

schaften dieses Körpers zeigte. Wie oben erläutert worden ist, giebt das α -Dibromhydrin dagegen viel Destillat und wenig von der Monobromessigsäure.

Zum Schlusse will ich noch bemerken, dass reines, aus Epichlorhydrin dargestelltes α -Dichlorhydrin mit concentrirter Salpetersäure eine ganz ähnliche Zersetzung erleidet. Ich erhielt in diesem Falle ziemlich viel feste Monochloressigsäure (Siedepunkt 185—190°; Chlorgehalt 37.89; 38.00 pCt. statt berechnete 37.57 pCt.) und verhältnissmässig wenig von der Kaliumverbindung des Chlordinomethans, welche der Bromverbindung äusserlich ganz ähnlich war. Sie bildet grosse, gelbe Krystalle, die in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, in Alkohol leichter löslich sind, als das Bromdinitromethankalium.

Helsingfors, Laboratorium der Universität.

284. Ossian Aschan: Zur Geschichte der Umlagerungen in der Allylreihe.

(Eingegangen am 23. Juni.)

In einer früheren Mittheilung¹⁾ wurden unter Anderm einige Versuche erwähnt, welche die Synthese des Trimethylenalkohols durch die Einwirkung von metallischem Natrium auf α -Dibromhydrin bezeichneten, die indessen nicht zum erwünschten Resultate führten; statt des Trimethylenalkohols entstand der isomere Allylalkohol.

Aehnliches haben frühere Versuche mit dem α -Dichlorhydrin ergeben. Hübner und Müller²⁾ erhielten bei der Einwirkung von metallischem Natrium auf die ätherische Lösung des erwähnten Körpers Allylalkohol und Tornoë, der denselben Versuch sehr sorgfältig wiederholt hatte, konnte nur constatiren, dass Allylalkohol als hauptsächliches Reactionsproduct auftritt. Zu der Zeit, als die Untersuchungen von Hübner und Müller ausgeführt wurden, waren geschlossene Kerne mit weniger als sechs Kohlenstoffatomen noch nicht bekannt; die Entstehung des Allylalkohols wurde deshalb zu jener Zeit damit erklärt, dass ein dreiatomiger geschlossener Kern nicht existiren könnte, weshalb eine Umlagerung erfolgen müsste. Seit der Entdeckung des Trimethylens durch Freund und Gustavson, welche diesen Körper als ein beständiges und wohl charakterisiertes Individuum

¹⁾ Acta Soc. Scient. Fenn. 1888.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 159, 173.

erkannten, hat diese Erklärungsweise ihre Berechtigung eingebüsst; ein Trimethylenalkohol muss existiren können. Die Frage, warum eine Umlagerung zu Allylalkohol in den genannten Fällen erfolgt, repräsentirte deshalb ein interessantes Problem, dessen Erklärung einer eingehenden Untersuchung werth war.

In Betreff der vorliegenden Reaction, nämlich der Einwirkung von Natrium auf die symmetrischen Dihalogenhydrene, kommt man unschwer zu dem Schlusse, dass solche Zwischenprodukte entstehen müssen, welche die Bildung des Trimethylenalkohols verhindern, während die des Allylalkohols aus ihnen ganz natürlich erfolgt. Diese Wahrscheinlichkeit hat mich veranlasst, die Reaction näher zu verfolgen und die durch dieselbe erzeugten Producte eingehender zu studiren.

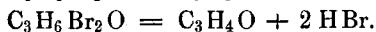
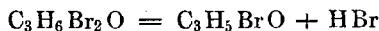
Zuerst wurde der Gang der Zersetzung, die das α -Dibromhydrin beim Erhitzen erleidet, näher untersucht. Die Reaction tritt oftmals ein, wenn man grössere Mengen dieser Substanz destillirt, und zwar nahe an dem Siedepunkt, bei $208-210^{\circ}$; eine gewaltige Gasentwicklung erfolgt jetzt, und weisse, Bromwasserstoff enthaltende Dämpfe gehen in die Vorlage über, wo sich eine stechend riechende Flüssigkeit, welche die Schleimhäute stark angreift, ansammelt. Die Temperatur sinkt zugleich bis auf $195-200^{\circ}$. Als nichts mehr überdestillirte und der Rückstand im Gefässe zähe geworden war, stellte das Destillat ein schweres, bräunlich gefärbtes Oel dar, dessen Gewicht etwa das halbe des angewandten Dibromhydrins ausmachte. Es wurde mit verdünnter Salzsäure tüchtig geschüttelt, wobei Bromwasserstoff und die scharf riechende Substanz aufgelöst wurden, und die ungelöste schwerere Schicht, welche die Hauptmenge ausmachte, mit geglühter Potasche getrocknet und destillirt. Durch dreimaliges Fractioniren wurde eine bei $138-140^{\circ}$ constant siedende Hauptfraction als farbloses, schweres Oel erhalten, welches einen angenehmen, an Aethylenbromid erinnernden Geruch hatte. Diese Verbindung erwärmt sich stark mit concentrirter Chlor- und Bromwasserstoffsäure und löst sich darin; die entstandenen Producte zeigten nach der Reinigung die Siedepunkte des α -Chlorbromhydrins bei 197° , resp. des α -Dibromhydrins bei $212-214^{\circ}$. Das Oel war somit Epibromhydrin, welches bei $138-140^{\circ}$ siedet. Analyse:

Ber. für C ₃ H ₅ BrO	Gefunden
Br 58.40	58.23 pCt.

Um die scharf riechende Substanz zu isoliren, wurde die Sodalösung, die zum Waschen des Reactionsproductes angewandt worden war, destillirt. Das Destillat enthielt unzweifelhaft Acrolein; die Lösung zeigte nämlich, außer dem empfindlichen Geruch und der unbehaglichen Wirkung auf die Schleimhäute, reducirende Eigen-

schaften, indem sie eine ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung reducire.

Das α -Dibromhydrin wird somit beim Erhitzen in Bromwasserstoff, Epibromhydrin und Acrolein zerlegt, unter welchen das Epibromhydrin in weitaus grösserer Menge entsteht. Die Reaction vollzieht sich demnach nach den Formeln:



Ferner verdienen hier einige Versuche einer Erwähnung, die ich von der Voraussetzung ausgehend angestellt habe, dass Trimethylenalkohol resp. dessen Essigsäureester leichter entstehen würde, wenn der Hydroxylwasserstoff des α -Dibromhydrins durch Acetyl ersetzt wäre.

Zu dem Ende wurden 27.5 g (2 At.) fein zerschnittenes Natrium mit absolutem¹⁾ Aether übergossen und 150 g (1 Mol.) reines α -Dibromhydrinacetat von dem Siedepunkt 227—228° zugegeben. Der Kolben, welcher die Flüssigkeit enthielt, war mit Rückflusskühler versehen und wurde noch von Aussen mit kaltem Wasser von der Temperatur 10° gekühlt. Die Reaction begann sogleich unter schwacher Gasentwicklung und war nach etwa 48 Stunden beendet. Um die Bildung hochsiedender Producte möglichst zu vermeiden, wurde der Zufluss des Kühlwassers so geregelt, dass sich der Aether niemals zum Kochen erwärmt, was sonst ohne Kühlung immer geschieht. Die Reactionsflüssigkeit wurde zur Lösung des Kochsalzes mit Wasser versetzt, die ätherische Schicht, welche eine zähflüssige braune Masse enthielt, abgeschieden und der Aether abdestillirt. Aus dem verhältnissmässig geringen Rückstande, etwa 30 g, wurden durch Fraktioniren zwei Hauptfractionen erhalten, die eine bei 97—100°, die andere bei 134—138° siedend. Jene erwies sich als eine Mischung von Allylalkohol und Allylacetat, diese wurde auf ihr Vermögen hin, sich mit concentrirten Halogenwasserstoffsäuren zu den entsprechenden Dihalogenhydrinen zu verbinden, als Epibromhydrin erkannt.

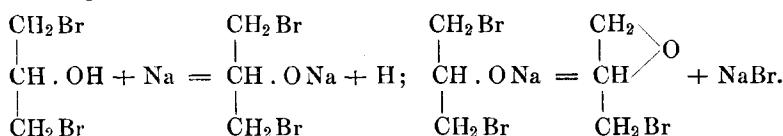
Die geringe Ausbeute an niedriger siedenden Producten und die weitaus grössere Menge undefinirbarer Verbindungen, die bei der Reaction entstehen, zeigen, dass diese trotz der niedrigen Temperatur ziemlich complicirt verläuft. Dass Wasser hierbei entsteht und dass α -Dibromhydrin freigemacht wird, scheint mir sehr wahrscheinlich, weil Epibromhydrin und Allylalkohol unter den fassbaren Producten der Reaction zu finden sind.

Dieser Befund, dass Epibromhydrin bei der beschriebenen Reaction entsteht, veranlasste mich zu untersuchen, ob sich nicht dieser

¹⁾ Der Aether war mit Calciumchlorid entwässert und dreimal über metallischem Natrium destillirt.

Körper auch unter den Producten der Umsetzung zwischen Natrium und dem freien α -Dibromhydrin, wobei Allylalkohol in grösserer Menge entstand, zu finden wäre. In der That gelang es mir, aus einer grösseren Quantität (100 g) des Dibromhydrins nach dem Ende der Reaction eine geringe Menge einer zwischen 130—140° siedenden bromhaltigen schweren Flüssigkeit mit dem angenehmen Geruch des Epibromhydrins zu erhalten, welche sich in concentrirter Chlor- und Bromwasserstoffsäure unter Erwärmung zu Verbindungen auflöste, die in viel Wasser löslich waren. Die spärliche Ausbeute erlaubte zwar nicht eine Reinigung durch wiederholte Destillation, weshalb sie nicht analysirt werden konnte, doch hatte ich das Epibromhydrin schon mehrmals unter Händen gehabt, weshalb mir seine Erkennung in diesem Falle keine Schwierigkeiten machte. Ich glaube mich nicht zu irren, wenn ich die erhaltene Verbindung für Epibromhydrin erkläre. Tornoë, der die Einwirkung von Natrium auf das α -Dichlorhydrin studirte, hat ausserdem einige Angaben mitgetheilt, welche andeuten, dass das entsprechende Epichlorhydrin bei dieser Reaction entsteht. Er sagt nämlich¹⁾, dass der Allylalkohol, den er bei seinen Versuchen erhielt, nicht chlorfrei war, und dass die anscheinend sehr flüchtige chlorhaltige Verbindung durch fractionirte Destillation nicht abzutrennen war, was aber beim Digeriren mit Kaliumhydrat gelang. Wenn man bedenkt, dass das Epichlorhydrin einen Siedepunkt hat, der den des Allylalkohols nur um einige Grad übersteigt, so kann in Frage gestellt werden, ob nicht diese chlorhaltige Verbindung Epichlorhydrin gewesen sei. Dass der von mir erhaltene Allylalkohol von einer ähnlichen Verunreinigung frei war, würde aus dem um 30—40° höheren Siedepunkte des Epibromhydrins erklärliech sein.

Aus dem Obigen erhellt, dass das Epibromhydrin häufig unter den Zersetzungsp producten des α -Dibromhydrins zu finden ist. Dass seine Entstehung aus dieser Verbindung bei der Einwirkung von Natrium, auch in Abwesenheit von Wasser, nicht schwer zu erklären ist, geht aus folgenden Formeln hervor:



Es sei noch erwähnt, dass Tornoë²⁾ bei der Einwirkung von Natrium amalgam auf α -Dichlorhydrin, ausser einer geringen Ausbeute an Allylalkohol, eine grössere Menge Epichlorhydrin erhalten hat. Nach dieser Analogie dürfte aus dem Dibromhydrin Epibromhydrin

¹⁾ Diese Berichte XXI, 1286.

²⁾ Diese Berichte XXI, 1290.

entstehen. Hieraus wird auch ersichtlich, wie leicht die Abspaltung von Halogenwasserstoff unter Oxydbildung aus dem Moleküle der symmetrischen Dihalogenglydrine erfolgt.

Aus dem Vorigen geht nun mit grosser Wahrscheinlichkeit hervor, dass das Epibromhydrin das erste Product der Einwirkung von Natrium auf das α -Dibromhydrin ist. Dass der Trimethylenalkohol nicht mehr entstehen kann, nachdem jene Verbindung einmal gebildet worden ist, sieht man ohne Weiteres ein.

Meine zweite Aufgabe war demnach das zweite Moment der Reaction, nämlich die Bildung des Allylalkohols aus dem intermediär entstandenen Epibromhydrin aufzuklären. Ich will an dieser Stelle die Bemerkung vorausschicken, dass, obwohl sich die zu gebende Erklärung viel auf dem Gebiete der Wahrscheinlichkeiten bewegen wird, sie gleichwohl meiner Ansicht nach die einzige mit unseren Kenntnissen vereinbare ist.

Bevor ich hierzu übergehe, will ich an einige Reactionen erinnern, welche ihrerseits zur Entscheidung dieser Frage beitragen werden. Zincke hat bekanntlich die wohl gegründete Behauptung ausgesprochen¹⁾, dass überhaupt alle zweiwerthigen Alkohole, welche die beiden Hydroxyle an benachbarten Kohlenstoffatomen enthalten, die sogen. Pinakone, bei einer durch verschiedene Reagentien hervorgerufenen Wasserabspaltung, zuerst ohne Umlagerung Oxyde (Anhydride oder Aether) geben sollen, die bei weiterer Einwirkung in Aldehyde oder Ketone übergehen, von denen die Aldehyde vorzugsweise auftreten. Durch diesen Satz wird zum Beispiel die Entstehung von Aldehyd aus Aethylenglycol²⁾, die Bildung von Brenztraubensäure aus Weinsäure³⁾ und Glycerinsäure⁴⁾ u. s. w. erklärt. In der citirten Abhandlung erwähnt Zincke auch die Bildung des Acroleins aus Glycerin als der genannten allgemeinen Reaction angehörig.

Auch andere Beispiele für eine ähnliche Umlagerung sind bekannt. Schon längst weiss man ja, dass immer Acetaldehyd in den Fällen entsteht, wobei man die Bildung des Vinylalkohols erwarten könnte; in ähnlicher Weise ist die Entstehung von Aceton statt eines ungesättigten tertären Alkohols beobachtet worden.

Erlenmeyer hat bekanntlich die Ansicht ausgesprochen⁵⁾, dass diese und ähnliche Reactionen, von denen noch viele weitere Beispiele angeführt werden könnten, auf einem allgemeinen Prinzip beruhen.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 192, 61.

²⁾ Würtz, Ann. Chem. Pharm. 108, 86.

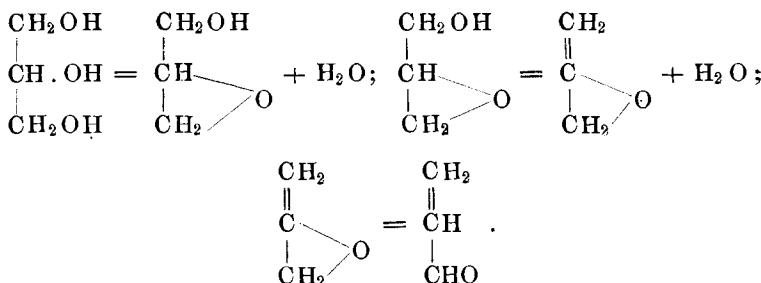
³⁾ Erlenmeyer, diese Berichte XIV, 321.

⁴⁾ Menschutkin, diese Berichte XI, 679.

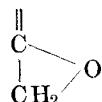
⁵⁾ Diese Berichte XIII, 309 und XIV, 321.

Nach ihm sind einige Atomcombinationen, welche ungesättigt sind und zugleich Hydroxyl enthalten, ziemlich unbeständig und gehen leicht durch die Wärme oder durch chemische Einwirkung in andere Gleichgewichtslagen über; hierbei entstehen Aldehyde oder Ketone. Das Gleichgewicht der Atome ist in jenem Falle als labil, in diesem als stabil zu betrachten.

Wollte man auf die genannten, von Zincke und Erlenmeyer hervorgehobenen Thatsachen gestützt, die Entstehung von Acrolein aus Glycerin erklären, was uns beiläufig am meisten interessirt, so kann sie durch folgende Reactionsformeln anschaulich gemacht werden:



Hiernach sollte die Acroleinbildung auf der intermediären Bildung eines ungesättigten Oxydes, das sich im Entstehungsmomente umlagert, beruhen. Hier sei bemerkt, dass v. Baeyer früher¹⁾ eine andere diesbezügliche Theorie aufgestellt hat, wobei er eine Wanderung der Hydroxyle durch gleichzeitige Abspaltung und Anlagerung von Wasser annimmt. Indessen scheint es mir unwahrscheinlich, dass sich Wasser bei einer bis auf 200—300° zu schätzenden Temperatur und in Gegenwart von wasserentziehenden Substanzen anlagern könnte. Nach dem Obigen ist andererseits die Annahme, dass die in dem genannten ungesättigten Oxyde vorkommende Gruppe

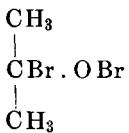


ein neues Beispiel für solche unbeständige Atomcombinationen darstellt, zulässig und wird sogar nothwendig, wenn man die Reactionen zu erklären versucht, wodurch Acrolein, wie früher gesagt wurde, aus α -Dibromhydrin und auch aus dem von Linnemann²⁾ entdeckten

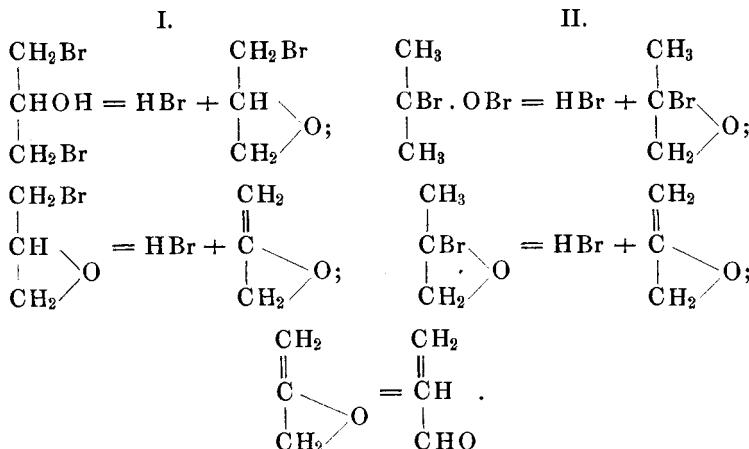
¹⁾ Diese Berichte III, 70.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 125, 307.

Bromadditionsprodukte des Acetons, dem sog. Acetondibromid, entsteht. Diesem Körper kommt wohl die Formel



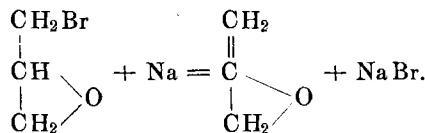
zu, welche einzig die Addition des einwertigen Broms zu dem Aceton erklärt; aus ihm entsteht nun beim Erhitzen unter Anderem auch Acrolein. In diesen beiden Fällen kann die Acroleinbildung kaum anders geschehen, als in folgender Weise:



Das ungesättigte Oxyd, welches das Endproduct der Wasserabspaltung aus Glycerin und, nach obigen Formeln, der Bromwasserstoffabspaltung aus α -Dibromhydrin und aus Acetondibromid darstellt, wäre also als die labile Modification des Acroleins zu betrachten, wenn man diesem Körper die gewöhnlich angenommene Aldehydformel beilegt. Die Möglichkeit ist indessen nicht ausgeschlossen, dass das Acrolein wirklich oxydartig constituiert wäre, weil ein Körper dieser obenstehenden Structur, ähnlich dem Epiphydrinalkohol und dessen Essigsäureester, schon bei gewöhnlicher Temperatur Silberlösung reduciren und gleich anderen Oxyden sich mit Natriumbisulfit und Cyanwasserstoff verbinden muss, Reactionen, die das Acrolein als Aldehyd charakterisiren. Hier sei noch bemerkt, dass dem Acrolein auch früher eine oxydartige Structur beigelegt worden ist, nämlich von Wislicenus¹⁾. Diese Frage mag jedoch hier nicht weiter berührt werden. Nach dieser etwas langwierigen Abweichung will

¹⁾ Diese Berichte IV, 523.

ich zu meinem eigentlichen Thema zurückkehren. Wie früher gezeigt wurde, kann man mit grosser Wahrscheinlichkeit annehmen, dass Epibromhydrin das erste Product der Einwirkung sei. Das zweite Natriumatom wirkt jetzt auf Epibromhydrin unter Abspaltung von Bromwasserstoff ein:



Eine Reaction dieser Art gehört freilich zu den ungewöhnlichen. Trotz fleissigen Suchens habe ich kein Beispiel dafür finden können, dass metallisches Natrium Bromwasserstoff abspaltet, indessen ist es nicht undenkbar, dass sich das freie Metall unter gewissen Umständen seinem Hydrat ähnlich verhält und Halogenwasserstoff wegnimmt. Uebrigens kann man diese Annahme auch entbehren, wenn man in Betracht zieht, dass Spuren von Wasser immer in der Reactionsflüssigkeit zu finden sind; einerseits sind die letzten geringen Spuren des in Aether vorkommenden Wassers¹⁾ schwer zu entfernen, andererseits ist eine Bildung von Wasser durch die Nebenreactionen nicht ausgeschlossen. Wenn also Wasser Theil an der Reaction nimmt, so wird Natriumhydrat gebildet, welches Halogenwasserstoff abspaltet; hierbei wird Wasser immer zurückgebildet, weshalb eine geringe Menge hinreichend ist, um grosse Quantitäten von Epibromhydrin zu zersetzen.

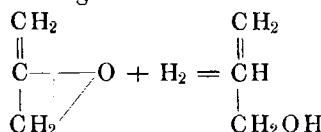
Ich will hierzu noch bemerken, dass Tornoë²⁾ bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf in wasserhaltigem Aether aufgelöstes Epichlorhydrin Allylalkohol erhalten hat. Diese Reaction wäre schwer verständlich, wenn man nicht Acrolein, resp. dessen labile Modification, als intermediäres Product annimmt. Ferner entsteht nach meiner Erfahrung immer Acrolein, wenn überschüssiges Natriumhydrat auf Epichlorhydrin, bei der Darstellung desselben aus α -Dichlorhydrin, einwirkt.

Nachdem sich die oxydartige labile Modification des Acroleins in die stabile umgewandelt hat und Acrolein somit entstanden ist, so wirken die zwei Wasserstoffatome, welche bei den beiden früheren Phasen der Reaction zwischen Natrium und α -Dibromhydrin übrig geblieben sind, darauf ein, unter Bildung von Allylalkohol. Hierbei kann man sich auch denken, dass die oxydartige Modification, ohne

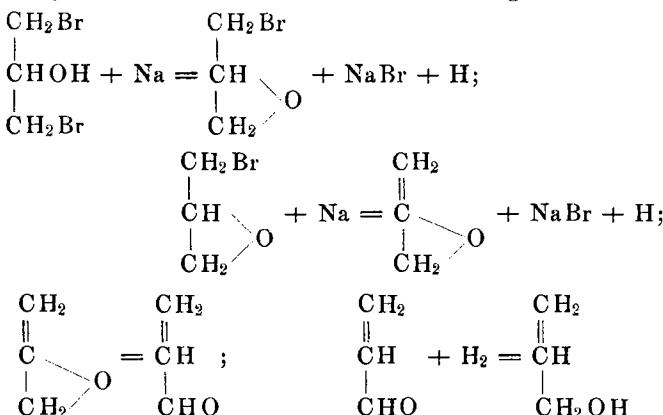
¹⁾ Ich habe mehrmals gefunden, dass Aether, welcher nach mehrätigem Stehen mit Chlorecalcium dreimal über Natrium rectificirt worden ist, noch immer mit frisch zerschnittenem Natrium Wasserstoff entwickelt.

²⁾ Diese Berichte XXI, 1290.

vorhergegangene Umlagerung, durch den nascirenden Wasserstoff direct in Allylalkohol übergeführt werden könnte:



Um die Uebersicht zu erleichtern, mögen zum Schlusse die Reactionen, wodurch der Verlauf der Einwirkung von Natrium auf α -Dibromhydrin veranschaulicht wird, nochmals angeführt werden:



Schliesslich will ich bemerken, dass ich mir nicht diese Reactionen als scharf von einander getrennt, sondern neben einander und gleichzeitig verlaufend denke.

Helsingfors. Laboratorium der Universität.

285. M. Schöppff: *o*-Nitrodiphenylamin und einige Derivate.

[Mittheilung aus dem technologischen Institut der Universität.]
(Eingegangen am 24. Juni.)

Vor einiger Zeit¹⁾ habe ich mitgetheilt, dass bei der Einwirkung von *o*-Chlornitrobenzol auf Anilin allerdings in nur geringer Menge *o*-Nitrodiphenylamin entsteht. Da ich diesen Körper in etwas grösserer Menge brauchte, namentlich das durch Reduction daraus entstehende *o*-Amidodiphenylamin, suchte ich die Ausbeute durch geringe Ab-

¹⁾ Diese Berichte XXII, 903.