

522. R. Anschütz: Ueber Tetrabromäthane.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]
(Eingegangen am 3. November.)

Bei der Einwirkung von Brom auf gewöhnliche Bibrombernsteinsäure hat Bourgoin¹⁾ einen bei 54.5° schmelzenden, bei 206° siedenden Körper erhalten, durch dessen Analysen er bewogen wurde dieser Substanz die Formel C₂H₂Br₄ beizulegen.

Weitere Thatsachen, die bestätigen, dass der betreffende Körper wirklich die eben gegebene Zusammensetzung besitzt, finden sich nicht angeführt. Eine Wiederholung dieses Versuchs ergab mir bis jetzt nur Perbromäthylen und Perbromäthan. Nach den Perbromirungsversuchen von Merz und Weith²⁾ war es von herein wahrscheinlich, dass diese beiden Körper sich jedenfalls unter den Reactionsprodukten finden mussten, auch wenn man weniger Brom anwandte als zu alleiniger Bildung dieser Substanzen aus Bibrombernsteinsäure sich berechnet, und es war mir bei der Durchsicht der Literatur bereits aufgefallen, dass diese Substanzen beim Studium der Einwirkung von Brom auf Bibrombernsteinsäure früher nicht beobachtet wurden.

Dem Bourgoin'schen Tetrabromäthan bin ich noch einmal in der Literatur begegnet und zwar bei den Perbromirungsversuchen, die Kessel³⁾ mit dem sogenannten Aethylidenoxychlorid anstelle. Dort wird der Schmelzpunkt der Substanz, die Kessel für identisch hält mit dem bei 54.5° schmelzenden, bei 206° siedenden Tetrabromäthan, als bei 52°, der Siedepunkt bei 220° liegend angegeben. Auch hier wurde das Auftreten von Perbromäthylen nicht beobachtet, was man, wie gesagt, nach den Resultaten der Perbromirungsversuche von Merz und Weith hätte erwarten dürfen, um so mehr, als sich zu Folge der Angaben dieser Forscher das Perbromäthylen bei der Perbromirung der Aethanverbindungen vorzugswise bildet. Bei der Reaction von Kessel scheint es kaum zweifelhaft, dass hier in der That Perbromäthylen vorlag und mit Perbromäthan verwechselt wurde, und vieles spricht dafür, dass sich die Sache bei dem von Bourgoin beschriebenen Bromirungsprodukt der gewöhnlichen Bibrombernsteinsäure ebenso verhält. Die Analysen von Bourgoin fallen als Gegenbeweis nicht allzu schwer in's Gewicht, da die procentische Zusammensetzung der Körper C₂Br₄ und C₂H₂Br₄ sehr nahe übereinstimmt:

	Berechnet für C ₂ Br ₄	Berechnet für C ₂ H ₂ Br ₄
C	6.98	6.94
H	--	0.58
Br	93.02	92.48
	100.00	100.00

¹⁾ Ann. chim. phys. (1873) [4] 29, 878; (1874) [5] 2, 227.

²⁾ Diese Berichte XI, 2288.

³⁾ Diese Berichte X, 1667.

Die Elementaranalyse so hoch bromirter, organischer Substanzen ist bekanntlich eine Schwierigkeit, die erst neuerdings durch die ausgezeichnete Verbrennungsmethode von Kopfer, deren ich mich ausschliesslich bediente, als zuverlässig überwunden angesehen werden darf.

Beiläufig sei bemerkt, dass, wenn sich die Identität des Bourgoinschen Tetrabromäthans mit Perbromäthylen unzweideutig nachweisen lässt, damit abermals eine der Valenztheorie widersprechende Thatsache beseitigt wäre, denn die beiden anderen, ausserdem bekannten Tetrabromäthane sind ihren Bildungsweisen nach die einzigen, die von der Valenztheorie vorausgesehen werden.

Die Versuche, die gewöhnliche Bibrombernsteinsäure weiter zu bromiren, waren in der Absicht wiederholt worden, möglicher Weise ein für die Constitution dieser Säure beweiskräftiges Reactionsprodukt zu isoliren, was mir vorläufig noch nicht gelang. Gleichzeitig musste ich es natürlich als meine Aufgabe betrachten, die beiden anderen, in der chemischen Fachliteratur beschriebenen Tetrabromäthane genau kennenzulernen und dieselben in einer Form zu gewinnen, in der sie mit Sicherheit als chemische Individuen angesehen werden durften. Bei dem sog. Acetyltetrabromid kann dieser Zweck als erreicht gelten, und die über diesen Körper gesammelten Erfahrungen sollen in Kürze mitgetheilt werden. Auf die ziemlich umfangreichen Literaturangaben über das Acetyltetrabromid hier näher einzugehen, scheint überflüssig. Der Körper wird beschrieben als eine selbst bei starker Abkühlung nicht erstarrende Flüssigkeit, die sich bei der Destillation unter Bromwasserstoffentwicklung grössttentheils zersetzt. Das Acetyltetrabromid, durch Addition von Brom an Acetylen dargestellt, zeigte genau die eben beschriebenen Eigenschaften. Um einen Beweis dafür zu haben, dass factisch in dem Additionsprodukt von Brom an Acetylen ein wohlcharakterisiertes, chemisches Individuum vorlag, wurde zunächst die Destillation unter stark vermindertem Druck versucht. Bei etwa 36 mm Quecksilberdruck im Apparat lag der Siedepunkt des Acetyltetrabromids bei durchgehendem Luftstrom bei 137—137.2°. Das Destillat war vollkommen farblos, stark lichtbrechend und erstarnte nicht bei — 24°. Derselbe Körper wurde noch auf einem anderen Wege dargestellt. Nach einer kurzen Notiz von Sabanejeff¹⁾ erhält man beim Behandeln von alkoholischem Acetyltetrabromid mit Zink glatt das Bibromäthylen (Acetylenbibromid). Diese Angabe kann ich nur bestätigen. Die Reaction, die beim Eintragen von Zinkstaub in eine alkoholische Lösung von Acetyltetrabromid entsteht, ist sehr energisch, man darf den Zinkstaub nur in kleinen Portionen zusetzen und hat dennoch von Zeit zu Zeit gutes Kühnen nötig. Den Siede-

¹⁾ Diese Berichte IX, 1441. Corr.

punkt des aus reinem Acetylentetrabromid dargestellten Bibromäthylen fand ich 110—111°, während Sabanejeff 106—109° angiebt. Das Bibromäthylen besitzt einen chloroformähnlichen Geruch, es scheint sich nicht zu polymerisiren, wohl aber verbindet es sich bei Sommertemperatur allmählich mit Sauerstoff um in eine Acetylverbindung übergehen. Das genaue Studium der letzteren Reaction wurde unterlassen, da Demole seine derartigen Versuche noch nicht abgeschlossen bat.

Lässt man in das trockne Bibromäthylen aus Acetylentetrabromid tropfenweise die berechnete Menge Brom fließen, so wird jeder Tropfen anfangs mit zischenendem Geräusch absorbiert, die Flüssigkeit erwärmt sich beträchtlich, es entsteht glatt ein Tetrabromäthan. Um die Identität dieses Tetrabromäthans mit den Acetylentetrabromid festzustellen, wurde auch der durch Addition von Brom an Bibromäthylen erhaltene Körper im luftverdünnten Raume destillirt; er ging bei etwa 41 mm Quecksilberdruck im Apparat bei 139—139.2° über und erstarrte gleichfalls nicht bei —24°. Die specifischen Gewichte der beiden Präparate wurden mit der Westphal'schen Wage bestimmt:

Acetylentetrabromid aus Acetylen spec. Gew. 2.9517 bei 17.5°.

Acetylentetrabromid aus Acetylenbibromid - 2.9469 - 17.5°.

Der zuletzt beschriebene Versuch zeigt, dass in dem bei 110° bis 111° siedenden Bibromäthylen das symmetrische, zweifachgebromte Aethylen, das Acetylenbibromid vorliegt. Zu dieser Anschaugung führen auch folgende, mit den Thatsachen übereinstimmende Betrachtungen. Vergleicht man die Siedepunkte von Aethylenbibromid und Aethylidenbibromid, so ergiebt sich:

Aethylenbibromid: $\text{CH}_2\text{Br} \cdots \text{CH}_2\text{Br}$, Siedep. 131° Diff.

Aethylidenbibromid: $\text{CH}_3 \cdots \text{CHBr}_2$, - 114° 17°.

Vorausgesetzt, dass zwischen dem symmetrischen und dem unsymmetrischen Bibromäthylen ein ähnliches Verhältniss stattfindet, darf man erwarten, dass der Siedepunkt des unsymmetrischen Bibromäthylen etwa bei 93—94° liegt.

Sym. Bibromäthylen: $\text{CHBr} \cdots \text{CHBr}$, Siedep. 110—111° Diff.

unsym. Bibromäthylen: $\text{CH}_2 \cdots \text{CBr}_2$, Siedep. 93—94° 17°.

Sehen wir uns nach Siedepunktsangaben über Dibromäthylen in der Literatur um, so wird für das Dibromäthyl aus Bromvinylbromid, $\text{CH}_2\text{Br} \cdots \text{CHBr}_2$, von Reboul¹⁾ der Siedepunkt 88°, von Tawildarow²⁾ 91° angegeben. Dieses Bibromid polymerisirt sich leicht, an ihm ist unter anderem von Demole³⁾ die so viel Aufsehen erregende Umwandlung durch directe Sauerstoffaddition in Bromacetyl-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 126, 270.

²⁾ ibid. 176, 22.

³⁾ Diese Berichte XI, 815, 1807.

bromid beobachtet worden. Von Demole wird der Siedepunkt dieses Dibromäthylens, das sich sehr leicht polymerisirt, einmal zu 87—92°¹⁾, ein anderes Mal zu 87—95°²⁾ angegeben. Der Mittelwerth aus der letzteren Beobachtung stimmt mit der obigen Berechnung noch besser als Reboul's Zahl, er kommt hinaus auf den von Tawildarow gegebenen Siedepunkt.

Hiernach unterliegt es wohl keinem Zweifel mehr, erstens, dass die beiden eben besprochenen Bibromäthylen von einander verschiedene Körper sind, zweitens, dass das Sabanejeff'sche Bibromäthylene, das symmetrische Acetylenbibromid und das von Demole zu den Sauerstoffadditionen verwandte Bibromäthylene der unsymmetrische Körper ist. Damit ist aber die Grundlage, auf der sich die Speculationen zur Erklärung der Sauerstoffaddition an das bei 87—95° siedende Bibromäthylene aufbauten, eine ganz andere geworden; denn Demole giebt diesem Körper, für den es meiner Meinung nach unzweifelhaft nachgewiesen wurde, dass er der unsymmetrische ist, die symmetrische Formel: BrHC::CHBr.

An dieser Stelle möchte ich darauf aufmerksam machen, dass es eine Eigenschaft nur der unsymmetrischen, hierhergehörigen Verbindungen zu sein scheint, Polymerisationsphänomene zu zeigen. Das umsymmetrische Bibromäthylene, CH₂—CBr₂, dargestellt aus Tribromäthan, CH₂Br—CHBr₂, ist durch Bromaddition von Lennox in das unsymmetrische Tetra-bromäthan, CH₂Br—CBr₃, übergeführt worden. Diese Substanz wird als eine bei 200° nicht ohne Zersetzung siedende Flüssigkeit beschrieben, die in einer Kältemischung zu einer weissen, krystallinischen Masse erstarrt. Ich bin überzeugt, das sich das unsymmetrische Tetra-bromäthan im luftverdünnten Raume unzersetzt destilliren lässt und man so in dem Siedepunkt dieser Substanz ein Kriterium finden kann, sowohl für ihre Reinheit, als für ihre Verschiedenheit von Acetylen-tetrabromid. Mit der Wiederholung der Versuche von Lennox bin ich zur Zeit noch beschäftigt, auch beabsichtige ich das Pentabromäthan aus Perbromäthylene und Bromwasserstoff einer- und aus Tri-bromäthylene mit Brom andererseits darzustellen.

Erbittet man Acetylentetrabromid mit Brom und Wasser 24 Stunden lang auf 180—185°, so bildet sich neben relativ wenig Perbromäthan, vorzugsweise Perbromäthylene; beide Körper lassen sich bei Befolgung der Angaben von Merz und Weith durch Destillation mit Wasserdampf leicht von einander trennen.

Bonn, 30. October 1879.

¹⁾ Diese Berichte XI, 316.

²⁾ Diese Berichte XI, 1308.