©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Über das Amylen und einige damit isomere Substanzen.

Von **A. Bauer.**

Zur Darstellung des Amylens C_5H_{10} sind mehrere Wege angegeben worden. Gewöhnlich bedient man sich zur Bereitung dieses Körpers des Chlorzinkes, welches mit Amylalkohol erhitzt eine ziemlich beträchtliche Menge von Amylen liefert. Bevor ich auf den eigentlichen Gegenstand meiner Abhandlung, die dem Amylen isomeren Körper und ihre Entstehungsweise betreffend, übergehe, will ich mir erlauben Einiges über die Darstellung des Amylens überhaupt vorauszuschicken.

Meiner Erfahrung gemäss ist es zur Darstellung des Amylens am zweckmässigsten nicht eine Lösung von Chlorzink, sondern festes geschmolzenes Chlorzink anzuwenden.

Der zur Darstellung des Amylens zu verwendende Amylalkohol muss natürlicherweise durch fractionirte Destillation gereinigt sein. Es mag hier erwähnt werden, dass die Destillation des Amylalkohols mit einigen Schwierigkeiten verbunden ist und zwar, dass der Siedepunkt des Amylalkohols meistens kein sehr constanter ist. Pasteur hat gezeigt, dass der Amylalkohol ein Gemenge zweier sich in ihren meisten Eigenschaften gleichen Alkohole sei, deren einer die Polarisationsebene zu drehen vermag, der andere jedoch nicht.

Der drehende Alkohol hat nur einen Siedepunkt von 128° C., während der nicht drehende bei 132° C. kocht. Da aber beide mit einander innig gemengt sind, so beginnt der reine Amylalkohol gewöhnlich bei 128° C. zu sieden und sein Siedepunkt steigt sehr gleichförmig und höchst langsam auf 132° C. Pasteur[1]) gibt an,

---

[1]) Compt. rend. XLI. 296.

 ©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

dass der active Amylalkohol, dargestellt aus amylschwefelsaurem Baryt, welcher 15 — 20 mal umkrystallisirt wurde, in einer 50 Centimeter langen Röhre eine Drehung von 20° nach links zeigte. Ich habe hier in Wien Kartoffelfuselöl gekauft und es auffallend stark drehend gefunden. Der Destillation unterworfen beobachtete ich, dass, nachdem alles was unter 125° destillirte, von dem Rest noch etwa $^2/_3$ bei 127—129° C. überginge. Dieser Theil des Fuselöls wurde noch zweimal fractionirt und in dem bei 128° C. übergegangenen Theil mittelst des Soleil'schen Polarisationsinstrumentes die Drehung bestimmt und für eine 500 Millim. lange Röhre gleich 15° gefunden also fast eben so gross wie die von Pasteur für vollkommen gereinigten activen Amylalkohol angegeben wird.

Der dritte Drittheil des Fuselöls destillirt zwischen 128 und 132°, meist bei letzterer Temperatur über und war auch durch mehrmalige Destillation noch nicht reiner inactiver Amylalkohol geworden, dreht jedoch die Polarisationsebene schwächer als der bei 128° kochende Theil.

Behufs der Darstellung des Amylens ist es am zweckmässigsten 1 $^1/_2$ Theile geschmolzenes Chlorzink in einen früher erhitzten eisernen Mörser so fein als möglich zu stossen und das Pulver in einem geräumigen Ballon mit 1 Theil Amylalkohol zu übergiessen. Das Gemenge lasse man nun unter öfterem Umschütteln mehrere Tage stehen, wobei sich eine Menge Chlorzink im Alkohol auflöst und diesen in eine dicke Flüssigkeit verwandelt. Bevor man zur Destillation schreitet, schüttelt man noch gut um, damit ja alle Klumpen von Chlorzink, die sich immer bilden, zerstört und besonders die Wände des Glasballons gleichförmig mit Amylalkohol befeuchtet werden, da sonst bei der Destillation der Ballon unfehlbar zerspringen würde.

Bei der Destillation beobachtet man folgende Erscheinungen: Bei 70 — 80° C. beginnt das Chlorzink auf den Amylalkohol zu reagiren und die Dämpfe von Amylen destilliren sehr regelmässig mit Wasserdämpfen und etwas Fuselöl gemischt. Bald bildet sich aber ein brauner Schaum an der Oberfläche der Flüssigkeit und das Kochen wird unter Entwickelung von kleinen Bläschen ein sehr allgemeines.

Die Temperatur steigt hierbei auf 130—140° und jetzt ist dem Processe die grösste Aufmerksamkeit zuzuwenden, denn in dem Masse als das Thermometer steigt, bildet sich auch ein dichter Schaum an

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

der Oberfläche der Flüssigkeit, der immer höher und höher steigt und es eben nothwendig macht, dass ein grosses Gefäss angewendet wird.

Ist der Moment der Schaumbildung eingetreten, so kann man die Operation ruhig unterbrechen, die ganze Menge des gebildeten Amylens ist bereits überdestillirt. Übrigens ist zu bemerken, dass bei dieser Gelegenheit im Momente, in welchem das Thermometer 150 bis 160° C. erreicht hat, meistens ein so heftiges Steigen und Dampfentwickeln eintritt, dass man schleunigst den Ballon vom Kühlrohre trennen muss, um nicht durch die massenhaft entwickelten heissen Dämpfe ein theilweises Herausschleudern des Destillates hervorzurufen. Das Destillat wird in einer mit Kochsalz und Eis möglichst gut gekühlten Vorlage aufgesammelt, in welche die Dämpfe überdies durch eine mit Wasser gut gekühlte Liebig'sche Röhre streichen.

Um aus dem Destillate, welches aus Amylen, aus mehreren ihm isomeren Körpern, aus Wasser und unzersetztem Fuselöl besteht, das Amylen möglichst vollständig und rein zu gewinnen, unterwirft man dasselbe vorerst der Destillation im Wasserbade, wobei man in der Vorlage alles auffängt, was im Wasserbade, also unter 100° C. überdestillirt.

Das so erhaltene Destillat wird nun mit Stücken von geschmolzenem Chlorcalcium geschüttelt, dann wieder im Wasserbade destillirt und alles aufgefangen was unter 60° C. übergeht. Diese Menge wird nun mit einigen Stückchen Natriummetall versetzt und nochmals destillirt, wobei man nur das unter 45° C. übergegangene als Amylen sammelt.

Übrigens ist das so erhaltene Amylen noch nicht vollkommen rein, sondern stets mit einer nicht unbeträchtlichen Menge von Amylwasserstoff C_5H_{12} gemengt, welcher bei 30° C. siedet und somit nur sehr schwer vollkommen vom Amylen, dessen Siedepunkt 35° C. ist, getrennt werden kann.

Unterwirft man den im Wasserbade nicht überdestillirten Theil der weiteren fractionirten Destillation, so können hieraus noch mehrere andere dem Amylen isomere Körper abgeschieden werden.

Die Beobachtung der Siedetemperatur bei dieser Destillation liess folgendes wahrnehmen: Anfänglich stieg die Temperatur rasch von 100° auf 130—132° und erhielt sich lange Zeit bei dieser Höhe, wobei reiner, durch die Einwirkung des Fuselöls nicht veränderter Amylalkohol destillirte.

 ©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Das Thermometer erhob sich hierauf langsam auf 160° und blieb lange in der Nähe dieser Temperatur stehen.

Es destillirt hierbei Balard's Paramylen $C_{10}H_{20}$ über.

Inzwischen war der aus dem Ballon von der Darstellung des Amylens herrührende Rückstand mit warmem Wasser behandelt worden, wodurch sich die halb teigige Masse theilweise löste, während ein dickflüssiges Öl sich an der Oberfläche der Flüssigkeit abschied. Dies wurde mit dem über 170° C. kochenden Theil des Destillates vereinigt und mit demselben der weiteren Destillation unterworfen.

Rasch aufwärts steigend erreichte das Thermometer die Temperatur von 240° und erhielt sich lange zwischen 240 und 250° C. Der bei dieser Temperatur übergegangene Theil wird zur weiteren Untersuchung besonders aufgefangen.

Der Kochpunkt des Rückstandes stieg indess immer mehr und mehr und erreichte endlich 390° C. Es wurde schliesslich ein unter geringer Zersetzung bei 390 — 400° C. übergegangenes Product aufgesammelt.

Jene bei dieser Destillation erhaltenen Flüssigkeiten, welche vermuthen liessen einen constanten Siedepunkt zu besitzen, wurden einer weiteren fractionirten Destillation unterworfen, wobei solange Stückchen von Natriummetall hinzugesetzt wurden, als diese noch durch die Erwärmung sich auflösten. Es ist dies das einzige Mittel um den erhaltenen Kohlenwasserstoff zu reinigen.

In Folgendem sind die Eigenschaften dieser Producte und ihre chemische Zusammensetzung angegeben.

Amylen C_5H_{10}.

Die Eigenschaften des Amylens sind wohl durch die Arbeiten Balard's, Cahours u. A. zur Genüge bekannt.

Die Dichte desselben fand ich bei 0° gleich 0·6633. Diese Bestimmung wurde, so wie alle anderen unten noch mitgetheilten Dichtenbestimmungen, mittelst eines mit Eis umgebenen Pyknometers vorgenommen. Das Lichtbrechungsvermögen wurde von meinem Freunde Herrn Dr. Adolf Weiss bei diesem, sowie bei allen gleich

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

zu beschreibenden Körpern vorgenommen und folgende Zahlen gefunden:

$$n_b = 1{\cdot}3716,\ n_n = 1{\cdot}3735,\ n_{\mathfrak{E}} = 1{\cdot}3750,\ n_\delta = 1{\cdot}3760\ ^{1)}$$

Diamylen (Paramylen).

Balard hatte schon einen bei 160° C. kochenden Kohlenwasserstoff aus den mit dem Amylen aus dem Fuselöl sich bildenden Körpern abgeschieden, dessen Analyse mitgetheilt und mit Rücksicht auf diese und seine Dampfdichte ihm die Formel

$$\mathfrak{C}_{10}H_{20}$$

gegeben.

Ich fand den Siedepunkt dieses Körpers gleich 165° C. und seine Dichte bei 0° gleich 0·7777.

Für das Lichtbrechungsvermögen ergab sich:

$$n_b = 1{\cdot}4216,\ n_n = 1{\cdot}4213,\ n_{\mathfrak{E}} = 1{\cdot}4243,\ n_\delta = 1{\cdot}4254.$$

Ich glaube es wäre zweckmässig, mit Rücksicht auf die unten zu beschreibenden Körper diesen Kohlenwasserstoff Diamylen zu nennen.

Das Diamylen brennt mit schönen, weissen Flammen, riecht angenehm obstartig, löst sich fast in allen Verhältnissen in Alkohol und Äther, sowie in einem Gemisch von beiden. Aus der alkoholischen Lösung wird es durch Wasser gefüllt. Salpetersäure wirkt sehr energisch darauf ein und bildet Substitutionsproducte.

Brom verbindet sich mit demselben unter heftiger Temperaturerhöhung. Es wird über diese Reaction unten das Nähere mitgetheilt werden.

Triamylen $\mathfrak{C}_{15}H_{30}$.

Aus dem bei 240 — 250° destillirten Theil der Flüssigkeit wurde durch wiederholte Fractionirung eine ziemlich beträchtliche Menge eines bei 245 — 248° C. siedenden Productes erhalten, welches der Analyse unterworfen folgende Resultate gab:

---

[1]) Das n_b $n_{\mathfrak{E}}$ n_n . . bedeutet wie immer die Brechungsexponenten der Linien b, $\mathfrak{E}$, n, . . . für die Bezeichnung dieser Linien siehe: Sitzb. der kais. Akad. XXXIII. Bd., S. 589 ff. XLIII, S. 209.

 ©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

I. 0·262 Grm. Substanz gaben 0·8145 Grm. Kohlensäure und 0·3375 Grm. Wasser.

II. 0·266 Grm. Substanz gaben 0·829 Grm. Kohlensäure und 0·3445 Grm. Wasser.

100 Theile enthalten demnach:

	Gefunden:		Berechnet:
	Analyse I.	Analyse II.	
Kohlenstoff	84·7	84·99	85·7
Wasserstoff	14·3	14·5	14·3
	99·0	99·5	100·0

Diese Zahlen zeigen, dass der vorliegende Körper, wie zu erwarten war, dem Amylen isomer ist. Die Bestimmung der Dampfdichte ergab folgende Resultate:

Gewicht des Ballons mit Luft	39·7275
Gewicht des Ballons mit Dampf	60·9775
Temperatur der Wage	16·5° C.
Temperatur beim Einschmelzen	305° C.
Capacität des Ballons	365° C. C.
Volum der zurückgebliebenen Luft	4·5 C. C.
Barometerstand	736 Millim.

Hieraus berechnet sich die Dampfdichte gleich 7·6. Diese Zahl ist aber dreimal so gross als die für die Dampfdichte des Amylens auf eine Condensation von 4 Volumen berechnete, das ist 7·4.

Die Zusammensetzung dieses Körpers wird demnach durch die Formel

$$\mathfrak{C}_{15}H_{30}$$

ausgedrückt, und ich schlage vor, diesen Körper Triamylen zu nennen.

Das Triamylen ist eine farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem an das Terpentinöl erinnernden Geruch. Es ist in Wasser unlöslich mit Alkohol nicht in allen Verhältnissen mischbar und zwar nur in einem Überschusse desselben löslich, leichter löslich in Äther und einem Gemenge aus Alkohol und Äther.

Es brennt mit heller, weisser und russender Flamme.

Seine Dichte ist gleich 0·8139. Das Lichtbrechungsvermögen:

$$n_b = 1{\cdot}4585,\ n_n = 1{\cdot}4500,\ n_\alpha = 1{\cdot}4512,\ n_\delta = 1{\cdot}4525$$

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Tetramylen $C_{20}H_{40}$ (?).

Schon Balard hat die Existenz eines Kohlenwasserstoffes wahrscheinlich gemacht, der der Formel $C_{20}H_{40}$ entspricht. Nach meinen Versuchen dürfte derselbe unter den bei 390—400° destillirten Producten zu suchen sein.

Ich war nicht in der Lage die Dampfdichte des bei 390 bis 400° C. übergegangenen Theiles zu bestimmen, habe aber nichtsdestoweniger den so hoch siedenden Körper durch mehrmaliges Destilliren im luftleeren Raume gereinigt und analysirt.

Die Analysen, deren Mittheilung wohl überflüssig erscheinen dürfte, stimmten mit der empirischen Formel des Amylens überein. Die Dichte der dicken und schwach bräunlichen Flüssigkeit wurde bei 0° gleich 0·8710 gefunden. In Alkohol ist diese Flüssigkeit nur schwer, in Äther und einem Gemische aus Alkohol und Äther leichter löslich.

Der von mir vorgeschlagenen Nomenclatur entsprechend müsste diesem Körper, wenn ihm die Formel $C_{20}H_{40}$ zukömmt, der Name Tetramylen gegeben werden.

Es wären somit alle die dem Amylen polymeren Körper mit dem Namen Polyamylene zu bezeichnen.

Über die Ursache der Bildung der Polyamylene.

Um die Ursache zu erforschen, welche die Bildung der verschiedenen dem Amylene isomeren Körper veranlasst, wurden mehrere Versuche angestellt.

Vorerst wurde ganz reines Amylen in eine Röhre eingeschmolzen und für sich zuerst während nahezu 100 Stunden im Wasserbade, dann aber durch 8 — 10 Stunden im Ölbade auf mehr als 300° C. erhitzt.

Beide Versuche zeigten, dass das Amylen hierdurch nicht verändert werde.

Nachdem also festgestellt war, dass blosse Hitze keine Umwandlung des Amylens in die höher siedenden isomeren Producte veranlassen kann, wurden mehrere andere Versuche vorgenommen, die ich nun kurz beschreiben will.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Einwirkung von Chlorzink auf Amylen.

Vollkommen reines mit Natrium digerirtes und zu wiederholten Malen fractionirtes Amylen wurde mit festem, geschmolzenem Chlorzink in eine Glasröhre eingeschmolzen und diese durch 36 Stunden im Wasserbade auf 100° C. erwärmt.

Nach dieser Zeit wurde die Röhre geöffnet, das Amylen herausgenommen und der Destillation unterworfen. Die Hauptmasse destillirt als unverändertes Amylen bei 35° C. über.

Der Siedepunkt stieg aber gegen Ende der Destillation bis 160° C. und hielt sich bei dieser Temperatur einige Zeit constant, stieg dann sehr langsam bis 170, und noch weiter. Bei 250° war noch nicht alles übergegangen, aber die geringe Menge des Rückstandes macht eine weitere Beobachtung des Siedepunktes unmöglich.

Der bei 160° C. übergegangene Theil wurde nach nochmaliger Destillation der Analyse unterworfen, ebenso die bei ungefähr 200° C. überdestillirte Partie. Folgendes sind die Resultate der Analyse:

Substanz I. vom Siedepunkt 160°: 0·2185 Grm. Substanz gaben 0·688 Grm. Kohlensäure und 0·2920 Grm. Wasser.

Substanz II. vom Siedepunkt 250°: 0·266 Grm. Substanz gaben 0·829 Grm. Kohlensäure und 0·3445 Grm. Wasser.

100 Theile enthalten demnach:

	Gefunden:		Berechnet:
	I.	II.	
Kohlenstoff	85·7	84·99	85·8
Wasserstoff	14·3	11·7	14·8

Diese Zahlen stimmen mit der für die Formel C_5H_{10} berechneten annähernd überein.

Eine Bestimmung der Dampfdichte ergab folgende Resultate:

Gewicht des Ballons mit Luft	72·4115
„ Dampf	73·2975
Temperatur der Wage	135° R.
„ beim Einschmelzen	255° C.
Capacität des Ballons	385 C. C.
Zurückgebliebenes Luftvolum	2 C. C.
Barometerstand	748 Mm.
Hieraus berechnet sich die Dampfdichte =	5·09

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Es ist dieselbe also doppelt so gross wie die des Amylens und die untersuchte Substanz mithin mit dem Diamylen oder Balard's Paramylen identisch.

Für dieses berechnet sich die Dampfdichte auf eine Condensation von 4 Volumen gleich 4·9, Balard fand 5·8.

Hierauf wurde anstatt des festen Chlorzinks eine concentrirte Lösung dieses Körpers angewendet und diese durch mehrere Tage mit dem Amylen in einem zugeschmolzenen Rohre erhitzt.

Nach dem Aufbrechen der Röhre wurden die zwei Flüssigkeitsschichten mittelst eines Trichterchens von einander getrennt und das Amylen der Destillation unterworfen.

Es hatte seinen Siedepunkt nicht verändert, jedoch den ihm eigenthümlichen, an faulen Kohl erinnernden Geruch verloren.

Es ist zu bemerken, dass P. Duroy[1]), der sich viel mit Amylenbereitung beschäftigt, beobachtet hat, dass das mittelst Chlorzinklösung aus Amylalkohol abgeschiedene Amylen weniger riecht als das mit festem Chlorzink dargestellte.

Es scheint also hieraus hervorzugehen, dass der Geruch des Amylens nicht eine demselben eigenthümliche Eigenschaft sei, sondern von einer kleinen Menge dasselbe begleitenden Verunreinigung herrühre.

Einwirkung von Schwefelsäure auf Amylen.

Concentrirte Schwefelsäure wurde mit Amylen in einer Glasröhre eingeschmolzen und diese durch 48 Stunden der Temperatur von 100° ausgesetzt. Nach Verlauf dieser Zeit war die ganze Masse dunkel gefärbt und die Schwefelsäure durch eine grosse Menge ausgeschiedener Kohle schwarz und fest geworden, beim Aufbrechen der Röhre entwich eine grosse Menge schwefliger Säure.

Der flüssig gebliebene Theil des Röhreninhaltes wurde herausgenommen, mit Kalilösung gewaschen und nach dem Trocknen mit Chlorcalcium der Destillation unterworfen. Unverändertes Amylen war fast keines mehr vorhanden. Das Thermometer stieg bei der Destillation sogleich auf 160° und höher. Da nur wenig Substanz der gänzlichen Zerlegung unter Abscheidung von Kohlen entgangen war, so kann der Siedepunkt der, zu folgender Analyse verwendeten, Masse

[1]) Journal de Pharmacie. T. 31.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

nicht angegeben werden. Die Analyse ergab folgende Resultate: 0·227 Grm. Substanz gaben 0·699 Grm. Kohlensäure und 0·2915 Grm. Wasser.

100 Theile enthalten demnach:

	Gefunden:	Berechnet:
C_5	84·1	85·7
H_{10}	14·3	14·3
	98·4	100·0

Man ersieht demnach, dass auch durch Erhitzen mit Schwefelsäure eine dem Amylen isomere Substanz erhalten wurde, und es wird gleichzeitig aus der energischen Wirkung der Schwefelsäure auf das Amylen klar, warum es nicht zweckmässig ist, sich zur Darstellung des Amylens der Reaction der Schwefelsäure auf das Fuselöl zu bedienen. Derselbe Versuch wurde mit verdünnter Schwefelsäure wiederholt, wobei aber keine Veränderung des Amylens wahrgenommen werden konnte.

Einwirkung einiger anderer Substanzen auf Amylen.

Es wurden ferner Amylen in einer Röhre mit festem und in einer zweiten mit einer Lösung von Kochsalz, dann in einer dritten mit Chlorcalcium und in einer vierten mit einer Lösung von Chlorcalcium, endlich in einer fünften mit reinem Wasser eingeschmolzen und diese Röhren sowohl durch nahezu 100 Stunden im Wasserbade als auch durch 16 Stunden im Ölbade auf etwa 150° C. erwärmt, ohne dass nach dem Aufbrechen derselbe eine Veränderung des Amylens hätte wahrgenommen werden können. Nur eine Röhre mit Chlorkalium liess eine, jedoch zweifelhafte Spur eines hoch siedenden Productes im Destillationsgefässe zurück.

Es geht somit aus diesen Versuchen hervor, dass die Veränderung des Amylens in die ihm polymenen Kohlenwasserstoffe unter dem Einflusse stark wasserentziehender Mittel erfolgt und es wäre sehr wünschenswerth diese Versuche auf die dem Amylen homologen Kohlenwasserstoffe auszudehnen.

Reaction des Broms auf die Polyamylene.

Giesst man Brom tropfenweise zu Amylen, so wird bekanntlich nach Cahours' Bromamylen $C_5H_{10}Br_2$ gebildet.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Es schien mir interessant die Einwirkung des Broms auch auf die höheren dem Amylen isomeren Körper kennen zu lernen.

Lässt man Brom tropfenweise zu irgend einem der oben beschriebenen Körper treten, so beginnt sogleich eine sehr heftige Reaction. Ähnlich wie beim Amylen verbindet sich jeder Tropfen des Broms mit dem Kohlenwasserstoff unter Zischen und heftiger Temperaturserhöhung. Es entwickeln sich sogleich Dämpfe von Bromwasserstoff, anfänglich bleibt die Masse ungefärbt, denn die braune Farbe des Broms verschwindet sogleich, wenn es mit dem Kohlenwasserstoff in Berührung kommt. Bald nimmt aber die Flüssigkeit eine violete Farbe an, die bei fortgesetzter Zugabe von Brom in blauschwarz und endlich in schwarz übergeht. Diese Farbenänderung ist durch Abscheidung von Kohle hervorgerufen, indem schliesslich, wenn man so lange Brom hinzugibt, als noch eine Reaction erfolgt, der Hauptprocess der vor sich geht der ist, dass sich Bromwasserstoff bildet und Kohle abscheidet.

Umgibt man das Gefäss, in welchem man das Brom auf den Kohlenwasserstoff einwirken lässt, mit Eiswasser, so geht der Process weit ruhiger vor sich und die Entwickelung von Bromwasserstoff ist bei weitem nicht so reichlich, wie wenn man die Reaction bei gewöhnlicher Temperatur vornimmt.

Auch ist die Bromwasserstoffentwickelung desto heftiger, je höher zusammengesetzt der Kohlenwasserstoff ist. Nimmt man aber das Gefäss, in welchem man, während es mit Eis oder einer Frostmischung umgeben war, das Brom hat auf den Kohlenwasserstoff einwirken lassen, heraus und hält es nur einige Minuten an der Luft, so treten bei 14—16° C. sogleich die oben beschriebenen Erscheinungen ein.

Bromwasserstoff entwickelt sich unter heftigem Aufschäumen und schliesslich wird massenhaft Kohle abgeschieden. Um zu untersuchen ob es überhaupt möglich ist das Brom ohne Bromwasserstoffentwickelung mit den Polyamylenen zu verbinden, wählte ich das Diamylen, $C_{10}H_{20}$ (Paramylen) und lies das Brom auf die ätherische Lösung desselben einwirken. Bei gewöhnlicher Temperatur oder blos durch kaltes Wasser gekühlt, trat ebenfalls reichliche Bromwasserstoffentwickelung ein. Als ich jedoch die Reaction in einem langhalsigen Ballon vornahm, der tief in einer Frostmischung aus Kochsalz und Eis steckte, in der eine Temperatur von — 17° C.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

herrschte, war gar keine Gasentwickelung bemerkbar. Um die Menge des Broms zu bestimmen, welche zugegeben wurde, war dieses in eine graduirte Glasröhre gebracht worden, nachdem das Gewicht eines Kubikcentimeters ermittelt war. 16 Grm. Diamylen wurden in Äther gelöst angewendet und etwa 18 Grm. Brom waren erforderlich, um, nachdem die ersten Tropfen immer sogleich entfärbt wurden, endlich eine bleibende rothe Färbung hervorzurufen. Zugleich hatte sich die Flüssigkeit in zwei Theile gesondert. Einen unteren, welcher aus dem Bromür des Diamylens, durch einen Überschuss von Brom, stark rothbraun gefärbt bestand und einen oberen, der eine ebenfalls aber schwach rothgefärbte ätherische Lösung von Bromür war.

Die verwendeten 18 Grm. Brom und 16 Grm. $C_{10}H_{20}$ entsprechen nahezu der Formel

$$\left.\begin{matrix} C_{10}H_{20} \\ Br_2 \end{matrix}\right\}$$

Ich liess nun noch einmal so viel Brom zutropfen, wodurch die Menge der unteren Schichte sich sehr vermehrte.

Es scheint also, dass das Bromür des Diamylens mit überschüssigem Brom vermischt, in Äther nicht löslich ist.

Nun liess ich einige Zeit stehen, um dem Kohlenwasserstoff zu gestatten sich vollständig mit dem Brom zu verbinden und schüttelte dann mit eiskalter Kalilösung. Es trat Entfärbung ein und die Masse trennte sich anfänglich in drei Schichten und zwar: war eine eine wässerige Lösung von Bromkalium und Kali, die andere ein Gemenge von Brom mit dem Bromür des Kohlenwasserstoffes und die dritte eine ätherische Lösung des Bromürs.

Sobald aber Entfärbung eingetreten, mithin alles überschüssige Brom verschwunden war, konnten auch nur mehr zwei Schichten beobachtet werden, eine schwere, wässerige und eine leichte: die ätherische Lösung des Bromürs. Beide Schichten wurden im Scheidetrichter getrennt und dann das Bromür zu wiederholten Malen mit Eiswasser geschüttelt und gewaschen, schliesslich von einer Frostmischung umgeben, durch Chlorkalium getrocknet.

Das getrocknete reine Bromür ist nun der Zersetzung unter Bromwasserstoffentwickelung nur sehr wenig unterworfen. Die ganze Masse konnte zur Vertreibung des Äthers im Wasserbade erwärmt

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

werden und nur nachdem etwas stärker erhitzt wurde, trat Schwärzung und Zersetzung ein.

Die Analyse dieser Substanz ergab Zahlen, welche mit der für die oben aufgestellte Formel $C_{10}H_{20}Br_2$ sehr nahe übereinstimmten.

Dieses Bromür des Diamylens ist eine fast farblose mit russender und mit einem grünen Rande eingesäumten Flamme brennende Flüssigkeit, besitzt einen etwas scharfen aber angenehmen fast obstartigen Geruch. In Äther, Alkohol so wie in einem Gemische beider ist es leicht löslich. Siedepunkt kann eben so wenig als die Dampfdichte angegeben werden. Da die Substanz in hohem Grade der Zersetzung durch die Wärme unterworfen ist. Auf trockenes essigsaueres Silberoxyd wirkt das Diamylenbromür sehr heftig ein und ich habe die hierbei stattfindenden Processe, der wohl zur Darstellung eines Glykols Anlass geben wird, zum Gegenstande meiner Untersuchungen gemacht.

Eben so wie das Diamylen kann auch das Triamylen bei niederer Temperatur und in ätherischer Lösung ohne Bromwasserstoffentwickelung mit Brom verbunden werden; das erhaltene Bromür kann aber nicht rein dargestellt werden, da es sich schon bei Temperaturen unter 0° heftig zersetzt. Ich habe es bei —15° C. mit festem essigsauerem Silberoxyd zusammengebracht, wodurch bedeutende Temperaturerhöhung und dadurch bedingte theilweise Zersetzung eintrat.

Auch diese Reaction wird Gegenstand einer späteren Untersuchung sein.

Mit Vergnügen ergreife ich schliesslich die Gelegenheit, um Herrn Professor Schrötter für die Güte mit der er mir alle Mittel seines Laboratoriums zur Ausführung meiner Untersuchungen zur Verfügung stellte, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Jahr/Year: 1861

Band/Volume: 44_2

Autor(en)/Author(s): Bauer Alexander

Artikel/Article: Über das Amylen und einige damit isomere Substanzen. 87-99