°	$n_D^{17} = 1.4261$		

Sämtliche Alkohole enthielten Spuren von Aldehyd und wirkten auf Chamäleon ein. Zieht man in Betracht, daß die Brechungsindices cyclischer

⁴⁵⁾ M. Dojarenko, Allyl-carbinol (aus Allylbromid) siedet bei 112.5—113.5°.

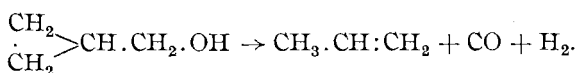
⁴⁶⁾ N. I. Demjanow und K. Fortunatow, l. c., S. 1089.

⁴⁷⁾ N. I. Demjanow und M. N. Dojarenko, B. 40, 2596 [1907].

Alkohole viel höher als die von mir gefundenen sind, während der Index des Allyl-carbinols fast damit übereinstimmt, und daß der Alkohol in weiten Grenzen siedet, so kann es nicht zweifelhaft erscheinen, daß der nicht in Reaktion getretene Alkohol eine Mischung von ungesättigten und cyclischen Alkoholen darstellt.

Bei einer Reaktions-Temperatur der Versuche über 400°, wobei sich Wasser in der theoretischen Menge ausschied, wurde die Menge des öligen Produkts gering. Er siedete bei hoher Temperatur (über 135°) und stellte die Polymeren dar.

Die gasförmigen Reaktionsprodukte bestanden hauptsächlich aus ungesättigten Kohlenwasserstoffen, denn beim Behandeln mit Brom wurde die Hauptmasse des Gases absorbiert (85–90 %) und bildete ein Gemisch von flüssigen und festen Bromiden. Das vom Brom nicht absorbierte Gas brannte mit bläulicher Flamme. Beim Verbrennen der vom Brom nicht absorbierten, gut getrockneten Gase wurde Folgendes festgestellt: 85 ccm des Gases gaben 0.1126 g CO₂ und 0.0098 g H₂O, woraus das Verhältnis C:H = 1:0.44 folgt. Bei einem anderen Versuch wurde das Verhältnis C:H = 1:0.7 gefunden (90 ccm des Gases gaben bei der Verbrennung 0.0845 g CO₂ und 0.0129 g H₂O), was auf das Vorhandensein von CO im Gasgemisch hinweist. Dieser Umstand läßt vermuten, daß ein geringer Teil des Alkohols nach folgendem Schema zerfallen war:



Ein solcher Zerfall verlangt, daß die Beziehung der Volumina CO:H₂ = 1:1 sei. Das Defizit an Wasserstoff kann dadurch erklärt werden, daß während der Reaktion auch eine Reduktion stattfand (vergl. weiter unten die Butylen-Bildung).

Bromide. Nach Abscheidung der festen Bromide wurden die flüssigen Bromide unter vermindertem Druck abdestilliert, wobei das Ergebnis in allen Fällen ein sehr ähnliches war. Als Beispiel diene die Destillation der Bromide (ca. 23 g), welche bei den Versuchen mit einer Reaktions-Temperatur über 400° erhalten wurden.

Druck	Sdp.	Gewicht des Bromids
19.5—21.5 mm	48—49°	15 g
19.5—21.5 mm	50—60°	ca. 3 g
	Rest	„ 4 g*)

*) Wurde bei Zimmer-Temperatur krystallinisch.

Sämtliche Bromide wurden nach dem Fraktionieren unter gewöhnlichem Druck untersucht, wobei sich zeigte, daß analog siedende Fraktionen (aus Reaktionsprodukten, die bei verschiedenen Temperaturen erhalten worden waren) auch identische physikalische Konstanten besaßen.

Bromide mit niedrigerem Siedepunkt:

Reakt.-Produkt erhalten	Sdp.	Druck in mm	Spez. Gew.	Brechungsindex	Mol.-Refr.	C ₃ H ₆ Br ₂ , Mol.-Refr. ber.
bei 300—320° (Vers. I)	139—143°	739	$d_4^{18.2} = 1.932$	$n_D^{18} = 1.5207$	31.82	
„ 335—340° („ II)	140—142.5°	754	$d_4^{20} = 1.931$	$n_D^{20} = 1.5195$	31.76	31.58
„ 360—370° („ III)						
über 400° („ IV)	140—143°	739.5	$d_4^{23.5} = 1.9233$	$n_D^{23.5} = 1.5176$	31.74	

Bromide mit höherem Siedepunkt:

Reakt.-Produkt erhalten	Sdp.	Druck in mm	Spez. Gew.	Brechungs- index	Mol.- Refr.	$C_5H_8Br_2$ Mol.-Refr. ber.
aus Vers. I, II und III	146—155°	749	$d_4^{19.5} = 1.867$	$n_D^{19.5} = 1.5170$		
„ „ IV	146—152°	742.5	$d_4^{22.5} = 1.868$	$n_D^{22.5} = 1.5159$		

Der Quantität nach sind Bromide mit niedrigerem Kochpunkt stark vertreten. Die mit höherem Siedepunkt bilden weniger als $\frac{1}{5}$ des flüssigen Bromids.

Brom-Bestimmung in den Fraktionen vom Sdp. 139—143° (Mittelprobe):

0.2462 g Sbst.: 0.4561 g AgBr. — 0.2610 g Sbst.: 0.4841 g AgBr.

$C_3H_6Br_2$. Ber. Br 79.17. Gef. Br 78.84, 78.93.

Brom-Bestimmung in den Fraktionen vom Sdp. 146—155° (Mittelprobe):

0.2704 g Sbst.: 0.4881 g AgBr. — 0.1984 g Sbst.: 0.3581 g AgBr.

$C_4H_8Br_2$. Ber. Br 74.03. Gef. Br 76.81, 76.80.

Die Resultate der Analyse, in Verbindung mit den physikalischen Eigenschaften des Bromids vom Sdp. 139—143° beweisen, daß das erhaltene Bromid Propylen-bromid ist.

Was das Bromid mit höherer Siedetemperatur anbelangt, so weisen schon die weiten Temperatur-Grenzen darauf hin, daß es nicht gleichartig ist. Die analytischen Daten, wie auch die physikalischen Eigenschaften dieses Bromids fallen mit denjenigen einer Mischung zusammen, welche aus 50% Propylen-bromid und 50% Butylen-bromid besteht:

	Berechnet ⁴⁸⁾ :	Gefunden:
Br-Gehalt in %	76.60	76.80
Spez. Gew.	$d_4^{17-20} = 1.865$	$d_4^{22.5} = 1.868$
Brechungsindex	$n_D^{17-20} = 1.5168$	$n_D^{22.5} = 1.5159$
Mol.-Refrakt.	33.88	33.85

Während der Reaktion bildete sich nur wenig Butylen, da Butylenbromid in dem flüssigen Bromid zu weniger als 10% enthalten war. Was die Natur des Butylens anbelangt, so weist die Ähnlichkeit der von mir gefundenen Eigenschaften des zugehörigen Bromids mit denen des Pseudobutylenbromids, ferner die Neigung der anderen Butylene, in Pseudobutylen überzugehen, auf die Möglichkeit hin, daß der Kohlenwasserstoff Pseudobutylen ist.

Das feste, vom flüssigen Bromid abgetrennte und mit Äther durchgewasene Bromid verhielt sich in allen Fällen ganz gleichartig: Es krystallisierte in langen Prismen und schmolz bei 116—117°. Das aus absol. Alkohol umkrystallisierte Bromid (Mittelprobe) hatte die Form langer, dünner Nadeln vom Schmp. 118°.

0.1746 g Sbst.: 0.3508 g AgBr. — 0.1749 g Sbst.: 0.3509 g AgBr.

$C_4H_8Br_4$. Ber. Br 85.54. Gef. Br 85.50, 85.38.

Das erhaltene Bromid ist demnach Erythren-tetrabromid. Außer diesem Bromid wurde aus dem Gemisch von flüssigen und festen Bromiden, welches nach dem Abdestillieren des ersteren unter vermindertem Druck

⁴⁸⁾ Berechnet für $C_5H_8Br_2$ nach der vorangehenden Tabelle, für $C_4H_8Br_2$ (Pseudobutylenbromid) nach B. 59, 2944 [1926].

übrig blieb, in kleiner Menge noch ein Bromid abgeschieden, welches in dicken, verkürzten, fast quadratischen Prismen (Täfelchen) krystallisierte. Durch wiederholte Behandlung mit Petroläther, in welchem dieses Bromid gut löslich ist, ließ es sich vollständig von dem mit hohem Schmelzpunkt trennen. Der Schmelzpunkt von $39-39.5^{\circ}$ wie auch die krystallinische Form weisen darauf hin, daß es ein Stereoisomeres des Erythren-tetrabromids ist.

Cyclobutanol.

Das Cyclobutanol wurde durch Elektrolyse von Cyclobutan-carbonsäure dargestellt⁴⁹⁾; es siedete unter 746 mm Druck bei $122-124^{\circ}$. Beim Durchleiten von 3 g dieses Alkohols durch ein auf $360-390^{\circ}$ erhitztes Röhrchen mit Al_2O_3 , wobei das letztere schwarz wurde, erhielt man: 500 ccm Gas, 0.55 g Wasser und 0.46 g öliges, olivgelbes Produkt.

Das flüssige Produkt zeigte die Aldehyd-Reaktionen mit fuchsin-schweflicher Säure und ammoniakalischer Silberlösung. Ein Teil des öligen Produktes ließ sich bis 130° abdestillieren. Beim Behandeln des Destillats mit Semicarbazid löste sich nur ein geringer Teil desselben, und erst beim Stehen schied sich ein wenig Semicarbazon aus. Das aus absol. Alkohol umkrystallisierte Semicarbazon erwies sich durch die mikroskopische Untersuchung als einheitlich; es schied sich in den für Cyclobutanon-Semicarbazon charakteristischen Krystallen vom Schmp. 202.5° aus. Das ölige Produkt, welches über 130° siedete, ist auch hier ein Polymerisationsprodukt.

Bromide: Beim Behandeln der gasförmigen Produkte mit Brom erhielt man ein Gemisch von flüssigen und festen Bromiden. Aus dieser Mischung ließen sich 3.25 g flüssiges und 0.6 g festes Bromid abscheiden. Die Menge des letzteren vergrößerte sich, wie auch bei Versuchen mit den anderen Alkoholen, auf Kosten des flüssigen Bromids durch Auskrystallisieren der Destillationsrückstände beim Stehen.

Das flüssige Bromid destillierte unter 21.5–22 mm Druck bei $45-47^{\circ}$ über. Ein geringer Rest krystallisierte bei gewöhnlicher Temperatur. Das Bromid siedete unter 745 mm bei $138-142^{\circ}$ und besaß folgende Eigenschaften:

0.2598 g Sbst.: 0.4813 g AgBr. — $\text{C}_3\text{H}_6\text{Br}_2$. Ber. Br 79.17. Gef. Br 78.84.

$d_4^{12.8} = 1.940$; $n_D^{12.8} = 1.5230$. — Ber. Mol.-Refr. 31.58. Gef. Mol.-Refr. 31.79.

Gewicht des Bromids bei 12.8° 0.9955 g; Gewicht des Wassers bei 4° 0.5132 g.

Das erhaltene Bromid ist demnach Propylen-bromid. Das feste Bromid schied sich beim Umkrystallisieren aus absol. Alkohol in langen, dünnen Nadeln (Prismen) aus. Schmp. $117.5-118^{\circ}$. Diese Daten, wie auch die Brom-Bestimmung bewiesen, daß es Erythren-tetrabromid ist:

0.1630 g Sbst.: 0.3273 g AgBr. — 0.1785 g Sbst.: 0.3585 g AgBr.

$\text{C}_4\text{H}_6\text{Br}_4$. Ber. Br 85.54. Gef. Br 85.46, 85.49.

Aus dem Rückstande nach der Destillation unter vermindertem Druck wurde durch Behandeln mit Petroläther neben dem hochschmelzenden Erythren-tetrabromid noch etwas des niedrigschmelzenden Stereoisomeren (Schmp. 39°) abgeschieden.

⁴⁹⁾ N. I. Demjanow und M. N. Dojarenko, l. c.

Allyl-carbinol.

Wurde aus Allylbromid über die Mg-organische Verbindung gewonnen. Sdp. 112.5–113.5°. Durch ein auf 400–405° erhitztes Rohr mit Al_2O_3 wurden 3.3 g des Alkohols hindurchgeleitet. Die Reaktion war von reichlicher Gas-Entwicklung begleitet (800 ccm). Das flüssige Produkt: ca. 0.8 g Wasser (nahezu die theoretische Menge) und 0.3 g Öl gab die Aldehyd-Reaktion mit Ag_2O . Beim Destillieren des öligen Produktes ging ein Teil desselben bis 125° über. Bei der Oxydation von Destillat + wäßriger Schicht wurde etwas Ag-Salz erhalten, das dem Äußeren nach an das Ag-Salz erinnerte, welches aus den Zerfallsprodukten des Cyclopropyl-carbinols erhalten worden war.

0.0161 g Sbst.: 0.0091 g Ag. — $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{Ag}$. Ber. Ag 55.92. Gef. Ag 56.52.

Die Produkte mit höherer Siedetemperatur (wenig) stellten das Polymerisationsprodukt dar.

Bromide: Beim Behandeln der gasförmigen Produkte mit Brom (wobei ca. 80% des Gases absorbiert wurden) ergaben sich 5.75 g flüssiges Bromid, aus dem sich erst beim Stehen etwas Festes (0.1 g) ausschied. Beim Destillieren ging fast das ganze Bromid bei 47–49° (22.5–23 mm) über. Aus dem geringen Rest wurde noch ca. 0.3 g festes Bromid abgeschieden.

Das feste Bromid schied sich beim Umkrystallisieren aus Alkohol in langen, dünnen Nadeln aus. Schmp. 117.5–118°.

0.1599 g Sbst.: 0.3221 g AgBr. — 0.0859 g Sbst.: 0.1730 g AgBr.

$\text{C}_4\text{H}_6\text{Br}_4$. Ber. Br 85.54. Gef. Br 85.68, 85.70.

Es handelt sich mithin um Erythren-tetrabromid.

Das flüssige Bromid siedete bei 139.5–142.5° (749 mm) und besaß folgende Eigenschaften:

0.2747 g Sbst.: 0.5090 g AgBr. — $\text{C}_3\text{H}_6\text{Br}_2$. Ber. Br 79.17. Gef. Br 78.85.

$d_4^{19.5} = 1.9285$; $n_D^{20.5} = 1.5190$. — Ber. Mol.-Refr. 31.58. Gef. Mol.-Refr. 31.77.

Gewicht des Bromids bei 19.5° 1.9565 g; Gewicht des Wassers bei 4° 1.0145 g.

Alle diese Daten weisen unstreitig auf die Bildung von Propylen hin, welches gleichzeitig das Hauptprodukt der Reaktion ist.

Der Inhalt des Rohres hatte nach der Reaktion folgendes Aussehen: Das Aluminiumoxyd war durch die ausgeschiedene Kohle vollständig geschwärzt. Im hinteren Ende des Rohres fand sich eine sehr geringe Menge harziger Produkte. Nach peinlicher Befreiung des Rohrinhalts von harzigen Stoffen wurde die Menge der Kohle bestimmt. Bei der Verbrennung im Sauerstoff-Strom wurden 1.98 g CO_2 erhalten, die 3.3 g Allyl-carbinol unter der Voraussetzung entsprechen, daß der gesamte Alkohol nach dem Schema: $\text{CH}_2:\text{CH}:\text{CH}_2:\text{CH}_2:\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3:\text{CH}:\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{C}$ zersetzt worden war⁵⁰⁾.

Zum Schluß erlaube ich mir, meinem verehrten Vater, Hrn. Prof. N. I. Demjanow, auch an dieser Stelle meinen innigsten Dank auszusprechen, sowohl für seine wertvollen Ratschläge, als auch für einige, sonst wenig zugängliche Präparate, die er mir zur Verfügung stellte.

⁵⁰⁾ Da nur ein sehr geringer Teil des Alkohols (unter 4%) sich andersartig zersetzte, muß der kleine Überschuß an Kohlenstoff von einer noch unvollkommenen Befreiung des Rohrinhalts von den harzigen Stoffen herrühren.