

10 Tle. Tribenzoylen-benzol-tricarbonsäure und 3.2 Tle. Ätznatron wurden in 800 Tln. Wasser gelöst und mit einer kochenden, konzentrierten Kaliumpermanganatlösung so rasch versetzt, als Entfärbung eintrat. Im ganzen verbrauchte man zum Oxydieren etwa 26 Tle. festes Kaliumpermanganat. Nach mehrstündigem Erhitzen zuerst auf freiem Feuer, dann am Wasserbade, wurde die Lösung von ausgeschiedenem Mangandioxyd filtriert und nach starkem Ansäuern mit Schwefelsäure mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Aus dem ätherischen Auszug schied sich, nachdem der Äther abgejagt wurde, eine fast farblose, krystallinische Substanz aus, die durch ein- bis zweimaliges Umkrystallisieren aus heißem Wasser in Gegenwart von etwas Tierkohle und Salzsäure in farblosen bei 197° unter Aufbrausen schmelzenden Tafeln oder Würfeln vollkommen rein erhalten werden konnte.

Die Eigenschaften dieser Verbindung stimmten mit denen der Hemimellitsäure überein, die Analyse bewies ebenfalls die Identität.

Wasserbestimmung: 0.7618 g Subst. (über Schwefelsäure getr.) verloren 0.1110 g H₂O — 0.4447 g Subst. (bei 110° getr.): 0.0653 g H₂O.

C₉H₆O₆ + 2H₂O. Ber. H₂O 14.64. Gef. H₂O 14.57, 14.68.
0.1279 g Subst. (bei 110° getr.): 0.2398 g CO₂, 0.0340 g H₂O.

C₉H₆O₆. Ber. C 51.43, H 2.80.

Gef. » 51.14, » 2.95.

In weiterer Bearbeitung dieses Themas wird ein noch eingehenderes Studium mancher hier erwähnten Abbauvorgänge beim Oxydieren von Dekacyclen vorgenommen.

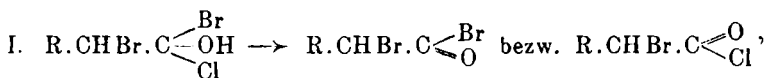
Krakau, II. Universitätslaboratorium für organische Chemie.

276. Ossian Aschan: Über den Mechanismus der Hell-Volhard'schen Reaktion. II.

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Helsingfors.]

(Eingegangen am 26. Mai 1913)

Nach meiner in der ersten Mitteilung¹⁾ gegebenen Erklärung für die sehr leicht stattfindende α-Bromsubstitution bei den Fettsäuren, welche Erklärung auf eine vorangehende »Enolisierung« des Carboxyls²⁾, eine darauffolgende Addition von Brom an die Doppelbindung, sowie eine Halogenwasserstoff-Abspaltung aus der so gebildeten Verbindung I hinauslief:



¹⁾ B. 45, 1913 [1912] sowie die Verallgemeinerung dieser Anschauung A. 387, 9 ff. [1911].

²⁾ Vergl. Lapworth, Soc. 85, 32, 41 [1904].

sind mehrere Publikationen über dieses Thema erschienen¹⁾. Die eine von Cl. Smith und W. Lewcock²⁾ behandelt die Einwirkung von Brom auf Isobuttersäurechlorid, wobei sich die Autoren meiner Erklärungsweise anschließen. Dagegen vertritt K. H. Meyer³⁾ eine andere Auffassung. Die gleichzeitige Bildung von bromiertem Säurechlorid bzw. -bromid könnte man nach ihm darauf zurückführen, daß tatsächlich eine α -Substitution stattfände und der dabei frei gewordene Bromwasserstoff sich sekundär durch eine einfache Substitution mit dem Säurechlorid zum Bromid und Chlorwasserstoff umsetzen würde, z. B.

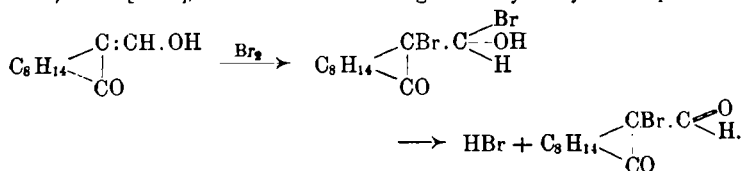


ähnlich wie man durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Bromkalium Acetylbromid und Chlorkalium erhalten und sich Acetylchlorid mit konzentrierter Schwefelsäure sofort umsetzen soll.

Über die erste Reaktion (Acetylchlorid + KBr) habe ich vorläufig keine Erfahrungen; über die zweite möchte ich Folgendes hervorheben.

Die von englischer Schwefelsäure hervorgerufene, ziemlich lebhaft Reaktion mit Acetylchlorid ist einzig und allein auf den Wassergehalt zurückzuführen. Ein zusammen mit Frl. Ella Europaeus ausgeführter Versuch zeigte, daß durch völlig wasserfreie Schwefelsäure, die mit 20 g Acetylchlorid in molarem Verhältnis unter Kühlung zusammengebracht wurde, beim Stehen über Nacht⁴⁾ bei Zimmertemperatur nur 0.02 % des gesamten Chlorgehalts des Acetylchlorids entwickelt wurde. Erst beim Einsenken des Kolbens in kochendes Wasser traten weitere 6.806 g Chlorwasserstoff während 9 Stunden heraus. Beim Erkalten war der Inhalt dicklich. Er enthielt

¹⁾ In vielen Details deckt sich diese an und für sich sehr wahrscheinliche Auffassung mit den Ergebnissen meiner früher zusammen mit J. W. Brühl (B. 27, 2358 [1894]) studierten Bromierung des Oxymethylen-camphers:



²⁾ B. 45, 2358 [1912].

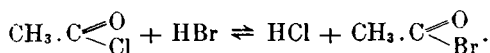
³⁾ B. 45, 2868 [1912].

⁴⁾ Die Schwefelsäure wurde in einen Kolben eingetröpfelt, der das Acetylchlorid enthielt und der mittels eines vorgelegten Calciumchlorid-Rohres mit einer Waschflasche mit Wasser in Verbindung stand. Aus dem Wasser (100 ccm) ließ sich am folgenden Morgen 0.0072 g Silberchlorid, entsprechend 0.00183 g Salzsäure, ausfällen.

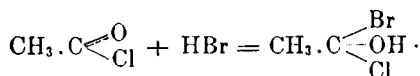
nunmehr u. a. Essigsulfonsäure bzw. deren Chlorid in nicht unbeträchtlicher Menge.

Wie hieraus ersichtlich, kann hier von einer sofortigen Substitution des Chlors, welche auf eine Einwirkung der konzentrierten Säure beruhen sollte, keine Rede sein.

Vor dem Erscheinen der Mitteilung von K. H. Meyer hatte ich schon Versuche in Gang gesetzt, um das Verhalten des Bromwasserstoffs gegen Säurechloride zu studieren. Dabei wurde eine Einwirkung tatsächlich festgestellt, und zwar zeigte sich die Reaktion schon in der Kälte so vollständig, daß sie als Darstellungsmethode für die Säurebromide anwendbar ist. Dasselbe hat inzwischen auch Staudinger¹⁾ gefunden. Was sich aber als besonders wichtig für die Erklärung dieser Einwirkung herausstellte, war der Nachweis, daß die Reaktion umkehrbar ist nach folgendem Schema:



Und hierin liegt also offenbar der Beweis dafür, daß die fragliche Verwandlung der Säurechloride in die Säurebromide durch die Bromwasserstoff-Reaktion keine einfache Substitution des Chloratoms gegen Brom ist, sondern daß sie unter Addition des einwirkenden Agens und nachfolgender Halogenwasserstoff-Abspaltung stattfindet:



Dasselbe Zwischenprodukt erhält man offenbar auch bei der rückgängigen Einwirkung von Chlorwasserstoff auf das Säurebromid. Das Zwischenprodukt spaltet dann, je nach den Umständen, entweder Chlor- oder Bromwasserstoff ab. Ferner konnte ich auch bei den Chloriden bzw. Bromiden der Brom-essigsäure bzw. Chlor-essigsäure die Umkehrbarkeit der Reaktion in gleichem Sinne feststellen. Sie dürfte daher allgemeiner Natur sein.

Schließlich ist noch eine Publikation von Michael und Scharf²⁾ zu verzeichnen. Darin wird, wie von Staudinger und von mir, zunächst der Nachweis geführt, daß bei 100° eine Umsetzung zwischen dem Säurechlorid (hier Butyrylchlorid) und darin aufgelöstem Bromwasserstoff unter Abgabe von Chlorwasserstoff stattfindet. Als aber von den Autoren außerdem gegen meine Auffassung über den Gang der Hell-Volhardschen Reaktion der Einwand ins Feld geführt wurde, daß bei der Chlorierung bzw. Bromierung einiger Fettsäurechloride³⁾, außer den

¹⁾ B. 46, 1417 [1913].

²⁾ B. 46, 136 [1913].

³⁾ Vergl. auch Michael und Garner, B. 34, 4046, 4051 [1901].

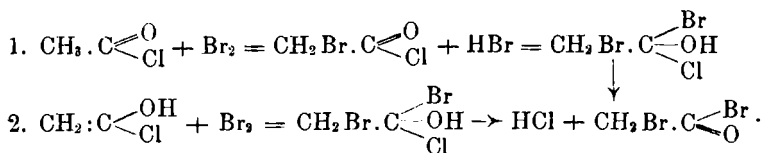
α -Verbindungen auch β - und γ -halogenisierte Säuren, in einigen Fällen in überwiegender Menge entstehen, so muß gegen diese eo ipso recht interessante Beobachtungen hervorgehoben werden, daß sie nicht unter die Hell-Volhardsche Reaktion fallen. Der allgemeinen Auffassung nach¹⁾ versteht man darunter die Bildung α -bromierter Säuren, welche bei der Einwirkung von 2 Bromatomen auf die betreffenden Säurechloride bezw. -bromide entstehen (die Darstellung von chlorierten Säuren kommt aus praktischen Gründen fast niemals in Betracht). Daß das Brom bei der von Hell und Volhard angegebenen Arbeitsweise immer in die α -Stellung geht, ist in tausenden von Fällen von den verschiedensten Chemikern bestätigt worden. Das Ausbleiben der Reaktion von Hell und Volhard wird ja ferner zur sicheren Konstitutionsbestimmung für solche Säuren angewandt, welche wie die Trimethylelessigsäure keinen α -Wasserstoff enthalten. Die völlig abweichenden Resultate Michaels und seiner Schüler beruhen nun darauf, daß sie im Sonnenlicht²⁾, das sogar mehrere Wochen zur Einwirkung kommt, arbeiten, welche Lichtkatalyse wie immer den Gang der Einwirkung sowohl qualitativ wie quantitativ beeinflussen muß.

Um schließlich zu dem Kern meiner theoretischen Anschauung zurückzukehren, so liegt in der von anderen sowie von mir nachgewiesenen Tatsache, daß sich die Säurechloride mit Bromwasserstoff zu Säurebromiden, sowie daß sich die letzteren mit dem Chlorwasserstoff zu Säurechloriden umsetzen, kein Beweis gegen meine eingangs referierte Hypothese über den Gang der Hell-Volhardschen Reaktion. Um ein einfaches Beispiel herauszugreifen, so kann man sich die Bildung des Bromacetyl-bromids bei der Einwirkung von 2 Atomen Brom auf Acetylchlorid sowohl nach der älteren Anschauung (1), also unter direkter Substitution an der α -Stelle, wonach sich der austretende Bromwasserstoff sekundär mit dem Bromessigsäure-chlorid umsetzt, wie auch nach meiner Anschauung (2) vorstellen, denn beide

Anschauungen führen zu demselben Zwischenprodukt, $\text{CH}_2\text{Br}.\text{C} \begin{smallmatrix} \text{Br} \\ \diagup \\ \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$:

¹⁾ Vergl. z. B. Richter-Anschütz-Schröter, Organ. Chem. 11. Aufl. S. 316 [1909].

²⁾ In meiner ersten Mitteilung liegt u. a. auch eine in direktem Sonnenlicht ausgeführte Versuchsreihe vor, die im Hinblick auf die Arbeiten von Michael zur Orientierung ausgeführt wurde. Sonst wurden meine darin beschriebenen Versuche in Einschlußröhren, die mit Leinwand umwickelt waren, also im Dunkeln ausgeführt.



Folglich ist meine Auffassung in den einfachen Fällen der Fettsäurereihe mindestens ebenso berechtigt wie die ältere Anschauung¹⁾. In den komplizierteren Fällen²⁾, wenn es sich um die unter sterischen Umlagerungen sehr leicht verlaufenden Bromsubstitutionen bzw. Re-substitutionen in der alicyclischen Reihe handelt, bin ich, wie ich früher dargetan habe, der Ansicht, daß jene Auffassung vor der älteren vorzuziehen ist.

Experimenteller Teil.

(Mitbearbeitet von Frl. Ella Europaeus.)

1. Versuche mit Acetylchlorid und Bromwasserstoff.

1. **Einwirkung beim Siedepunkt.** Über Phosphorpentoxyd getrockneter Bromwasserstoff wurde 2 Stdn. lang in 20 g des Chlorides (es enthielt 46.51 bzw. bei einer zweiten Analyse 46.35 % Cl, Theorie 45.22%), bei dem Sdp. (50°) eingeleitet. Das bei 73–83° siedende Reaktionsprodukt ergab bei der Analyse:

0.1776 g Subst.: 0.27238 g AgBr, entsprechend 0.11592 g Br.

C_2H_3BrO . Ber. Br 65.27. Gef. Br 65.04.

2. Einwirkung bei 0°. Versuchsanordnung wie in 1. Diesmal war die Umsetzung nach 2 Stdn. noch nicht vollständig.

0.2059 g Subst.: 0.30745 g AgBr und 0.07117 g AgCl; entsprechend Br 0.13083 g und Cl 0.01018 g.

Br 63.54, Cl 4.9³).

3. Einwirkung bei Zimmerwärme. Versuchsanordnung wie früher. Aus zwei Versuchen zu schließen, war die Umsetzung schon nach 2 Stunden beendigt.

¹⁾ K. H. Meyer hat nunmehr loc. cit. festgestellt, daß auch bei der Einwirkung von Brom auf Malonsäure eine Enolisierung vorangeht.

²⁾ Vergl. meine Abhandlung A. 387, 9 ff. [1911].

³⁾ Eigentümlicherweise erhält man in einigen Versuchsreihen eine größere Summe der beiden Halogene als die theoretische. Worauf dies beruht ist, bei der frühzeitigen Publikation, noch nicht entschieden worden, beruht aber

wahrscheinlich darauf, daß etwas von dem Zwischenprodukt $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{Br} \\ \diagup \\ \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$

entweder unzersetzt überdestilliert oder dabei dissoziiert, um beim Abkühlen wieder aufzufreten; Chloralhydrat z. B. verhält sich bekanntlich ähnlich.

I. 0.2147 g Sbst.: 0.3353 g AgBr, entspr. 0.14269 g Br.

II. 0.1248 g Sbst.: 0.19256 g AgBr, entspr. 0.08195 g Br; 0.00744 g AgCl, entspr. 0.00184 g Cl.

III. 0.1166 g Sbst.: 0.17737 g AgBr, entspr. 0.07548 g Br; 0.00283 g AgCl, entspr. 0.0007 g Cl.

Gef. Br (I) 66.46; (II) 65.66; (III) 64.73. Cl (II) 1.48¹⁾; 0.60.

2. Acetyl bromid und Chlorwasserstoff.

Das angewandte Acetyl bromid siedete bei 73—83° und hatte bei 15° die Dichte 1.6625, ein Präparat von einer anderen Darstellung bei 0° die Dichte 1.660. Es enthielt 65.46 % Brom, Theorie 65.04. Der Chlorwasserstoff wurde nach einander mit Schwefelsäure. Calciumchlorid und Phosphor pentoxyd getrocknet.

Ein bei gewöhnlicher Temperatur angestellter vorläufiger Versuch, wobei Chlorwasserstoff während 7 Stdn. durchgeleitet wurde, ergab folgenden Chlor- bzw. Brom-Gehalt in dem Produkt, dessen Dichte bei 15° 1.470 war.

0.1114 g Sbst.: 0.1254 g AgBr, 0.0560 g AgCl.

Br 47.91 (Theorie 65.04); Cl 12.43 (Theorie 45.22).

Daraus ergab sich, daß die in der Versuchsreihe 1 beobachtete Bromwasserstoff-Einwirkung auf Acetylchlorid rückgängig ist. Der Verlauf der Rückwärtssubstitution wurde nun eingehender in bestimmten Intervallen untersucht. Es wurden drei Versuchsreihen angestellt, deren Ergebnisse aus den Tabellen I—III hervorgehen. Bei sämtlichen Reihen wurde gewöhnliche Temperatur (etwa 18°) angewandt.

Tabelle I. Acetyl bromid + HCl.

Zeit in Stunden	d ₁₅	Angew. Substanz g	AgBr g	AgCl g	Br g	Cl g	Br %	Cl %	In Chlorid umgewan- deltes Acetyl- bromid ¹⁾
1	1.610	0.1527	0.2158	0.0264	0.09183	0.00653	60.14	4.28	7.5 %
4	1.525	0.1039	0.12838	0.04272	0.05463	0.01056	52.58	10.17	19.2 »
10	—	0.0840	0.09037	0.04563	0.03846	0.01128	45.78	13.43	29.6 »

Tabelle II.

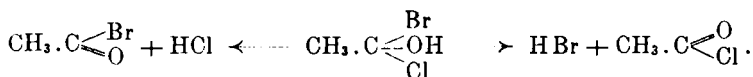
Zeit in Stunden	d ₁₅	Angew. Substanz g	AgBr g	AgCl g	Br g	Cl g	Br %	Cl %	In Chlorid umgewan- deltes Acetyl- bromid
1	1.615	0.1276	0.1833	0.0205	0.077995	0.005074	61.13	3.98	6.0 %
4	1.600	0.1342	0.1892	0.0239	0.08051	0.00591	59.99	4.41	7.8 »
7	1.508	0.0908	0.1056	0.0405	0.04793	0.01002	49.48	11.03	23.3 »
11	1.460	0.0886	0.0975	0.0498	0.04151	0.01233	46.86	13.91	28.0 »
15	1.440	0.0790	0.0815	0.0509	0.03469	0.01259	43.91	15.93	31.0 »

¹⁾ Diese Prozentzahlen wurden immer aus dem Bromgehalt ausgerechnet.

Tabelle III.

Zeit in Stunden	d ₀	Angew. Substanz g	Ag Br g	Ag Cl g	Br g	Cl g	Br %	Cl %	In Chlorid umgewan- deltes Acetyl- bromid
2	1.590	0.1005	0.1402	0.0226	0.05967	0.00559	59.37	5.56	8.7 %
4	1.565	0.1038	0.1356	0.03254	0.05769	0.00805	55.58	7.75	14.6 »
8	1.500	0.1455	0.1706	0.0524	0.0726	0.01296	49.90	8.90	23.3 »
12	1.450	0.085	0.09333	0.04787	0.03972	0.01184	46.73	13.92	28.1 »
16	1.430	0.0987	0.10389	0.05931	0.04421	0.01466	44.79	14.86	31.1 »
24	1.400	0.0590	0.04814	0.07666	0.02049	0.01139	37.72	19.30	42.0 »

Hieraus bestätigt sich das schon bei der Vorprobe erhaltene Resultat. Nach 24 Stdn. sind schon 42 % des Bromids in das Chlorid umgewandelt. Nur findet die Rückbildung des Chlorids weit langsamer als die Umwandlung des Chlorids in das Bromid statt, entsprechend der größeren Affinität des Wasserstoffs zum Chlor als zum Brom, in der Richtung des nach links gerichteten Pfeils der Reaktionsgleichung:

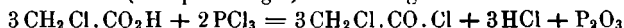


Die verschiedenen Versuchsreihen zeigen ein etwas verschiedenes Resultat in betreff der umgewandelten Quantität. Dies beruht darauf, daß die Geschwindigkeit des Einleitens von Chlorwasserstoff etwas variierte, obwohl eine möglichst gleich große Schnelligkeit angestrebt wurde.

An der Veränderung des spezifischen Gewichts kann man ebenfalls die Umwandlung bequem verfolgen. Wenn man die Kurve für die Verwandlung sowie für die Dichte des angewandten Produkts zieht, so folgen sie einander ziemlich genau.

3. Chlor-acetylchlorid und Bromwasserstoff.

Das aus reiner (99.9-prozentiger) Chlor-essigsäure nach der Gleichung:



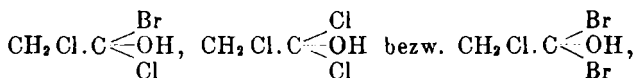
bereitete Chlor-acetylchlorid war völlig rein — es enthielt 62.79 % Cl statt der berechneten 62.83 % — und zeigte bei 0° die Dichte 1.495.

Um festzustellen, ob sich die in der Gruppe CO.Cl gebundene Chlormenge nach der Zersetzung mit Wasser genau bestimmen läßt, ohne daß das am zweiten Kohlenstoffatom vorhandene Chloratom in Mitleidenschaft gezogen wird, wurde das mit Salpetersäure versetzte Hydrolyseprodukt des Chlor-acetylchlorids mit Silbernitrat gefällt. Dabei wurden 31.40 %, statt 31.42 % der Theorie für 1 Atom Chlor gefunden. Zum Vergleich wurde noch zu der mit Salpetersäure versetzten Lösung der ursprünglichen Monochloressigsäure Silbernitrat bei gewöhnlicher Temperatur gegeben. Erst nach einiger Zeit

entstand jedoch eine schwache Trübung. Monobrom-essigsäure verhält sich ähnlich. Durch rasches Arbeiten kann also die Bildung von Halogensilber auf das Halogenatom der Gruppe CO.Cl bzw. CO.Br beschränkt werden. Die unten angegebenen Halogenmengen bedeuten solches in den genannten Gruppen gebundenes Halogen.

Die Resultate der in der früheren Weise bei gewöhnlicher Temperatur stattfindenden Einwirkung von trockenem Bromwasserstoff auf das Chlor-acetylchlorid sind aus der Tabelle IV (s.u.) ersichtlich.

Die erhaltenen Zahlen geben ein Resultat, welches im Lichte der oben angeführten Erfahrungen über das Intaktbleiben des in der Methylgruppe der Essigsäure gebundenen Halogens recht eigentümlich erscheint. Der Chlorgehalt übersteigt nämlich anfangs die für 1 Atom berechnete Menge von 31.42 % recht beträchtlich. Ferner ist auch der für 1 Atom Brom berechnete Wert von 50.79 % bei der vierten Bestimmung überschritten worden. Dies läßt sich vorläufig nur in der Weise erklären, daß die Additionsfähigkeit von Brom- bzw. Chlorwasserstoff an die Carbonylgruppe, wobei folgende Körper theoretisch entstehen können, ohne daß es möglich ist, festzustellen, welcher wirklich entsteht:



in dem vorliegenden Falle, wobei ein α -Wasserstoffatom durch Halogen substituiert worden ist, beträchtlich erhöht worden ist, und somit die Additionsverbindungen weit mehr beständig sind als diejenigen an Acetylchlorid bzw. -bromid. Aus der Tabelle läßt sich also diesmal nicht das Fortschreiten der Verdrängung von Chlor durch das Brom genauer feststellen.

Tabelle IV.

Zeit in Stunden	d_0	Angew. Substanz	AgBr	AgCl	Br	Cl	Br	Cl
		g	g	g	g	g	%	%
2	1.545	0.1047	0.02238	0.18482	0.00953	0.04570	9.10	43.65
4	1.630	0.1214	0.05405	0.17535	0.023	0.04336	18.95	35.71
6	1.830	0.1412	0.12922	0.12828	0.05499	0.03172	38.14	22.00
8	1.962	0.1612	0.22467	0.05493	0.09561	0.01358	59.31	8.43

4. Chlor-acetylbromid und Chlorwasserstoff.

Das angewandte, aus reiner Monochloressigsäure mit Phosphortribromid bereitete Chlor-acetylbromid sott bei 127°, dem Siedepunkt der reinen Verbindung, und zeigte das spez. Gew. $d_{15} = 1.860$, $d_0 = 1.840$, während die Konstante früher bei 9° zu 1.913 bestimmt worden war. Das Bromid enthielt etwas mehr Chlor (gef. im Mittel 25.00 gegen Theorie 22.54 %) als die

berechnete Menge; die Brommenge war zu klein (gef. 45.71; Theorie 50.79 %); diese Halogenbestimmungen waren nach Carius bei 150–160° ausgeführt. Offenbar ist auch hier eine größere Beständigkeit bei den als Zwischenprodukte auftretenden Additionsverbindungen zu verzeichnen. Bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf das Bromid wurden bei gewöhnlicher Temperatur die in der folgenden Tabelle V angegebenen Zahlen erhalten.

Tabelle V.

Zeit in Stunden	d ₀	Angew. Substanz g	Ag Br g	Ag Cl g ¹⁾	Br g ¹⁾	Cl g	Br %	Cl %	In Chlorid umgewandelt. Chloracetyl- bromid ²⁾
2	1.845	0.1337	0.144	0.0221	0.06128	0.00546	45.84	4.09	9.8 %
5	1.820	0.1686	0.17314	0.03786	0.07368	0.00936	43.70	5.55	14.5 »
9	1.800	0.1398	0.13429	0.03211	0.05715	0.00794	40.88	5.68	19.5 »
17	1.755	0.1512	0.1288	0.0594	0.05484	0.01469	36.25	9.71	28.7 »
25	1.725	0.133	0.10473	0.06307	0.04457	0.0155	33.51	11.73	34.4 »
37	1.68	0.0732	0.04772	0.04638	0.02031	0.01147	27.74	15.67	45.3 »
49	1.635	0.1029	0.05279	0.07951	0.02246	0.01966	21.83	19.10	57.0 »
61	1.58	0.0658	0.02365	0.05895	0.01006	0.01458	15.30	22.15	69.9 »

Graphisch dargestellt, erhält man für den abnehmenden Bromgehalt sowie die Abnahme des spez. Gewichts zwei fast zusammenfallende gerade Linien. Obwohl die Einwirkung des Chlorwasserstoffs viel langsamer verläuft wie die des Bromwasserstoffs, so ist aus diesem Resultat ersichtlich, daß die erstere Umwandlung bei genügender Einwirkung schließlich ebenfalls zu Ende geht.

5. Monobrom-acetylchlorid und Bromwasserstoff.

Das aus ganz reiner Bromessigsäure mit Phosphortrichlorid dargestellte Chlorid zeigte den Sdp. 127–127.5° und das spez. Gew. d₀ = 1.908. Das Resultat der bei gewöhnlicher Temperatur stattfindenden Bromwasserstoff-Einwirkung ergibt sich aus der

Tabelle VI.

Zeit in Stunden	d ₀	Angew. Substanz g	Ag Br g	Ag Cl g	Br g	Cl g	Br %	Cl %	In Bromid umgewan- deltes Brom- acetylchlorid
2	2.065	0.1486	0.05068	0.10392	0.02157	0.02569	14.51	17.29	28.6 %
6	2.245	0.1422	0.11009	0.03051	0.05068	0.00754	35.64	5.31	70.1 »
8	2.265	0.1624	0.14316	0.02567	0.06092	0.00634	37.51	3.90	73.9 »
10	2.285	0.1556	0.14062	0.01378	0.05984	0.00341	38.46	2.19	75.7 »
13	2.285	0.1400	0.12585	0.01735	0.05356	0.00429	38.25	3.06	75.3 »

¹⁾ Die Zahlen beziehen sich wieder nur auf die aus der CO.Cl- bzw. CO.Br-Gruppe ausgetretenen Halogenmengen.

²⁾ Aus den Prozentzahlen des ausgetretenen Broms berechnet.

Es scheint in diesem Falle, als ob die Reaktion zum Stillstand käme, nachdem etwa $\frac{3}{4}$ der Gesamtmenge des Chlorids umgewandelt ist. Die Kurve für das umgewandelte Chlorid, sowie die Linie für das zunehmende spez. Gewicht verlaufen parabelförmig und fallen fast zusammen. Eine Bestätigung dieser Erfahrung wäre von Interesse.

6. Monobrom-essigsäurebromid und Chlorwasserstoff.

Das Bromid wurde aus reiner Bromessigsäure mittels Phosphortribromid dargestellt. Sdp. 148–150° (früher wurde die Konstante zu 149–150° gefunden). Die Dichte betrug bei 0° 2.425. Eine nach Carius ausgeführte Brombestimmung ergab Br 80.79 gegen 79.25 der Theorie.

Bei der Behandlung mit trockenem Chlorwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur wurden folgende tabellarisch zusammengestellte Zahlen erhalten; der Theorie nach wäre durch Wasser in der Kälte abspaltbares Brom 39.62 % sowie Chlor 22.54 % vorhanden.

Tabelle VII.

Zeit in Stunden	d ₀	Angew. Substanz g	Ag Br g	Ag Cl g	Br g	Cl g	Br %	Cl %	In Chlorid umgewandelt. Bromacetyl- bromid ¹⁾
8	2.29	0.1110	0.10515	0.02985	0.04475	0.00738	40.32	6.65	29.4 %
9	2.285	0.1072	0.10178	0.02792	0.04331	0.0069	40.40	6.44	28.6 »
17	2.225	0.1536	0.13175	0.05345	0.05607	0.01321	36.50	8.60	35.8 »
25	2.165	0.1534	0.10853	0.07017	0.04619	0.01735	30.03	11.28	50.0 »
37	2.105	0.1008	0.05025	0.06075	0.02139	0.01502	21.22	14.90	66.1 »
49	2.045	0.1214	0.04772	0.07498	0.02031	0.01854	16.73	15.27	67.7 »
61	2.010	0.1269	0.03463	0.08797	0.01474	0.02175	11.61	17.14	76.0 »

Auch in diesem Falle läßt sich das Brom allmählich durch das Chlor des Chlorwasserstoffs verdrängen, obwohl dies viel langsamer geht als der entgegengesetzte Vorgang.

Wie im theoretischen Teil angegeben, sind also die betreffenden Reaktionen rückgängig und stellen daher keine einfache Substitution dar.

¹⁾ Die Zahlen sind aus dem bestimmten Chlorgehalt der vorletzten Kolonne berechnet.