

Orthoderivaten das Halogen oder die Nitrogruppe mit der grössten Leichtigkeit abgespalten wird, zeigt das Metabrom- und Parabrombenzophenonoxim beim Erhitzen mit Alkalien ganz jene Unangreifbarkeit, welche den aromatischen Halogenverbindungen im Allgemeinen eigen ist. Es gelingt nicht, durch Alkalien Halogen aus denselben abzuspalten.

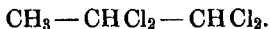
Heidelberg, Universitätslaboratorium.

242. A. D. Herzfelder: Ueber Substitution in der aliphatischen Reihe.

(Eingegangen am 18. Mai.)

Durch das eingehende Studium von 15 Substitutionsvorgängen hatte Victor Meyer in Gemeinschaft mit Kronstein, Franz Müller und Petrenko-Kritschenko nachgewiesen, dass die Bromirung aliphatischer Bromide und die Chlorirung der entsprechenden Chloride bei glattem Verlaufe der Reaction stets so vor sich geht, dass ein Halogenid entsteht, welches die Halogenatome an benachbarten Kohlenstoffatomen enthält. Um diese Regelmässigkeit noch weiter zu prüfen, habe ich auf Veranlassung von Hrn. Prof. V. Meyer weitere Bromirungen und Chlorirungen vorgenommen und hierbei in ganz unerwarteter Weise eine Reaction beobachtet, welche einen von den bisher beobachteten Fällen durchaus abweichenden Verlauf nimmt.

Wie früher gezeigt, entsteht aus Propylenbromid beim Bromiren Tribromhydrin. Da alle Chlorirungen bei den bisherigen Versuchen den Bromirungen vollkommen analog verlaufen waren, so zweifelte ich nicht, dass aus Propylenchlorid Trichlorhydrin entstehen werde. Das ist aber nicht der Fall. Bei Anstellung der Chlorirung unter sehr verschiedenartigen Bedingungen erhielt ich regelmässig ein Chlorid, welches nicht wie Trichlorhydrin bei 158°, sondern vielmehr bei 132° siedet. Die Constitution desselben bestimmte ich mit grosser Wahrscheinlichkeit zu



Diese Beobachtung bildet den ersten und bisher einzigen Fall einer Abweichung von der oben erwähnten Regel. Sie bietet deshalb ein besonderes Interesse, weil sich in diesem einen Falle ein gänzlich verschiedenes Verhalten von Chlor und Brom bei der Substitution zeigt.

Durch Einwirkung von Eisen und Brom auf Chloräthyl erhielten V. Meyer und Petrenko-Kritschenko Bromäthyl und Aethylen-

bromid. Um zu prüfen, ob diese Reaction eine allgemeine sei, habe ich sie in 6 analogen Fällen durchgeführt, nämlich mit den Chloriden Propylchlorid, Isopropylchlorid, *N*-Butylchlorid, *i*-Butylchlorid, Tert.-Butylchlorid, *i*-Amylchlorid. In allen Fällen habe ich ein analoges Verhalten beobachtet.

Im Folgenden gebe ich die experimentellen Details meiner Beobachtungen.

I. Chlorirung des Propylenchlorids.

10 g Propylenchlorid, welches nach V. Meyer und Fr. Müller aus Propylchlorid und Antimonpentachlorid dargestellt war, wurden mit der molecularen Menge Antimonpentachlorid versetzt. Die Reaction geht nur langsam, aber von selbst, ohne dass man erwärmen müsste, vor sich, steigert sich aber dann so plötzlich, dass mit Wasser gekühlt werden muss, um ein Hinausspritzen der Substanz durch den Kühler zu verhindern.

Das erhaltene Oel wurde mit Eis zersetzt, mit Wasserdampf destillirt und getrocknet. — Mit grösseren Mengen — 50 g — wiederholt, verläuft die Reaction äusserst gleichmässig. Der Siedepunkt des erhaltenen Products lag bei 132°.

Das Moleculargewicht, durch die Dampfdichte (nach V. Meyer's Methode) bestimmt, ergab sich zu 146.25.

Für ein Trichlorpropan berechnet sich 147.37.

Analyse: Ber. Procente: Cl 72.22, H 3.39, C 24.41.

Gef. » » 72.74, » 3.98, » 24.12.

Um zu sehen, ob Propylchlorid sich anders verhalte als Propylenchlorid wurde das Propylchlorid direct mit 2 Mol. Antimonpentachlorid behandelt. Es entstand fast quantitativ wieder der Körper vom Siedepunkt 132°.

Es wurden nun Versuche zur Chlorirung mit flüssigem Chlor und Eisen angestellt, um den bei der Darstellung von Tribromhydrin aus Propylenbromid nach Kronstein (diese Berichte 24, 4245) angewandten Versuchsbedingungen möglichst nahe zu kommen.

Das flüssige Chlor (aus der Chem. Fabrik Rheinau in Bomben von 5 kg Inhalt bezogen), lässt sich bei Kühlung mit fester Kohlensäure und Aether ganz gut in Röhren einschmelzen.

Das auf diese Weise erhaltene Oel gab beim Fractioniren, ausser einem geringen Theil unveränderten Propylenchlorides, wiederum das Oel vom Siedepunkt 132°. Nur einige Tropfen gingen höher — bis 150° — über.

Es wurde also stets ein bei 132° siedendes Trichlorpropan erhalten.

Unter den verschiedenen Angaben über die Siedepunkte der — sämmtlich beschriebenen — Trichlorpropane findet sich aber der obige nicht.

Um den Körper mit dem Trichlorhydrin zu vergleichen, stellte ich mir dieses — in sehr bequemer Weise — aus Allylchlorid durch Einleiten von Chlor her. Ich fand den Siedepunkt zu $154\text{--}156^\circ$ (uncorrigirt). Nach Carius (Ann. d. Chem. 124, 223) hat das Trichlorhydrin den Siedepunkt 158° . Der obige Körper ist also kein Trichlorhydrin.

Um meine Substanz auch mit dem Chloride, $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CH}_3$ vergleichen zu können, habe ich auch die Chlorirung des

Acetonchlorides

ausgeführt.

Das Acetonchlorid, welches nach Friedel und Ladenburg (Ann. d. Chem. 142, 315) aus Aceton und Phosphorpentachlorid dargestellt wurde, wird so stets nur mit geringer Ausbeute erhalten. Zu je 200 g Phosphorpentachlorid, welche durch Eis gekühlt waren, wurden während 5 Stunden je 50 g Aceton zutropfen gelassen. Es dauert dann noch längere Zeit, bis alles Phosphorpentachlorid verschwunden ist. Nun wird auf dem Wasserbade abdestillirt, wobei neben grösseren Mengen leichter flüchtiger Substanz das Acetonchlorid übergeht. Die Hauptmenge desselben bleibt im Phosphoroxychlorid gelöst und scheidet sich, nach dem Zersetzen desselben mit wenig Wasser, als Oel ab. Das so erhaltene Acetonchlorid siedet bei 70° .

20 g Acetonchlorid wurden mit 60 g Schwefelkohlenstoff gemischt und 60 g Antimonpentachlorid zugesetzt. Die Reaction verläuft bei Wasserkühlung lebhaft aber regelmässig und giebt nach dem Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs aus dem Wasserbade den constant bei 121° (uncorrigirt) siedenden Körper von der Constitution:



Da auch dieses sich von meinem, bei 132° siedenden Oele völlig verschieden erweist, so ergibt sich für dieses mit Wahrscheinlichkeit die Structur:



Die älteren Ausgaben (1871) nach welchen dieser Körper bei »ca. 140° « sieden soll, sind demnach zu berichtigen. —

II. Ueberführung der Monochloride in Dibromide nach V. Meyer und Petrenko-Kritschenko.

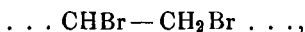
Bei all den folgenden Bromirungen wurde gleichmässig verfahren. Es wurden stets nur geringe Mengen und in molecularen Verhältnissen in eine Röhre gebracht.

Der Eisendraht (vergl. V. Meyer, Franz Müller und Kronstein) wurde in Spiralform angewandt. Alle Röhren wurden im Wasserbade so lange erhitzt, bis in denselben kein Bromdampf mehr zu bemerken war. Das aus den verschiedenen Röhren ge-

wonnene Oel wurde zusammen verarbeitet, erst mit Wasserdampf destillirt, dann mit ganz verdünnter Natronlauge wiederholt gewaschen, im Scheidetrichter getrennt und mit Chlorcalcium getrocknet. Zuletzt wurde das Oel so lange der fractionirten Destillation unterworfen, bis der Siedepunkt constant blieb.

Das bei den Brombestimmungen erhaltene Bromsilber wurde im Wasserstoffstrom ausgeglüht, um zu untersuchen, ob es nicht etwa Chlorsilber enthalte, ob also alles Chlor durch Brom substituirt sei.

Bei sämmtlichen Versuchen erhielt ich, analog den Beobachtungen von V. Meyer und Petrenko-Kritschenko, Bibromide der Formel



nur aus dem Isoamylchlorid konnte blos ein Monobromid erhalten werden.

Propylchlorid gab nach 4stündigem Erhitzen ein Product, dessen Hauptmasse bei 138—141° siedete. Es war also hauptsächlich Propylenbromid entstanden.

Analyse: Ber. Procente: Brom 79.03.

Gef. » » 77.09.

Isopropylchlorid (Siedep. 36—37°) gab nach 8stündigem Erhitzen mit Brom und Eisen ein constant 138—141° siedendes Oel und eine Nebenfraction 190—200°.

Das Product ist also hauptsächlich Propylenbromid.

Analyse: Ber. Procente: Brom 79.03.

Gef. » » 77.01.

Beim normalen Butylchlorid erfordert die Reaction 4 Stunden. Mehr als die Hälfte des erhaltenen Oeles siedet zwischen 160—170°. Ein kleiner Theil zeigte den Siedepunkt 200°.

Der Siedepunkt des erwarteten *n*-Butylenbromides, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$, liegt nach Wurtz bei 156°.

Analyse: Ber. Procente: Br 74.06.

Gef. » » 74.03.

Im Wasserstoffstrome ausgeglüht, ergab das Bromsilber einen Gehalt von Silber:

Analyse: Ber. Procente: Ag 57.4.

Gef. « » 57.2.

Isobutylchlorid gab nach 6stündigem Erhitzen ein Oel, von welchem nach oft wiederholter Destillation ungefähr ein Drittheil bei 148° siedete. Dieser Theil ist Isobutylenbromid, $(\text{CH}_3)_2\text{CBr}$. (Sdp. 148°). Nebenfractionen wurden erhalten bei 200° und bei 205—215°.

Analyse: Ber. Procente: Br. 74.06.

Gef. « » 75.0

Das Bromsilber enthielt:

Analyse: Ber. Procente: Ag 57.40,

Gef. » » 57.47.

Das tertiäre Butylchlorid gab nach 3 Stunden ein Oel, welches im weitaus grössten Theil den Siedepunkt 145—150° zeigte.

Die Vor- und Nachfractionen bestanden nur aus wenigen Tropfen. Das erwartete Isobutylenbromid $(\text{CH}_3)_2\text{CBr} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ hat den Siedepunkt 148°.

Analyse: Ber. Procente: Br 74.06.

Gef. » 74.11.

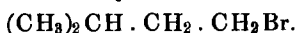
Das Bromsilber enthielt:

Analyse: Ber. Procente: Ag 57.4.

Gef. » 57.8.

Isoamylchlorid (Sdp. 99—100°) wurde $3\frac{1}{2}$ Stunden erhitzt. Das gereinigte Oel siedet zu ungefähr $\frac{1}{3}$ bei 120°. Von da stieg das Thermometer regelmässig, es gingen aber nur Zersetzungsproducte über.

Der Siedepunkt 120° entspricht dem Isoamylmonobromide



Analyse: Ber. Procente: Br 52.96.

Gef. » 53.10.

Im Wasserstoffstrome reducirt ergab das Bromsilber:

Analyse: Ber. Procente; Ag 57.4.

Gef. » 57.77.

Ein Dibromid wurde in diesem Falle nicht erhalten.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

243. Frank H. Thorp: Ueber das Verhalten der *o*-Benzoylbenzoësäure gegen Hydroxylamin.

(Eingegangen am 18. Mai.)

Im Laufe einer Untersuchung über die Oxime ortho-substituierter Benzophenone, mit welcher ich auf Veranlassung von Hrn. Professor V. Meyer seit längerer Zeit beschäftigt bin, habe ich auch die *o*-Benzoylbenzoësäure auf ihr Verhalten gegen Hydroxylamin geprüft und dabei ein unerwartetes Resultat erhalten.

Beim Erhitzen von *o*-Benzoylbenzoësäure mit 3 Mol. salzsaurem Hydroxylamin und etwas absolutem Alkohol im zugeschmolzenen Rohr auf 130° während 8 Stunden wurde ein Körper erhalten, welcher nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig bei 191—193° schmolz. Nach dem Sublimiren und nochmaligen Umkrystallisiren aus Eisessig bildet er schöne, lange Nadeln vom Schmelzpunkt 202—203°.

Dieser Körper ist unlöslich in Alkalien und Wasser und lieferte beim Erhitzen während 6 Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 130° mit concentrirter Salzsäure *o*-Phtalsäure und salzsaures Anilin.