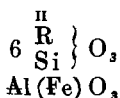


Hypersthengruppe.

Gewöhnlicher Hypersthen
(gleichwie Broncit.)

Hypersthen von Farsfönd.



Nachschrift. — Als ich diesen Vortrag vollendet hatte, ersah ich *), daß Pisani denselben Hypersthen untersucht hat. Da Derselbe jedoch die relativen Mengen der Eisenoxyde zu bestimmen unterlassen hat, so konnte er zu den im Vorstehenden angeführten Schlüssen bezüglich der Constitution des Hypersthens nicht gelangen.

6. A. Ladenburg und H. Wichelhaus: Ueber die Einwirkung des Broms auf ätherartige Verbindungen.

Die bekannten Reactionen von Brom auf organische Verbindungen haben entweder die Addition eines Molecüls Br_2 oder die Substitution von H durch Br unter Austritt von Bromwasserstoff zur Folge; die Einwirkung, die wir besprechen wollen, besteht in der Ausscheidung von Aethyl als Bromäthyl aus Molecülen, welche als näheren Bestandtheil Aethoxyl, die dem Hydroxyl entsprechende Gruppe OC_2H_5 , enthalten und die sich als ätherartige Verbindungen bezeichnen lassen.

Bei Weitem nicht alle äthoxylhaltigen Verbindungen zeigen diese Reaction mit Brom; das Eintreten derselben scheint abhängig zu sein von der Natur des Platzes, den das Aethoxyl einnimmt, d. h. von seinem Verhältniß zu den anderen näheren Bestandtheilen der Verbindung: wir wünschen uns die Entscheidung der Frage, in welchen Fällen dieselbe Anwendung findet, vorzubehalten und theilen vorläufig mit, was wir bisher darüber beobachtet haben.

Die 3 Verbindungen von 1 At. C., welche mehr als ein Aethoxyl im Molecül enthalten: der Kohlensäure-Aether $\text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, der dreibasische Ameisensäure-Aether $\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ und der Basset'sche Orthokohlensäure-Aether $\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ zeigen sämmtlich diese Reaction und wir haben sie genau verfolgt bei einer derselben, dem dreibasischen Ameisensäure-Aether.

Auf diesen Körper wirkt Brom in der Kälte ein, indem die Farbe sofort verschwindet und die Masse sich gelinde erwärmt, ohne daß dabei eine Spur Bromwasserstoff entweiche.

Für ein Molecül des Aethers ist 1 At. Br. erforderlich, damit eine leichte Färbung bleibe und die ganze Menge des ersteren Körpers

*) *Des Cloiseaux, Nouvelles Recherches*, Paris 1867, p. 66; Separat-Abzug aus dem noch nicht erschienenen Bd. XVIII der *Mémoires des savants étrangers*.

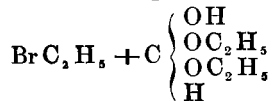
umgewandelt werde. Man erhält bei der Destillation des Productes eine dem Gewichte des angewandten Broms entsprechende Menge Bromäthyl, sowie eine bedeutende hochsiedende Fraction, die bei der Rectification sehr bald einen constanten Siedepunkt bei 126° zeigt.

Der so erhaltene Körper ergab bei der Analyse 51,25 pCt. C und 8,53 pCt. H und wurde durch alkoholische Kalilauge unter Bildung von Kaliumcarbonat zersetzt. Er ist daher ohne Zweifel Kohlensäure-Aether, dessen Siedepunkt auf $125 - 126^{\circ}$ angegeben wird und der 50,85 pCt. C und 8,48 pCt. H enthält.

Die Bildung von Kohlensäure-Aether aus dreibasischem Ameisensäure-Aether würde sich von selbst erklären, wenn bei der Reaction Bromwasserstoff entwichen und 1 Molecül Br_2 verbraucht worden wäre: das Gewicht des entstandenen Bromäthyls hätte dann nur die Hälfte von der aus dem angewandten Brom berechneten Menge betragen dürfen.

So aber ist die Reaction nur in dem Sinne zu erklären, daß der entstandene Bromwasserstoff sogleich auf ein zweites Molecül des dreibasischen Ameisensäure-Aethers unter abermaliger Bildung von Bromäthyl einwirkt.

Die Producte dieser Einwirkung sind wahrscheinlich:



Der letztere Körper, welcher ein Mittelglied zwischen dem Aethyläther des Glycerins von 1 At. C. (dem 3 basischen Ameisensäureäther) und diesem Glycerin selbst ist, scheint aber nicht beständig zu sein, sondern sich bei der Destillation zu zersetzen in Ameisensäureäther und Alkohol: $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_3 = \text{C}_2\text{H}_6\text{O} + \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$. In der That weist nicht nur der Umstand, daß auf die zwischen 50 und 100° übergehenden Theile des Products Brom von Neuem unter Entwicklung von Bromwasserstoff und Bromäthylbildung einwirkt, auf die Gegenwart von Alkohol hin, sondern haben wir auch den Ameisensäureäther mit Sicherheit nachweisen können: die mittleren Fractionen wurden mit Kalilauge gekocht, mit Schwefelsäure übersättigt und der Destillation unterworfen. Das Destillat reagirte sauer, reducirte Silbernitrat beim Kochen und schied aus aufgelöstem Quecksilberoxyd beim Erhitzen Quecksilberoxydul ab; es enthielt also Ameisensäure.

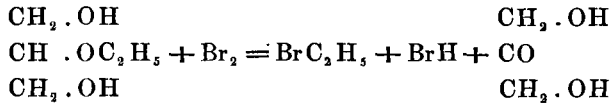
Hiernach wird die Reaction des Broms auf den 3 basischen Ameisensäureäther durch folgende 2 Gleichungen angedeutet:

- 1) $\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 + \text{Br}_2 = \text{BrC}_2\text{H}_5 + \text{BrH} + \text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$,
- 2) $\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 + \text{HBr} = \text{BrC}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_6\text{O} + \text{CHO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$.

Für diesen Verlauf sprechen die Gewichtsmengen der Producte, die wir erhielten. Die erste Reaction des Broms auf 3 basischen Amei-

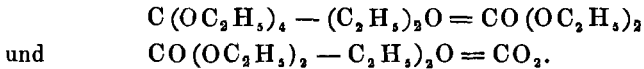
sensäureäther besteht also in Entfernung von C_2H_5 und von H ; sie hat die vollständige Anlagerung eines vorher nur mit einer Affinität gebundenen O-Atoms an C zur Folge und kehrt somit die Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf organische Verbindungen, die vollständig an C gebundene O-Atome enthalten, um.

Man sieht leicht die Analogieen, die sich daraus ergeben: wenn aus Aceton durch nascirenden Wasserstoff Acetonalkohol gebildet wird, so muß bei analogem Verlauf der Reaction von Brom auf den Aethyläther des Acetonalkohols wieder Aceton entstehen; man wird ferner aus dem Aether des Glycerins den Typus einer neuen Körperklasse, das Aceton-Glycol erhalten nach folgender Gleichung:



Die Darstellung dieses letzteren Körpers wollen wir zunächst versuchen.

Auf den vierbasischen oder Ortho-Kohlensäureäther wirkt nun Brom ebenfalls schon in der Kälte, und auf den gewöhnlichen Kohlensäureäther beim Erwärmen unter Austritt von Bromäthyl ein, indem aus dem ersteren Körper der zweite und aus dem zweiten Kohlensäure-Anhydrid entsteht, also in beiden Fällen ein Product, welches 1 Molecül $(C_2H_5)_2O$ weniger enthält als der Körper, aus dem es entsteht:

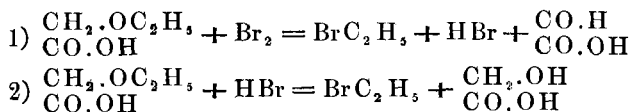


Es bilden sich dabei Zwischenproducte, über die wir noch nicht ins Klare gekommen sind.

Die hier besprochene Reaction läßt sich nicht anwenden auf die gewöhnlichen Säure-Aether, diejenigen Verbindungen, welche Aethoxyl in einer vollständigen Carboxylgruppe enthalten: Essigäther erzeugt kein Bromäthyl, Oxaläther und Benzoäther können stundenlang mit Brom in zugeschmolzenen Röhren erhitzt werden, ohne daß nachher Bromäthyl nachzuweisen wäre.

Dagegen scheinen die Derivate der fetten Säuren, welche Aethoxyl neben der Carboxylgruppe enthalten, der Reaction unterworfen zu sein, während die entsprechenden Verbindungen der aromatischen Reihe nicht beeinflusst werden. Wenigstens hat uns Methylsalicylsäure kein darauf hindeutendes Resultat gegeben, während aus Aethylglycolsäure

$\begin{array}{l} CH_2 \cdot OC_2H_5 \\ CO \cdot OH \end{array}$ durch Erhitzen mit Brom eine dem Gewichte des letzteren entsprechende Menge Aethyl als Bromäthyl erhalten wurde und sich wahrscheinlich Glyoxalsäure und Glycolsäure bildeten nach folgenden Gleichungen:

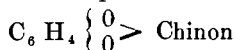


Wir werden diese Reaction auch mit Aethylmilchsäure versuchen durchzuführen und darauf zurückkommen.

7. Carl Graebe: Ueber Naphtalin.

Die Chloroxynaphtalinsäure und diejenigen Derivate des Naphtalins, welche derselben an die Seite zu stellen sind, waren in theoretischer Beziehung bisher vollkommen vernachlässigt worden und die Chemie war daher über die Constitution dieser Verbindungen im Unklaren geblieben. Meine Untersuchung über die Chinongruppe, die ich auf der vorjährigen Naturforscherversammlung mitgetheilt habe und die in Kurzem ausführlich erscheinen wird, hat mir den Weg zur Aufklärung der chemischen Natur der genannten Körper gebahnt und es mir möglich gemacht, nachzuweisen, daß dieselben als Chinone anzusehen sind und daß sie daher zum Naphtalin in ähnlicher Beziehung stehen, wie die Chinone mit sechs Atomen Kohlenstoff zum Benzol.

Aus dem Naphtalin geht durch Vertretung zweier Wasserstoffatome durch die zweiwerthige Gruppe $(\text{O}_2)''$ das Chinon des Naphtalins hervor, dem ich den Namen Naphtochinon ertheile.



Von Letzterem leiten sich folgende Verbindungen ab.

