

Durch Verseifen des Acetylproduktes mit alkoholischer Kalilauge wird das Tribromanilin in glänzenden, weißen Schuppen erhalten, die bei 85–86° schmelzen.

Es liegt demnach das 2.4.5-Tribrom-anilin vor; dem Tribrom-isatin kommt demnach die Formel



zu, womit auch die Konstitution der durch direktes Bromieren erhältlichen Penta- und Hexabromindigotine aufgeklärt ist.

Zum Schluß ist es mir eine angenehme Pflicht, der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel für die mir zur Verfügung gestellten Präparate und die Mitteilung ihrer Versuchsergebnisse meinen besten Dank auszusprechen.

Paris, Laboratorium der Ecole de Chimie et Physique.

#### 147. Joseph Zeltner und B. Tarassoff:

##### Ein Beitrag zur Darstellung von Äthern.

(Eingegangen am 22. März 1910.)

Metallorganische Verbindungen sind zuerst von Lieben<sup>1)</sup> zur Darstellung einfacher Äther verwandt worden. Aus dem Dichloräther,  $C_2H_5Cl_2$ ,  $OC_2H_5$ , und Zinkdiäthyl synthetisierte er einen Monochloräther und den Äther  $C_2H_5(C_2H_5)_2.O.C_2H_5$ .

Henry<sup>2)</sup> verwandte zu dieser Reaktion den Monochlordimethyläther,  $CH_3O.CH_2Cl$ , Kessel<sup>3)</sup> den Dichlordiäthyläther.

Hamonet<sup>4)</sup> ersetzte in der Reaktion von Henry die zinkorganischen Verbindungen durch das Grignardsche Reagens. Aus Monochlordimethyläther und magnesiumorganischen Verbindungen entstehen Äther der allgemeinen Formel  $R.O.CH_2.R'$ .

Houben und Führer<sup>5)</sup> verfahren analog wie Lieben und gelangten zu den Haloidhydrinen.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **141**, 136 [1867]; auch Lieben und Bauer, Ann. d. Chem. **123**, 130 [1862].

<sup>2)</sup> Compt. rend. **113**, 368 [1891]. <sup>3)</sup> Ann. d. Chem. **175**, 44 [1875].

<sup>4)</sup> Compt. rend. **138**, 813 [1904]; Bull. soc. chim. [4] **3**, 254 [1904]; vergl. Reychler, Bull. soc. chim. [4] **1**, 1198; Chem. Zentralbl. **1908**, **1**, 2015.

<sup>5)</sup> Diese Berichte **40**, 4991 [1907].

Wir haben die Einwirkung des *symm.* Dihalogen-dimethyläthers auf magnesiumorganische Verbindungen untersucht. In diesem Falle treten beide Halogenatome des Dihalogenäthers in Reaktion, und es entstehen die entsprechenden Äther von der allgemeinen Formel  $R \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot R'$ . Die Reaktion findet Anwendung zur Darstellung fetter, aromatischer und gemischter Äther. Naphthylmagnesiumbromid führt zu einem entsprechenden Äther. Zur Ausführung der Reaktion verfährt man folgendermaßen:

Magnesium-Band (1 Atomgew. Mg) wird in der Halogenverbindung (1 Mol.-Gew.) aufgelöst unter Anwendung des üblichen Quantums absoluten Äthers. Darauf fügt man den Halogenäther ( $\frac{1}{2}$  Mol.) tropfenweise hinzu. Es findet eine energische Reaktion statt, und unter Abscheidung von  $MgCl_2$  bzw.  $MgBr_2$  entsteht der neue Äther. Nach Zugabe von Wasser (wobei Spuren von Magnesiumhydroxyd zu entstehen pflegen) äthert man aus, verarbeitet in der üblichen Weise und destilliert den ätherischen Rückstand, event. unter vermindertem Druck. Bei hochmolekularem Äther ist es bisweilen gut, mit Wasserdampf zu destillieren, wobei der Äther im Kolben zurückbleibt. Den Dichlordimethyläther erhält man sehr leicht nach der Methode von Descudé<sup>1)</sup>; den entsprechenden Dibromäther erhielten wir nach der Methode von Tschitschenko<sup>2)</sup> durch Einwirkung von trockenem, gasförmigen Bromwasserstoff auf Trioxymethylen in einer Ausbeute von 90% der Theorie.

Diisoamyläther,  $(C_5H_{11})_2O$ , wurde von Friedel<sup>3)</sup>, Norton und Prescott<sup>4)</sup>, Perkin<sup>5)</sup>, Wurtz<sup>6)</sup>, Genvresse<sup>7)</sup>, Drude<sup>8)</sup>, van Hove<sup>9)</sup> dargestellt und untersucht.

Zur klaren Lösung von 27.4 g Brom-isobutan und 4.9 g Magnesiumband in ca. 300 cem Äther tröpfelt man im Verlauf von ca. 2 Stunden 20.4 g Dibrom-dimethyläther. Nach Beendigung der Reaktion kocht man 1 Stunde am Rückflußkühler und gießt auf Eis. Ausbeute an Rohprodukt ca. 80%. Jedoch ist der Äther stark durch Halogen verunreinigt; nach mehrmaligem Fraktionieren erhält man 25% der Theorie an reinem Äther. Sdp. 171–172°.

I. 0.1356 g Sbst.: 0.3752 g  $CO_2$ , 0.1676 g  $H_2O$ . — II. 0.1860 g Sbst.: 0.5157 g  $CO_2$ , 0.2311 g  $H_2O$ .

$C_{10}H_{22}O$ . Ber. C 75.95, H 13.92.  
Gef. » 75.46, 75.61, » 13.73, 13.81.

<sup>1)</sup> Chem. Zentralbl. **1906**, II, 226.

<sup>2)</sup> Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. **19**, I, 473 [1887].

<sup>3)</sup> Bull. soc. chim. [2] **13**, 2. <sup>4)</sup> Ann. d. Chem. **6**, 244.

<sup>5)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2] **31**, 513 [1885].

<sup>6)</sup> Jahresber. **1856**, 564.

<sup>7)</sup> Bull. soc. chim. [3] **11**, 890 [1894].

<sup>8)</sup> Ztschr. f. phys. Chem. **23**, 308 [1897]. <sup>9)</sup> Chem. Zentralbl. **1907**, I, 234.

Dibenzyläther,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . Erhalten von Canizzaro<sup>1)</sup>, Limpricht<sup>2)</sup>, Lowe<sup>3)</sup>, Meisenheimer<sup>4)</sup> Sdp. 295°.

I Mol. Brombenzol, 1 Atom Magnesiumband, doppeltes Volum trockner Äther.  $\frac{1}{2}$  Mol. des Dihalogenäthers. Ausbeute an Rohäther ca. 90%. Nach mehrmaligem Fraktionieren unter vermindertem Druck Sdp<sub>23</sub>. 182–183°. Ausbeute 56%.

I. 0.2578 g Sbst.: 0.8030 g CO<sub>2</sub>, 0.1631 g H<sub>2</sub>O. — II. 0.0939 g Sbst.: 0.2922 g CO<sub>2</sub>, 0.0614 g H<sub>2</sub>O.

$C_{14}H_{14}O$ . Ber. C 84.84, H 7.07.  
Gef. » 84.95, 84.86, » 7.03, 7.26.

*symm.* Dibenzyl-dimethyläther,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . Noch nicht dargestellt. 50.4 g Benzylchlorid, 9.6 g Magnesium, 500 ccm Äther, 40.8 g Dichlordimethyläther. Ausbeute an Rohäther ca. 80%. Nach mehrmaligem Fraktionieren unter vermindertem Druck Sdp<sub>20</sub>. 194–195°. Ausbeute an reinem Produkt 40–44%.

0.1784 g Sbst.: 0.5540 g CO<sub>2</sub>, 0.1301 g H<sub>2</sub>O. — 0.1596 g Sbst.: 0.4952 g CO<sub>2</sub>, 0.1150 g H<sub>2</sub>O.

$C_{16}H_{18}O$ . Ber. C 84.95, H 7.96.  
Gef. » 84.69, 84.62, » 8.10, 8.01.

Propyl-benzyl-äther,  $C_3H_7 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . In einem Gemisch von 31 g Brombenzol, 21.8 g Äthylbromid und 250 ccm absolutem Äther löst man 9.6 g Magnesium, fügt zur klaren Lösung 22.8 g Dichloräther und erwärmt 2 Stunden auf dem Wasserbad. Nach üblicher Verarbeitung treibt man den Ätherückstand mit Wasserdampf über. In der Vorlage sammelt sich ein farbloses Öl von angenehmem Geruch; nach mehrmaligem Fraktionieren sott es konstant bei 203.5–204.5° (korr.) bei 752 mm. Ausbeute 45–50%.

0.1088 g Sbst.: 0.3206 g CO<sub>2</sub>, 0.0938 g H<sub>2</sub>O. — 0.1178 g Sbst.: 0.3464 g CO<sub>2</sub>, 0.0984 g H<sub>2</sub>O.

$C_{10}H_{14}O$ . Ber. C 80.00, H 9.33.  
Gef. » 80.35, 80.19, » 9.56, 9.28.

Bei dieser Reaktion entsteht auch Dibenzyl-äther, welcher größtenteils im Kolben zurückbleibt, und Dipropyläther.

Dinaphthyl-dimethyläther,  $C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_{10}H_7$ . Diese Verbindung entsteht bei der Einwirkung von Dichlordimethyläther auf Naphthyl-magnesiumbromid. Krystalle aus Benzol, Schmp. 117°.

0.1130 g Sbst.: 0.3652 g CO<sub>2</sub>, 0.0620 g H<sub>2</sub>O. — 0.1992 g Sbst.: 0.6450 g CO<sub>2</sub>, 0.1098 g H<sub>2</sub>O.

$C_{22}H_{18}O$ . Ber. C 88.59, H 6.04.  
Gef. » 88.20, 88.35, » 6.10, 6.12.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **92**, 113 [1854]. <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. **139**, 313 [1866].

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. **241**, 374 [1887]. <sup>4)</sup> Diese Berichte **41**, 1421 [1908].

Ausbeute ca. 35—40% der Theorie. Als Nebenprodukt entsteht ein flüssiger Körper. In einem Falle bemerkten wir die Bildung eines mikrokristallinischen Pulvers, unlöslich in den üblichen Solvenzien, leicht löslich in Benzol, aus welchem es durch Ligroin und Petroläther gefällt wird. Beide Produkte haben wir nicht näher untersucht.

Auch Pinenchlorhydrat wurde der Reaktion unterworfen. Diese Untersuchung, sowie die Darstellung der gemischten Äther mit Pinenchlorhydrat wird fortgesetzt.

Hr. stud. Pawlowsky hat in hiesigem Laboratorium *o*- und *p*-Bromtoluol zu dieser Reaktion verwendet.

Di-*p*-xylyl-äther,  $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$ . Aus *p*-Bromtoluol. Ausbeute an kristallinischem Äther 61%. Farblose Krystalle, Schmp. 61.5—62.5°. Sdp.<sub>755</sub> 310—311° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol.

0.2276 g Sbst.: 0.7057 g  $\text{CO}_2$ , 0.1669 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1732 g Sbst.: 0.5385 g  $\text{CO}_2$ , 0.1281 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}$ . Ber. C 84.95, H 7.96.

Gef. » 84.56, 84.79, » 8.14, 8.22.

Molekulargewichtsbestimmung nach der kryoskopischen Methode von Beckmann: 200 (Mittel aus 2 Bestimmungen). Ber. 226.

Molekulargewichtsbestimmung ebullioskopisch nach Landsberger: 221 (Mittel aus 2 Bestimmungen). Ber. 226.

Beim Aufspalten des Äthers im geschlossenen Rohr durch einen großen Überschuß Bromwasserstoffsäure (1.49) entsteht quantitativ *p*-Xylylbromid. Schmp. 35°.

Mit Jodwasserstoffsäure (1.70) entsteht *p*-Xylyljodid. Ausbeute quantitativ. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Äther lange Nadeln. Schmp. 45.5—46.5°.

0.2063 g Sbst.: 0.2086 g AgJ (nach Carius). — 0.1097 g Sbst.: 0.1115 g AgJ.

$\text{C}_8\text{H}_8\text{J}_2$ . Ber. J 54.74. Gef. J 54.64, 54.92.

Di-*o*-xylyläther. Aus *o*-Bromtoluol. Ausbeute an Rohäther 93%, an reinem Produkt 41.2%. Siedet bei 201—203° unter 24 mm Druck.

0.2044 g Sbst.: 0.6341 g  $\text{CO}_2$ , 0.1531 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2018 g Sbst.: 0.6265 g  $\text{CO}_2$ , 0.1508 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}$ . Ber. C 84.95, H 7.96.

Gef. » 84.60, 84.67, » 8.32, 8.30.

Mol.-Gew. kryoskopisch nach Beckmann: 204 (Mittel aus 2 Bestimmungen). Ber. 226.

Mol.-Gew. ebullioskopisch nach Landsberger: 221.5 (Mittel aus 2 Bestimmungen). Ber. 226.

Spez. Gew.  $D_4^{19.8} = 1.02189$ ; Brechungsexponent  $19.8^\circ = 1.55784$ ; Mol.-Refr. 71.284. Ber. 70.859.

Konzentrierte Jodwasserstoffsäure spaltet diesen Äther beim Erhitzen (im Rohr bei 125° während 5 Stunden) zum *o*-Xylyljodid vom Schmp. 34° auf. Ausbeute fast quantitativ.

0.0940 g Sbst.: 0.0953 g AgJ.

$C_8H_8J$ . Ber. J 54.74. Gef. J 54.79.

Es wird die Einwirkung des *symm.* Dichloräthyläthers,  $CH_3 \cdot CHCl \cdot O \cdot CHCl \cdot CH_3$ , auf das Grignardsche Reagens untersucht.

Kiew, Universitätslaboratorium, Organ. Abteilung von Prof. Reformatzky.

#### 148. Giacomo Ciamician und P. Silber: Chemische Lichtwirkungen.

[16. Mitteilung.]

(Eingegangen am 26. März 1910.)

In der nachstehenden Mitteilung beschreiben wir kurz einige Versuche, die wir, schon vor vielen Jahren begonnen, jetzt wieder von neuem aufgenommen haben; sie handeln von der gegenseitigen Einwirkung, die, unter dem Einfluß des Lichts, zwischen Alkoholen und Ketonen statthut und bilden gewissermaßen eine Fortsetzung unserer diesbezüglichen 6. Mitteilung<sup>1)</sup>.

##### Aceton und Methylalkohol.

Ein Gemisch beider Körper, im Verhältnis von einem Teil des ersten zu zwei Teilen des letzteren, im ganzen 660 ccm, wurde während längerer Zeit belichtet. Das erhaltene Produkt haben wir zunächst auf dem Wasserbad und dann den hinterbliebenen Rückstand mit Wasserdampf destilliert. Hierbei gingen zuerst hauptsächlich die unverändert gebliebenen Substanzen über; bei der Destillation mit Wasserdampf hingegen ein Gemisch verschiedener Körper, die aus ihrer wäßrigen Lösung mittels kohlensaurem Kalium ausgesalzen wurden und zwischen 80° und 100° siedeten; wir haben dieselben bisher noch nicht weiter untersucht.

Hauptsächlich interessierte uns der bei der Destillation mit Wasserdampf zurückbleibende Anteil. Die hell rötlichbraune Lösung wurde ebenfalls mit kohlensaurem Kalium ausgesalzen und dann mit Äther behandelt. Der nach Abdunsten des Acetons bleibende Rückstand wurde in vacuo destilliert. Die Hauptmenge siedete unter 11 mm Druck bei 85–90°, zum Schluß stieg die Temperatur bis 110°. Unter gewöhnlichem Druck nochmals destilliert, ging

<sup>1)</sup> Diese Berichte 36, 1575 [1903].