

α - und β -Zucker bezeichnet habe. Der erstgenannte liefert Schleimsäure und wird das Material vorstellen, aus dem sich die Lactonsäure gewinnen lässt. Er könnte die Benennung Galactose behalten. Der zweite aber liefert Gluconsäure und stellt sich als Traubenzucker dar; aus ihm wird sich wahrscheinlich Zuckersäure gewinnen lassen.

Hiermit werden meine Untersuchungen über diesen Gegenstand und andere, sich an denselben anknüpfende Fragen noch nicht geschlossen.

Warschau, December 1875.

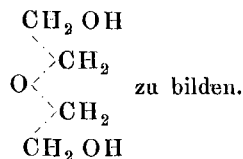
16. E. Demole: Ueber die Substitutionsderivate des Aethylenoxyds.

(Erste Mittheilung.)

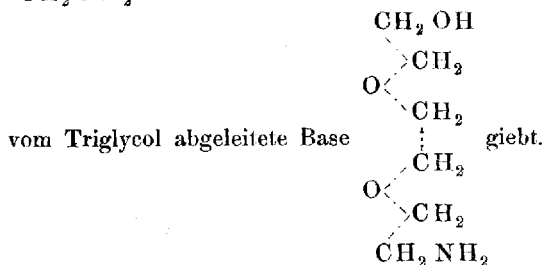
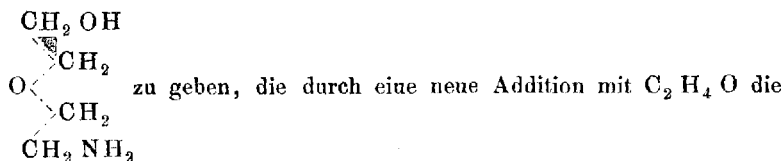
(Eingegangen am 29. Decbr. 1875; verlesen in d. Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Die uns gegenwärtig bekannten Derivate des Aethylenoxyds sind durch Addition erhalten worden und leiten sich von der Gruppe $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{ OH} \\ | \end{array}$ verbunden mit einer Gruppe $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{ X}' \\ | \end{array}$ ab. Das Hydroxyl dieser Verbindungen gestattet einem neuen Molekül Aethylenoxyd sich damit zu verketten. Bei der Einwirkung des $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{ OH} \\ | \\ \text{CH}_2 \text{ OH} \end{array}$ auf $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$ verbindet sich der H eines der Hydroxyle mit dem Sauerstoff des Aethylenoxyds und veranlasst zur Bildung der Gruppe $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{ OH} \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array}$,

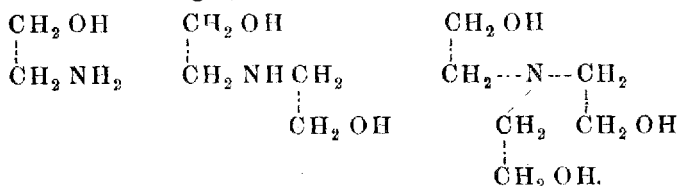
welche sich mit dem Rest $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{ O} \cdots \\ | \\ \text{CH}_2 \text{ OH} \end{array}$ sättigt, um die Verbindung



Die Oxäthylenamine müssen sehr wahrscheinlich eine ähnliche Constitution besitzen und ihre Bildung ist ohne Zweifel die nämliche wie diejenige der Polyäthylenalkohole. Die erste dieser Basen ist $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{ NH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \text{ OH} \end{array}$; mit Hülfe des Hydroxyls dieser Base kann $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$ in Verbindung treten, um die vom Diglycol abgeleitete Base



Einige Autoren nehmen die Constitution dieser Basen, wie sie folgende Formeln zeigen, an:



In diesem Falle könnte letztere hypothetisch kein $\text{C}_2 \text{H}_4 \text{O}$ mehr aufnehmen, diese Addition wird vom H in der Nähe des N vermittelt. Wurtz¹⁾ hat jedoch klar gezeigt, dass die Addition weiter gehen könne und dass man Basen mit mehr als 3 N erhalte. Man muss somit daraus schliessen, dass die Constitution und die Bildungsweise dieser Basen denjenigen der Polyäthylenalkohole analog sind und dass die Addition eines neuen Molek. $\text{C}_2 \text{H}_4 \text{O}$ durch (OH) vermittelt wird.

Es ist nun leicht zu begreifen, warum das Aethylenoxyd von selbst nicht polymerisabel ist. Es ist wahr, dass Wurtz²⁾ beim Behandeln von 2 ($\text{C}_2 \text{H}_4 \text{O}$) mit Br_2 das Dioxäthylendibromür (dessen Constitution nicht erwiesen ist) erhalten hat. Dieser Körper verliert leicht Br_2 um in Dioxäthylen $\text{C}_4 \text{H}_8 \text{O}_2$ überzugehen. Die Ueberführung des Aethylenoxyds in Dioxäthylen findet also nicht direct statt.

Ich halte nun nach dem Gesagten für sehr interessant, die Eigenschaften eines Körpers mit der Formel $\text{O} \begin{array}{c} \diagup \text{CHOH} \\ \diagdown \text{CH}_2 \end{array}$ zu studiren; denn versehen mit der Structur des Aethylenoxyds und enthaltend die Hydroxylgruppe, muss er von selbst fähig sein sich zu polymerisiren und

¹⁾ Comptes rendus XLIX, 898.

²⁾ Ann. chimie et physique t. LXIX, p 321.

Kohlenhydrate mit der Formel $n(C_2H_4O_2)$ zu geben. Das Studium der Substitutionsderivate von $O \begin{array}{c} \diagup CH_2 \\ | \\ \diagdown CH_3 \end{array}$ ist schwierig und verlangt viel Zeit, so dass ich mich für heute darauf beschränke, die zur Darstellung der Verbindung $O \begin{array}{c} \diagup CHBr \\ | \\ \diagdown CH_2 \end{array}$ angewandten Verfahren zu beschreiben.

Einwirkung des Broms auf Aethylenoxyd.

Es ist besonders schwierig in einem Körper, der, wie das Aethylenoxyd, mit so starker Energie BrH absorbiert, ein H durch Br zu vertreten, denn mit jedem Molekül bromirtem Aethylenoxyd (wenn solches in Wirklichkeit entsteht) wird andererseits ein Molekül Bromhydrin durch die Einwirkung von C_2H_4O auf BrH gebildet; folglich würde sich ein Ueberschuss an Br vorfinden, das die Körper der beiden Serien in bromirte Derivate überführen würde.

Bei der Einwirkung des Br auf C_2H_4O habe ich kein C_2H_3BrO gefunden, sei es, dass sich solches nicht bildet (wie sich auch kein monobromirter Aldehyd bildet bei der Einwirkung des Broms auf Aldehyd¹⁾ oder dass, ich wiederhole es, das überschüssige Brom dieses Oxyd in höher bromirte Körper verwandelt, oder endlich, dass der BrH vom bromirten Aethylenoxyd unter Bildung von bromirtem Bromhydrin, das seinerseits von Br zersetzt, absorbiert wird. Bekanntlich erhält man nach Wurtz²⁾ Dioxäthylendibromür $2(C_2H_4O)Br_2$, wenn man Aethylenoxyd und Brom nicht im Verhältniss von 1 : 1 Mol. sondern von 2 : 1 aufeinander reagiren lässt. Dieser Körper ist fest; Wurtz hat in der Mutterlange desselben eine rothe, zwischen 120 bis 150° siedende Flüssigkeit untersucht, und die er für unreines bromirtes Aethylenoxyd hält. Ich werde später zeigen, dass sich die Sache kaum so verhält, da das bromirte Aethylenoxyd noch unter 100° siedet und dass Wurtz wahrscheinlich mit einem Gemisch von Bromhydrin und Aethylenbromid zu thun hatte.

Ich habe folgendes Verfahren befolgt:

Aethylenoxyd wird mit auf -15° erkältetes Brom gebracht im Verhältniss gleicher Moleküle. Das Ganze wird während 24 Stunden bei 0° stehen gelassen; nach dieser Zeit erhält man eine dicke Flüssigkeit, die Bromwasserstoff und noch Brom enthält. — Durch Destillation werden Produkte erhalten, die bei 100—300° und noch höher sieden; dabei geht viel Brom und Bromwasserstoffsäure über. Nach der ersten Destillation bilden sich im Destillat zwei Schichten,

¹⁾ Pinner, Ann. d. Chem. Bd. 179, p. 21.

²⁾ Loc. cit.

wovon die obere mit BrH gesättigtes Wasser enthält. Dieselbe zuerst mit Natriumcarbonat, dann mit Aether behandelt, hat eine zwischen 145 und 150° siedende Verbindung gegeben, die mit KHO Aethylenoxyd giebt und alle charakteristischen Eigenschaften des Bromhydrins besitzt. Ich bemerke hier, dass diese in Wasser sehr wenig lösliche Verbindung sich im Gegentheil sehr leicht löst in BrH-haltigem Wasser.

Die untere, mit Natriumcarbonat, dann mit Wasser und Chlорcalcium behandelte Schicht wurde der Destillation unterworfen. Der zuerst übergegangene Körper siedet zwischen 125—130° und nach einigen Rectificationen bei 129—130°. Die Bromanalyse und alle übrigen Eigenschaften führen zu der Formel des Aethylenbromids.

Ausser diesem ersten Körper finden sich noch mehrere andere, die aber schwierig zu isoliren sind und die ich nicht weiter studirte, um mich nicht allzuweit vom vorgesteckten Ziele zu entfernen.

Ich hoffe, mit mehr Details auf diese interessante Reaction zurückzukommen.

Die Bildung des Bromhydrins und des Aethylenbromids durch Einwirkung von Brom auf Aethylenoxyd ist nicht sonderbar, da sich BrH und Aethylenoxyd mit der grössten Leichtigkeit vereinigen. Welches ist nun aber die Wirkung der Bromwasserstoffsäure auf Bromhydrin?

Ich habe während einer Stunde 15 Grm. Bromhydrin ¹⁾ mit seinem Volumen concentrirter Bromwasserstoffsäure bei 130° in geschlossener Röhre erhitzt. Der Rückstand der Röhre wurde dann mit Wasser destillirt und der im Destillatswasser unlösliche Körper wird nach vorhergehender Behandlung mit Natriumcarbonat getrocknet und ebenfalls destillirt. Nach einigen Destillationen liegt der Siedepunkt bei 129—130°. Die Brombestimmung dieses Körpers führt zu der Formel des Aethylenbromids. Man kann also annehmen, dass HBr bei 130° das Bromhydrin in Aethenbromid verwandelt und es ist wahrscheinlich, dass diese beiden Körper im Entstehungsmomente auf gleiche Weise reagiren bei niederer Temperatur.

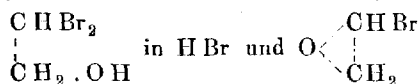
Da das Brom bei der Einwirkung auf Aethylenoxyd nicht

$$\begin{array}{c} \text{CHBr} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \end{array}$$

giebt, so habe ich eine andere Methode aufsuchen müssen, um zu diesem Körper zu gelangen. Bromhydrin wird durch KHO

¹⁾ Man erhält diesen Körper, wenn man Glycol mit HBr in zugeschmolzener Glasröhre bei 100° erhitzt (Henry). Ich habe eine andere, schnellere Methode vorgezogen und die, wie ich glaube, auch zu bessern Resultaten führt. Man giesst nach und nach 1 Mol. PBr₃ in 3 Mol. trockener Glycol; es tritt eine lebhaft Reaction ein, wenn dieselbe aufgehört, wird während einiger Zeit auf dem Wasserbad erhitzt, um BrH zu entfernen und nachher zur Destillation geschritten. Der grösste Theil der Flüssigkeit siedet zwischen 145 und 150° und bildet das Bromhydrin.

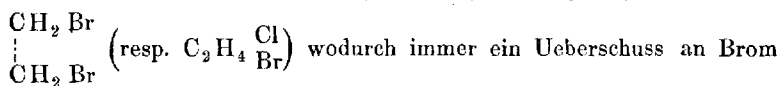
in HBr und $\text{O} \begin{array}{c} \diagup \text{CH}_2 \\ | \\ \diagdown \text{CH}_2 \end{array}$ gespalten, auf gleiche Weise wird sich das gebromte Bromhydrin (oder das gebromte Chlorhydrin)



spalten. Diese Vermuthung ist wenigstens sehr wahrscheinlich.

Zur Darstellung des gebromten Chlorhydrins kann man nach den oben auseinandergesetzten Principien kaum Br_2 auf $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{ Cl} \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{OH} \end{array}$ ein-

wirken lassen. HBr und Bromhydrin (resp. Chlorhydrin) bilden leicht

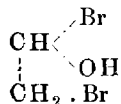


entsteht und auf gebromte Chlorhydrin oder gebromte Bromhydrin reagiren würde. Ferner würde die Ausbeute eine geringe sein wegen dieser Bildung eines Dibromürs oder Chlorobromürs.

Deshalb habe ich es vorgezogen einen andern, viel einfachern Weg einzuschlagen. Das Aethylen giebt mit $\begin{array}{c} \text{Br} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{ Br} \\ | \\ \text{CH}_2 \text{ OH} \end{array}$ und

auf diese Weise wird einfach gebromtes Aethylen mit $\begin{array}{c} \text{Br} \quad \text{CH Br}_2 \\ | \quad | \\ \text{OH} \quad \text{CH}_2 \text{ OH} \end{array}$

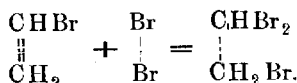
geben müssen und ausserdem wird man die isomere Verbindung



erhalten.

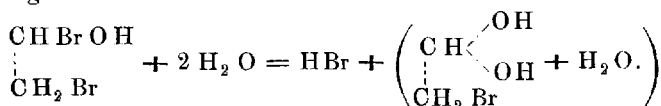
Man bringt bei 0° zu einer 7—8 pCt. Lösung von BrOH die theoretische Menge $\text{C}_2 \text{H}_3 \text{ Br}$ und schüttelt um und destillirt ungefähr die Hälfte der Flüssigkeit und scheidet in dieser eine geringe Menge einer unlöslichen Körpers ab. Die über Chlorcalcium getrocknete und nachher destillirte Flüssigkeit hat einwenig gebromtes Aethylen geliefert (Sdpkt. vor 30°) und eine Verbindung, deren Siedepunkt bei $184—185^\circ$ liegt. Sie bildet eine in Wasser unlösliche, sehr bewegliche Flüssigkeit, die von kalter KHO gar nicht und in der Wärme wenig verändert wird; dieser Körper ist durch Chloracetat unverändert, spec. Gew. $0^\circ = 2,65$. Die Brombestimmung und alle Eigen-

schaften führen zu der Formel $\begin{array}{c} \text{CH Br}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \text{ Br} \end{array}$ entstanden nach der Gleichung



Die Flüssigkeit, aus welcher diese Bromverbindung abgeschieden, wurde (3 Mal) mit Aether behandelt und nach dem Abdunsten desselben destillirt. Es finden sich 2 Verbindungen vor, von denen die eine unter 100°, die andere zwischen 170—190° siedet.

Die Flüssigkeit mit niedrigem Siedepunkt wurde der fraktionirten Destillation unterworfen und ihr Siedepunkt auf 89—91° bestimmt. Sie ist ziemlich dicht, krystallisirt leicht in sehr schönen, farblosen Krystallen, in Wasser ziemlich, sehr leicht in Alkohol und Aether löslich. Schmelzpunkt 40—45°. Eine ihrer Haupteigenschaften ist der furchtbare Geruch, oder besser gesagt die ausserordentliche Heftigkeit, mit welcher sie auf die Augen wirkt. Dieser Eigenschaft wegen ist ihr Studium sehr schwierig und noch nicht abgeschlossen. Die Analysen dieser Verbindung haben ziemlich übereinstimmend zu der Formel $\text{C}_2\text{H}_7\text{O}_3\text{Br}$ geführt. Es ist wahrscheinlich, dass der Körper $\begin{array}{c} \text{CHBrOH} \\ | \\ \text{CH}_2\text{Br} \end{array}$, resultirt aus der Einwirkung des $\begin{array}{c} \text{CHBr} \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array}$ auf $\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{Br} \end{array}$, nicht beständig ist und durch Wasser zersetzt wird in



Ein eingehenderes Studium dieser Verbindung wird uns diese Frage aufklären.

Was den 2. Körper betrifft, dessen Siedepunkt zwischen 170—190°, so findet er sich in bedeutend grösserer Menge vorhanden als der erste. Nach 2—3 Destillationen wurde sein Siedepunkt zu 179—181° (nicht Corr.) gefunden. Er bildet eine fast geruchlose, dicke Flüssigkeit, die durch wiederholtes Destilliren farblos erhalten wird, gewöhnlich ist sie violett oder hellgrün von zuckersüßem Geschmack; in kaltem Wasser wenig ist sie dagegen in heissem viel mehr löslich, Alkohol und Aether lösen sie auch sehr leicht. Ihre wässrige Lösung reducirt vorsichtig, erhitzt die Fehling'sche Flüssigkeit und schlägt Silber nieder aus einer ammoniakalischen Silbernitratlösung. Das spec. Gew. bei 0° ist 2.35¹⁾.

Die Analyse dieser Körper führt zu der Formel $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2\text{O}$ und ich glaube nicht, dass man ihm eine andere Constitution als $\begin{array}{c} \text{CHBr}_2 \\ | \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ zuschreiben könne. Das Bromhydrin siedet bei 147°, da es

¹⁾ Die Dampfdichtigkeiten dieser verschiedenen Verbindungen werden in einer nächsten Mittheilung enthalten sein.

nun kein gebromtes Bromhydrin giebt, dessen Siedepunkt über 147° liegt, so ist es am ungezwungensten anzunehmen, dass es dasjenige sei, in welchem das Br nicht in die Nähe von OH sich finde, sondern die Gruppe CHBr_2 bilde.

Um nachzuweisen, dass diese Verbindung ein OH enthalte, habe ich $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCl}$ darauf einwirken lassen. Die Reaction findet ohne Erwärmen statt und kann auf dem Wasserbade beendet werden, nachher wird mit Wasser gewaschen, getrocknet und destillirt. Die ganze Masse geht bei $190\text{--}196^{\circ}$ über, nach einigen Destillationen stellt sich der Siedepunkt auf $193\text{--}195^{\circ}$ (nicht corr.). Der so erhaltene Körper besitzt einen angenehmen Fruchtgeschmack, ist sehr wenig löslich selbst in heissem Wasser, dagegen löst es sich sehr leicht in Alkohol und Aether. Sein spec. Gew. ist ≈ 1.98 bei 0° . Die Analysen führen zu der Formel $\text{CHBr}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5\text{O}$, also gebromtes Bromacetin.

	Siedepunkt		Siedepunkt
Bromhydrin	147°	gebromtes Bromhydrin	180°
Bromacetin	162°	gebromtes Bromacitin	194°
	Diff. 15°		Diff. 14°

Das gebromte Bromhydrin ist somit rein, wenn er bei $179\text{--}181^{\circ}$

übergeht und ist frei an $\begin{array}{c} \text{CHBr}_2 \\ | \\ \text{CH}_2\text{Br} \end{array}$.

Einwirkung alkoholischer Kalilauge.

Das gebromte Bromhydrin wird mit etwas mehr, als der theoretisch entsprechenden Menge trockenem KHO, gelöst in wasserfreiem Methylalkohol, zusammengebracht. Die Reaction beginnt sogleich und ist sehr lebhaft und um sie zu mässigen ist es gut abzukühlen. Nach beendeter Einwirkung wird auf dem Wasserbade destillirt und nun das erhaltene Destillat sorgfältig fraktionirt. Es geht eine bromhaltige Verbindung zwischen 90 und 100° über, die nach mehreren Destillationen zwischen 89 und 92° siedet. Diese Verbindung bildet einen farblosen Körper, der zuerst einen süssen, nachher einen bitteren Geschmack besitzt, sein Geruch erinnert an Caramel, in Wasser ist er viel löslicher als der Bromhydrin, wovon er derivirt, durch Alkalien scheint er nicht verändert zu werden, die Fehling'sche Flüssigkeit reducirt er schon bei nicht sehr hoher Temperatur mit grosser Leichtigkeit.

Die Analysen dieses Körpers führen zu der Formel $\text{C}_2\text{H}_3\text{BrO}$, also gebromtes Aethylenoxyd darstellend.

Die Ausbeute ist gering, deshalb wird das Studium dieses Körpers und seiner Derivate lang sein.

In einer nächsten Mittheilung hoffe ich die Hauptreactionen, so wie auch das Verhalten einiger seiner Derivate bekannt zu machen.

Vevey, den 26. December 1875.