

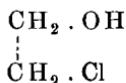
Schwefelsäure und Salpetersäure entsteht. Das aus der rohen Säure dargestellte Bariumsalz giebt zuerst die oben erwähnten Krystalle, während die Mutterlauge ein viel löslicheres, kaum zum Krystallisiren zu bringendes Bariumsalz enthält. Ich habe dieses in das bisher krystallisirende Kaliumsalz verwandelt, dessen Analyse auch der Zusammensetzung eines dinitrosulfobenzolsauren Kaliums entsprach.

Greifswald, 1. April 1876.

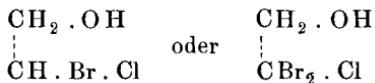
155. E. Demole: Einwirkung des Broms auf Aethylchlorhydrat.

(Eingegangen am 2. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Es wird allgemein angenommen, dass das bei längerer Einwirkung von Chlor auf Aethylalkohol entstehende Chloral mehrere Phasen durchmacht, und dass in der ersten Phase Aldehyd gebildet wird, der dann in Chlorprodukte übergeht, entweder in Acetal und Trichloracetal, welches durch HCl in Chloral und Aethylchlorür zersetzt wird, oder indem es direkt 3 Wasserstoffatome gegen 3 Chloratome austauscht. Mit dem Brom muss sich die Reaction ähnlich verhalten. Wenn also Aethylalkohol mit Brom Bromal liefert nach vorhergehender Aldehydbildung, so frägt es sich, ob das Chlorhydrin auf analoge Weise mit Brom Monochlordibromaldehyd giebt, nach vorhergehender Bildung von gechlortem Aldehyd oder ob der geschlorte Aldehyd, besonders oxydirbar, sich direkt in Chloressigsäure verwandelt, oder ob endlich die Verbindung



1 oder 2 H gegen Br auswechselt, um die Verbindung



zu geben, ohne dass dabei die Alkoholgruppe einer Oxydation unterliegt.

In der Hoffnung, dass die Einwirkung des Broms auf Chlorhydrin in letzterem Sinne stattfinde, wenigstens theilweise [nach Analogie mit der Einwirkung des Broms auf Dichlorhydrin (Carius)], habe ich das Studium derselben unternommen. Obgleich die hierbei erhaltenen Resultate nicht die erwarteten sind, so statte ich gleich wohl Bericht darüber ab, da mir dieselben nicht ohne vollständiges Interesse erscheinen.

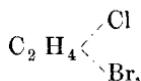
Das angewandte Chlorhydrin, dessen Siedepkt. zwischen 128—131°

lag, wurde durch Einwirkung von Chlorschwefel auf Glycol dargestellt¹⁾ (Carius).

Ein Gemisch von 32 Grm. Chlorhydrin = 1 Molek. und 50 Grm. Brom = 1 Molek. weniger 14 Grm. wurden in sehr starken, zugeschmolzenen Glasröhren während 3 Stunden auf 130—140° erhitzt. Wird die Menge Brom vermehrt, so findet man dasselbe unverändert wieder. Beim Oeffnen der Röhren zeigte sich ein sehr starker Druck und eine beträchtliche Entwicklung von HBr und HCl. Die bernsteingelbe Flüssigkeit lässt zwei Schichten unterscheiden, welche von einander getrennt wurden. Die untere Schicht wurde sorgfältig 3—4 Mal mit Wasser ausgewaschen und das Waschwasser der oberen Schicht, die grösstentheils aus Wasser besteht und bromhaltige Körper aufgelöst enthält, beigegeben. Dieselbe wurde 3 Mal mit Aether behandelt, letzterer abgedampft und nun über CaCl₂ getrocknet. Die beiden Flüssigkeiten wurden getrennt der fractionirten Destillation unterworfen.

A. Untere in Wasser unlösliche Schicht.

Diese Flüssigkeit siedet zwischen 100—250°, ein grosser Theil davon geht aber schon bei 120° über. Nach sehr zahlreichen Destillationen gelang es mir eine bei 107—109° (u. cor.) siedende Verbindung zu isoliren und zugleich gelangte ich zu der Ueberzeugung, dass unter 100° gar kein Körper übergeht. Diese Verbindung (107—109) ist chlor- und bromhaltig. Die Bestimmung aller Elemente mit Ausnahme des O führen zu der Formel



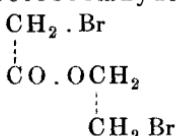
Aethylenchlorobromür. Geschmack und Geruch dieses Körpers erinnern an das Aethylenchlorür, in Alkohol und Aether ist es sehr löslich, dagegen in Wasser sehr wenig. KHO gibt in der Kälte beinahe keine Einwirkung aus.

¹⁾ Das Glycol habe ich nach der im vorigen Jahre veröffentlichten Methode dargestellt. (Annalen der Chemie 177, p. 56.) Zu gleicher Zeit haben Hüfner und Zeller eine Methode zur Darstellung des nämlichen Körpers mitgetheilt. (J. f. prakt. Chemie VII, p. 229.) Diese Methode, welche darin besteht, dass man Aethylenbromid mit Wasser und Kaliumcarbonat kocht, giebt keine schlechten Resultate. Es ist zu bedauern, dass die oben citirten Autoren sich einer als neu vorgegebenen Reaction bedient haben, die aber schon ziemlich lange bekannt war. In der That gelang es Jeltekoff (diese Berichte VI, S. 558) Glycol darzustellen beim Erhitzen des Methylenbromürs oder Aethylenbromürs mit Bleicarbonat oder Bleioxyd und Wasser. Der einzige Unterschied zwischen dieser Methode und derjenigen von Hüfner und Zeller besteht darin, dass letztere Kaliumcarbonat statt Bleicarbonat anwandten.

Siedepunkt.		Siedepunkt.	
$C_2 H_4 Br_2$	130°	$C_2 H_4 \begin{array}{l} Br \\ \\ Cl \end{array}$	107°
$C_2 H_4 \begin{array}{l} Br \\ \\ Cl \end{array}$	107°	$C_2 H_4 \begin{array}{l} Br \\ \\ Cl \\ \\ Cl \end{array}$	85°
Diff. 23°.		Diff. 22°.	

Nach dem Abdestilliren dieses ersten Körpers bleibt das Thermometer lange zwischen 115 und 160° und erst nach vielen Destillationen gelingt es 2 Verbindungen zu trennen, von denen die erste bei 129—131° siedet und deren Eigenschaften, sowie die Bestimmungen von Kohlenstoff, Wasserstoff und Brom auf Aethylenbromür weisen. In Wasser ist dieser Körper unlöslich, in der Kälte unter dem Einfluss von Alkalien unveränderlich; er besitzt daher Eigenschaften, die ganz verschieden mit denen des Chlorhydrins, dessen Siedepunkt beinahe der selbe ist (128—130°), sind. Die erhaltene Menge Aethylenbromürs ist sehr beträchtlich und grösser als die des Chlorobromürs.

Die zweite Verbindung konnte nicht in einem solchen Grade von Reinheit isolirt werden wie die erste, hauptsächlich wegen der geringern vorgefundenen Menge. Der Siedepunkt blieb constant zwischen 146—149°. Sie stellt einen dickflüssigem, farblosen Körper mit unangenehm süßlichem Geschmack dar. Die Kohlen- und Wasserstoffbestimmungen führen zu der Formel des Bromhydrins. Der Körper ist in Wasser unlöslich, dagegen löslich wenn er BrH enthält. Mit alkoholischer Kalilauge behandelt wird er schon in der Kälte in KBr und Aethylenoxyd zersetzt, mit $C_2 H_3 ClO$ behandelt erhält man einen nach Früchten richenden Aether (Bromacetin). Nach 150° ist das Thermometer rasch über 200° gestiegen. Zwischen 230—240° erhält man einen Körper, der nicht ohne Zersetzung flüchtig ist und es war daher unmöglich denselben zu reinigen. Dieser Körper ist in Wasser unlöslich, mit alkoholischer Kalilauge behandelt liefert er wie das Bromhydrin KBr und Aethylenoxyd. Sein Geruch ist unangenehm und erinnert an die Bromessigsäureäther. Es ist wahrscheinlich, dass dieser Körper das Bromacetobromhydrin



ist, entstanden durch Einwirkung der Bromessigsäure auf Bromhydrin. Dieses sind die 4 Körper der untern Flüssigkeitsschicht.

B. Obere in Wasser lösliche Schicht.

Zuerst beobachtet man bei der Destillation nach Abdampfen des Aethers etwas von den Körnern der untern Schicht, namentlich ein

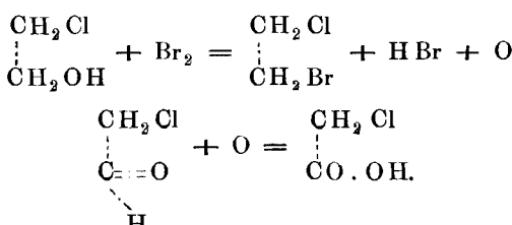
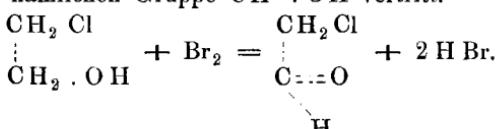
wenig Bromhydrin und Aethylenbromür mit Wasser und HBr (110 bis 130°). Nachdem das HBr-haltige Wasser überdestillirt ist, steigt das Thermometer rasch auf 200° und bleibt bei 250°. Die Fraction geht ziemlich leicht von statten. Zwischen 200 und 210° erhält man endlich einen krystallisierten Körper, dessen Siedepunkt nach wiederholten Destillationen zwischen 200 und 209° constant bleibt. Dieser Körper krystallisiert beim Erkalten und schmilzt unter 100°; er bildet grosse rhomb., farblose, wenig riechende Krystalle, die sehr zerflüsslich und sehr sauer sind. Diese Säure enthält Brom. Die Analysen ergeben die Formel der Bromessigsäure. Mit Bleicarbonat bildet sie ein in Wasser sehr wenig lösliches Salz, mit Silbernitrat ein solches, das, nachdem es mit etwas kaltem Wasser ausgewaschen, getrocknet und verbrannt, die Formel $\text{CH}_2\text{BrCO}\cdot\text{OAg}$ ergibt. Bei Gegenwart von Wasser wird das Salz bei 100° zerstört unter Bildung von AgBr. Diese Bromessigsäure bildet sich in grösster Menge und ist unter allen erhaltenen Produkten am beträchtlichsten. Ungeachtet der grössten Sorgfalt, die ich zur Aufsuchung einer Säure mit niedrigerem Siedepunkt (Chloressigsäure) verwandte, fand ich keine Spur davon.

Die Bromessigsäure (206 — 209) ist nicht das letzte Destillationsprodukt, denn zwischen 220 und 230° erhält man noch eine beträchtliche Menge einer dicken, sehr sauren Flüssigkeit, die während der Destillation beständig Dämpfe von HBr abgiebt. Die ganze Flüssigkeitsmenge, deren Siedepunkt bei 210° beginnt, wurde auf 130° erhitzt und ein trockener Luftstrom durchgeleitet (zur Entfernung der HBr), dann mit Bleicarbonat und etwas Wasser gekocht. Die vom Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit H_2S behandelt, das PbS durch Filtration entfernt und sodann das Filtrat auf dem Wasserbade abgedampft und mit überschüssigem Silbernitrat versetzt, welcher sogleich eine reichliche Krystallisation, die vollständig in Wasser löslich ist, erzeugt (Abwesenheit von AgBr). Die Krystalle wurden mit etwas kaltem Wasser gewaschen, getrocknet und nachher der Analyse, welche zu der Formel des dibromessigsauren Silbers $\text{CO}\cdot\text{OAg} \text{CHBr}_2$ führt, unterworfen. Kocht man das Silbersalz mit Wasser, so scheidet sich sogleich Bromsilber ab. Die Dibromessigsäure findet sich im Verhältniss zur Monobromessigsäure in kleiner Menge. Vergebens habe ich die Tribromessigsäure gesucht und ich habe mich von der Reinheit des dibromessigsauren Silbers sogleich überzeugen können, nämlich dass dieses Salz selbst nicht Spuren von tribromessigsaurem Silber enthielt und folglich sich bei der Reaction keine Tribromessigsäure gebildet hatte.

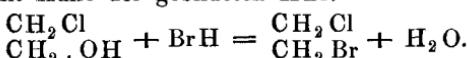
Bei der Reaction, welche bei 130 — 140° (3 Std.) zwischen
 Cl
1 Molek. $\text{C}_2\text{H}_4 < \begin{matrix} \diagdown \\ \text{OH} \end{matrix}$ und etwas weniger als ein Molek. Brom stattfindet, bilden sich also folgende Körper:

Wasser, H Br, H Cl,
 Bromessigsäure und Dibromessigsäure,
 Aethylenchlorobromür,
 Aethylenbromür,
 Bromhydrin,
 Bromacetobromhydrin?

Zur Erklärung der Bildung dieser verschiedener Körper habe ich einige Reactionen gemacht, worüber ich berichten werde. Zuerst nehme ich an, dass das Brom auf 2 Arten auf das Chlorhydrin einwirken kann, nämlich 1) als Oxydationsmittel, indem es der Gruppe $\text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ H^2 wegnimmt und 2) als Substitutionsmittel, indem es OH in der nämlichen Gruppe $\text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ vertritt.

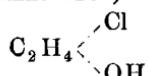


Das Chlorobromür kann sich ebenfalls sehr wahrscheinlich bei 140° bilden mit Hülfe der gebildeten H Br.



Es ist ferner möglich, dass sehr concentrirte Bromwasserstoffsäure eine andere Wirkung auf das Chlorhydrin ausübt; es ist möglich, dass das Chloratom gegen das Bromatom ausgetauscht wird unter Bromhydrinbildung (letzteres giebt mit H Br bei 130° Aethylenbromid, wie ich es gezeigt habe, diese Berichte IX, S. 48). Um mich von dem Werthe dieser Vermuthungen zu überzeugen, habe ich gesucht dieselben praktisch zu realisiren.

Während 6—10 Stunden habe ich in einer geschlossenen Röhre ein Gemisch von Chlorhydrin (128 — 131°) und Bromwasserstoffsäure ($\text{H Br} + 5 \text{H}_2\text{O}$, Siedepunkt 126°) im Verhältniss von 1 Molek.



zu etwas weniger als 1 Molek. reinem H Br auf 160 — 170° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre bemerkt man am Boden derselben eine dunkelbraune Flüssigkeit, deren Geruch an Aethylenbromür erinnert.

Der Inhalt der Röhre wurde mit Wasser destillirt, das im Destillat abgeschiedene, unlösliche Oel getrennt, über CaCl_2 getrocknet und destillirt. Beim Behandeln des Restes des Destillates mit Aether habe ich mich überzeugt, dass derselbe nur Spuren unlöslicher Verbindungen, die ich beschreiben werde, enthält. Die Flüssigkeit siedet schon bei sehr niedriger Temperatur unter 100° . Das Chlorhydrin war sehr rein ($128 - 131^\circ$) und enthielt keinen Aether mehr, die Bromwasserstoffsäure wurde mit PBr_3 ($172 - 175$) und Wasser dargestellt und enthielt keinen CS_2 (zur Bereitung von PBr_3 angewandt). Diese flüchtige Verbindung konnte also nur durch Wechselwirkung zwischen HBr und $\text{C}_2\text{H}_4 \begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{OH} \end{matrix}$ entstanden sein. Nach einigen Destillationen

blieb der Siedepunkt constant bei $84 - 86^\circ$. Dieselbe giebt beim Destilliren über CrO_3 kein Brom aber Chlor; beim Behandeln mit KHO in der Wärme entwickelt sich ein Gas, das der Flamme eine grüne Färbung ertheilt; in Wasser ist sie kaum löslich. Die Analysen ergeben die Formel des Aethylenchlorürs $\text{C}_2\text{H}_4 \begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{Cl}^- \end{matrix}$. Dieser

Körper entsteht in grosser Menge, wenn kleine Menge Bromwasserstoffsäure auf Chlorhydrin einwirken. Seine Entstehungsweise könnte möglicher Weise erklärt werden, wenn man beachtet, dass die durch

HBr in Freiheit gesetzte HCl auf $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{Cl} \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{matrix}$ einwirken kann, um bei

der Temperatur von 170° $\begin{matrix} \text{CH}^2\text{Cl} \\ \text{CH}^2\text{Cl} \end{matrix}$ zu geben.

Gelegentlich werde ich auf diese Reaction, welche nicht direct mit dem gegenwärtigen Gegenstand zusammenhangt, zurückkommen. Von 100° stieg das Thermometer auf 150° , aber nicht höher. Zwischen dieser Temperatur habe ich genau dieselben Produkte erhalten wie in der Flüssigkeit (untere Schicht), die aus der Einwirkung von Brom auf $\text{C}_2\text{H}_4 \begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{OH} \end{matrix}$ resultirt, nämlich Chlorobromür, Aethylenbromür und Bromhydrin.

Diese 3 Körper finden sich nur in sehr kleiner Menge, im Verhältniss zu der grossen Menge $\text{C}_2\text{H}_4 \begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{Cl}^- \end{matrix}$ vor. Aendert man die Bedingungen des Versuches und zwar so, dass man gleiche Moleküle $\text{HBr} + 5 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{C}_2\text{H}_4 \begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{OH} \end{matrix}$ anwendet und während 3 — 4 Stunden auf 140° erhitzt, so bilden sich die nämlichen Körper, aber nur in einem andern Verhältniss. Die Verbindungen $\text{C}_2\text{H}_4 \begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{Cl}^- \end{matrix}$ und $\text{C}_2\text{H}_4 \begin{matrix} \text{Br} \\ \text{OH} \end{matrix}$

bilden sich in geringer Menge, während die Verbindungen $C_2H_4\overset{Cl}{Br}$ und $C_2H_4\overset{Br}{Br}$ in sehr grosser Menge entstehen, besonders die letztere.

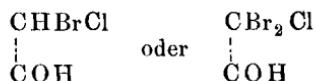
Diese Thatsachen scheinen mir auf genügende Weise die Gegenwart der Körper $C_2H_4\overset{Cl}{Br}$, $C_2H_4\overset{Br}{Br}$ und $C_2H_4\overset{Br}{OH}$ bei der Einwirkung des Broms auf das Chlorhydrin zu erklären, obgleich das Chlorobromür, nach meiner Ansicht, sich durch Substitution von Br gegen OH im $C_2H_4\overset{Cl}{OH}$ bilden kann, wie ich es bereits weiter oben gesagt habe.

Der letzte Versuch, den ich gemacht habe, hatte zum Zweck mich zu überzeugen, ob HBr bei $130-140^\circ$ $CH_2ClCOOH$ in $CH_2BrCO.OH + HCl$ überführen kann. Da unter den entstandenen Produkten der Einwirkung keine Chloressigsäure gefunden wurde, so muss letztere eine Umwandlung erleiden. 21 Grm. reine Chloressigsäure (185—187) und 42 Grm. HBr + 5 H₂O wurden während 3 Stunden in geschlossener Röhre auf $140-150^\circ$ erhitzt. Der Inhalt der Röhre wurde mit Wasser und Aether behandelt, letzterer abgedampft und die Flüssigkeit destillirt. Das Ganze siedet zwischen 190 und 210° . Neben mehreren Produkten, auf die ich ein anderes Mal zurückkommen werde, habe ich eine beträchtliche Menge einer zwischen $205-209^\circ$ siedenden, kein Chlor, wohl aber Brom enthaltenden Säure erhalten, deren Eigenschaften und Analysen zu der Formel der Bromessigsäure führen. Was die Dibromessigsäure betrifft, so weiss man, dass sie aus Brom und Bromessigsäure gebildet wird, ihre Gegenwart in den Produkten der Einwirkung des Broms auf $C_2H_4\overset{Cl}{\underset{OH}{<}}\underset{OH}{>}$ ist daher leicht zu erklären.

Die Bildung der Bromessigsäure bei der Reaction des Br auf $C_2H_4\overset{Cl}{OH}$ kann man unmöglich erklären ohne Annahme der

vorhergehenden Bildung von Chloraldehyd $\begin{array}{c} CH_2Cl \\ | \\ C=O \\ | \\ H \end{array}$. Wenn dieser

Chloraldehyd fähig wäre, mit Brom Bromsubstitutionsprodukte



zu geben, so würde man gewiss diese Produkte bei der Reaction erhalten und wenn man dieselben nicht vorfindet, so müssen sie sich

auch nicht gebildet haben und es muss der wahrscheinlich sehr oxydabile Chloraldehyd sogleich in Chloressigsäure übergehen.

Ich erinnere daran, dass Pinner (Just. Liebig's Ann. 179, p. 21) in einer interessanten Arbeit über die Einwirkung des Cl und Br auf Aldehyd bei Gegenwart von Wasser gezeigt hat, dass nie Monobrom- oder Monochloraldehyd entstehen, ebenso wenig wie sich die entsprechenden Säuren bilden.

Nach den Resultaten meiner Arbeit würden Chlor- oder Bromaldehyd sogleich in Chlor- oder Bromessigsäure verwandelt, wenn erstere sich bilden würden bei der Einwirkung von Cl oder Br (in H²O) auf Aldehyd, was eben zu beweisen scheint, dass diese nicht entstehen.

Vevey, 30. März 1876.

156. W. Staedel: Tetraphenyläthan und Tetraphenyläthylen. (Eingegangen am 3. April, verlesen in der Sitzung von Herrn Oppenheim.)

Vor drei Jahren habe ich zuerst die Einwirkung des Zinkstaubs auf Benzophenon beschrieben. Auf der Wiesbadener Naturforscherversammlung theilte ich mit, dass ich unter den Produkten Diphenylmethan und Tetraphenyläthylen bestimmt nachgewiesen habe; von einem dritten Körper liess ich es unentschieden, ob derselbe Tetraphenyläthan oder nach der Formel:

$C_6H_5 - CH_2 - C_6H_4 - C_6H_4 - CH_2 - C_6H_5$
constituit sei. Dieser letztere liefert, wie ich später beobachtete, bei der Oxydation Benzophenon, ist also Tetraphenyläthan. Er stimmt in seinen Eigenschaften vollständig mit dem von Graebe¹⁾ und Sagumeni²⁾ beschriebenen Tetraphenyläthan überein..

Wenn jedoch Sagumeni, den von Linnemann³⁾ aus einigen Aethern des Benzhydrols erhaltenen Kohlenwasserstoff für Tetraphenyläthan erklärt, so kann ich ihm nicht beistimmen, denn erstens passen Linnemann's Analysen viel besser auf C₂₆H₂₀, also Tetraphenyläthylen, als C₂₆H₂₂, zweitens ist die Bildung von C₂₆H₂₂ aus Bernsteinsäurebenzhydroläther schwer verständlich, drittens gelingt es, durch Einwirkung wasserentziehender Agentien, z. B. PCl₃ auf Benzhydrat Tetraphenyläthylen (Schmelzp. 220°) darzustellen. Ich möchte also vorerst noch Linnemann's Formel C₁₃H₁₀ (oder C₂₆H₂₀) für den Kohlenwasserstoff als Benzhydrol aufrecht erhalten.

¹⁾ Diese Berichte VIII, S. 1055.

²⁾ Diese Berichte IX, S. 277.

³⁾ Ann. Ch. Ph. 133, S. 24.