

Amylätherschwefelsäure, die Sulfotrichlormethylsäure ($\text{CCl}_3\text{SO}_2\text{OH}$), die Sulfobenzoëssäure (das Analogon der Benzoesäure), die Isäthionsäure (das Analogon der Milchsäure) und die Sulfoessigsäure (das Analogon der Malonsäure) der Elektrolyse unterworfen.

Leipzig, Laboratorium des Hrn. Professor Kolbe.

90. L. Henry: Untersuchungen über die Glycerinderivate.

§. 1. Ueber das Tribromhydrin (C_3H_5) Br_3 .

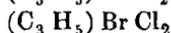
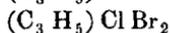
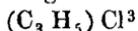
(Eingegangen am 26. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Mit Untersuchungen über die Isomerie unter den Glycerinderivaten beschäftigt, deren Resultate ich nächstens veröffentlichen werde, wurde meine Aufmerksamkeit auf das Tribromhydrin gezogen; verschiedene Umstände veranlassten mich, diesen Körper einem speciellen Studium zu unterwerfen.

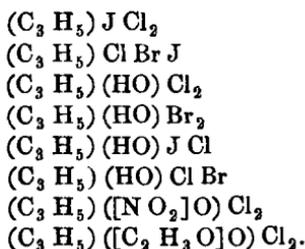
Die gesättigten Verbindungen (C_3H_5) X_3 des dreiatomigen Radicals (C_3H_5) können, wie bekannt ist, auf zwei verschiedenen Wegen oder mit zwei verschiedenen Stoffen erhalten werden, nämlich mit dem Glycerin (C_3H_5) $(\text{HO})_3$ und dem Allylalkohol (C_3H_5) (HO) .

Da der Allylalkohol das Glycerin als Ausgangspunkt hat, aus dem er durch Austritt eines Doppelatoms Hydroxyl (HO) entsteht, so ist es erlaubt zu schliessen, dass sowohl in dem Glycerin und in dem Allylalkohol als wie in ihren Derivaten dieselbe Gruppe (C_3H_5) mit derselben Structur und mit derselben Constitution, welches auch diese letztere sei, sich vorfinde. Daraus folgt, dass die Verbindungen (C_3H_5) X_3 der Allyl- wie der Glycerinreihe von derselben Zusammensetzung, trotz der Verschiedenheit ihres Ursprungs, sich sehr nahe stehen und sogar identisch sein müssen. Ich werde später auf diesen Punkt zurückkommen.

Die Analogie oder die Identität der Glycerin- und Allyl-Verbindungen geht aus folgenden zahlreichen Körpern hervor:*)



*) Eine Anzahl der hier aufgeführten Glycerin- und Allylverbindungen ist neu; ich werde später ihre Beschreibung und die Analysen nachfolgen lassen. Einstweilen will ich nur hervorheben, dass sich die Allylverbindungen im Allgemeinen mit grosser Leichtigkeit nicht nur mit Chlor und Brom, sondern auch mit Chlorjod, mit unterchloriger Säure $(\text{HO})\text{Cl}$, mit wasserfreier Untersalpetersäure NO_2 u. s. w. verbinden. Nebenbei sei bemerkt, dass Trichlorallyl $(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Cl}_3$ und Dichlorjodallyl $(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Cl}_2\text{J}$ viel leichter in reinem Zustande erhalten werden aus dem Allylchlorür $(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Cl}$ mittelst Chlor oder Chlorjod, als mittelst des Allyljodürs $(\text{C}_3\text{H}_5)\text{J}$, dessen sich Oppenheim und Simpson bedienen.



Für obige so allgemeine Uebereinstimmung, giebt es bis jetzt nur eine einzige Ausnahme, gebildet durch das Tribromhydrin und das Tribromallyl oder Isotribromhydrin.

Das Tribromhydrin, erhalten durch Einwirkung von P Br_5 auf Dibromhydrin $(\text{C}_3 \text{H}_5)(\text{HO})\text{Br}_2$ oder Epibromhydrin $(\text{C}_3 \text{H}_5)\text{BrO}$, stellt nach Berthelot*) eine schwere Flüssigkeit dar, die sich bei 180° verflüchtigt und an der Luft schwach raucht.

Das Tribromallyl, wie es Wurtz**) durch Einwirkung von Brom auf Jodallyl erhielt***), stellt einen festen Körper dar, der in Prismen krystallisirt, bei $+16^\circ$ schmilzt und bei 217 bis 218° siedet.

Es ist bemerkenswerth, dass aus diesen beiden Körpern unter gewissen Bedingungen das Glycerin, aus dem sie mehr oder weniger direct abgeleitet sind, regenerirt werden kann.

Die Isomerie dieser beiden Körper ist bis heute ohne Erklärung geblieben, und sie ist um so auffallender, als sie bis heute eine ganz vereinzelte Thatsache ist.

Oppenheim †) hat längt die vollständige Uebereinstimmung der beiden Verbindungen Trichlorhydrin und Trichlorallyl nachgewiesen. Es ist mir nicht überflüssig erschienen, die Untersuchung darüber aufzunehmen, ob diese Isomerie wohl in Wirklichkeit existirt.

In Anbetracht dieser Erwägungen kamen mir Zweifel über die Genauigkeit der Angaben Berthelot's und über die Reinheit der Producte, so dass ich ungeachtet des hohen Namens dieser Autorität mich veranlasst fühlte, von neuem zu untersuchen, ob diese Isomerie eine begründete Thatsache sei.

Folgendes sind die Zahlen, die Berthelot für den betreffenden Körper publicirt: ††)

*) Annales de Chimie et de Physique Bd. XLVIII, S. 320. (1856.)

**) Ebendasselbst Bd. LI, p. 84. (1857.)

***) Das Tribromallyl wird leichter und schneller rein erhalten durch Einwirkung von Brom auf Bromallyl $(\text{C}_3 \text{H}_5) \text{Br}$ in ätherischer Lösung.

†) Bulletin de la Société chimique de Paris Bd. II, p. 97. (1864.)

††) l. c. Seite 320. Dieses ist die einzige Analyse, die Berthelot publicirt hat, und ich glaube, dass keine andere bekannt ist; überhaupt scheinen sich die Chemiker seit der Erscheinung des Tribromhydrins 1856 nicht mehr mit die-

	gefunden:	berechnet:
C ₃	— 11,0	— 12,8
H ₅	— 2,1	— 1,8
Br ₃	— 86,2	— 85,4.

Wenn man versucht, sich auf Analogie ähnlicher Producte stützend, die Eigenschaften des Tribromhydrins a priori zu definiren, so kommt man zu dem Schlusse, dass dieser Körper die nämlichen Eigenschaften haben muss, welche Wurtz für das Tribromallyl angiebt.

Das Bibromäthylen (C₂H₄)Br₂ und das Tribromhydrin (C₃H₅)Br₃ sind zwei vollständig vergleichbare Körper, ihre procentische Zusammensetzung ist fast dieselbe; der erstere ist fest oder vielmehr wird leicht fest, der zweite muss es noch viel eher sein, besonders da sein Moleculargewicht höher ist. Die nämliche Uebereinstimmung besteht zwischen dem Bibromäthylen und dem Tribromallyl.

	Procentische Zusammensetzung.	Molecular-Gewicht.	Specifisches Gewicht.	Siedepunkt.	Schmelzpunkt.
(C ₂ H ₄)Br ₂	{ C — 12,8 H — 2,1 Br — 85,1	188	2,1629 bei +20°	129-132°	+ 9°.
(C ₃ H ₅)Br ₃	{ C — 12,81 H — 1,78 Br — 85,41	281	2,436 bei +13°	217-218°	+16°.

In Bezug auf die Flüchtigkeit geht aus der Vergleichung der entsprechenden gechlorten und gebromten Glycerinverbindungen hervor, dass durch die Vertretung je eines Atoms Chlor durch Brom, der Siedepunkt des ursprünglichen Körpers um circa 20° erhöht wird.

	Siedepunkt.	Unterschied.
C ₃ H ₅ $\left\{ \begin{array}{l} \text{Cl} \\ \text{O} \end{array} \right.$	— 118-119°	} 20-21°.
C ₃ H ₅ $\left\{ \begin{array}{l} \text{Br} \\ \text{O} \end{array} \right.$	— 138-140°	
C ₃ H ₅ $\left\{ \begin{array}{l} \text{Cl} \\ \text{HO} \end{array} \right.$	— 178°	} 41° = 20° × 2.
C ₃ H ₅ $\left\{ \begin{array}{l} \text{Br}_2 \\ \text{HO} \end{array} \right.$	— 290°	

sem Körper beschäftigt zu haben; die damals von Berthelot gegebene Beschreibung ist ohne Veränderung in die verschiedenen Hand- und Lehrbücher übergegangen.

Im Jahre 1860 erhielt Reboul,¹⁾ durch Behandlung des Tribromhydrins mit KHO, das Epibromhydrin C₂H₄Br₂; aber er scheint sich nicht mit dem Tribromhydrin selbst und mit der Analyse desselben beschäftigt zu haben — soviel wenigstens aus seiner Abhandlung zu erschen ist.

¹⁾ Annales de Chimie et de Physique Bd. LX, p. 42.

Darnach muss das Tribromhydrin bei 215—220° sieden, weil das Trichlorhydrin bei 155° siedet, circa 60° Differenz; gerade das Verhältniss, das zwischen Trichlorhydrin und Tribromallyl besteht. *)

	Siedepunkt.	Differenz.
$C_3 H_5 Cl_3$. . .	155 ⁰	} 63° = 21° × 3.
$C_3 H_5 Br_3$. . .	218—219 ⁰	

Aus der Vergleichung verschiedener Verbindungen der Allyl- und Glycerinäther geht ferner hervor, dass durch die Vertretung des Hydroxyls (HO) durch Br die Flüchtigkeit gerade der ursprünglichen Verbindung kaum modificirt wird.

	Siedepunkt.
$C_3 H_5 \begin{cases} Br_2 \\ HO \end{cases}$	219 ⁰
$(C_3 H_5) Br_3$	217—218 ⁰
$C_3 H_5 \begin{cases} Cl \\ Br (HO) \end{cases}$	197 ⁰
$C_3 H_5 \begin{cases} Cl \\ Br_2 \end{cases}$	200 ⁰

Das Dibromhydrin siedet bei 219°; es folgt daraus, dass das Dichlorhydrin $(C_3 H_5)_2 Cl_2 (OH)$ (Siedep. 176—178°) und das Tribromhydrin $C_3 H_5 Br_3$ (Siedep. 180° — Berthelot), trotz ihres so verschiedenen Moleculargewichts (129 u. 281) fast denselben Siedepunkt haben, während das Dibromhydrin $(C_3 H_5)_2 Br_2 (OH)$ (Moleculargewicht = 218) bei 219° siedet.

Der Versuch hat meine Zweifel gerechtfertigt und meine Vermuthungen völlig bestätigt. Ich habe Tribromhydrin durch Einwirkung von PBr_5 auf ganz reines Dibromhydrin dargestellt. **)

*) Die nämlichen Verhältnisse werden zwischen den gechlorten und gebromten Verbindungen des Aethylens beobachtet, nur dass hier, weil das Moleculargewicht dieser Verbindungen geringer ist als das der correspondirenden Glycerinverbindungen, der Einfluss der Vertretung des Chlors durch Brom bedeutender ist.

	Moleculargewicht.	Siedepunkt.	Differenz.
$(C_2 H_4) Cl_2$	99	84 ^{0,0}	} 47° = 23,5 × 2.
$(C_2 H_4) Br_2$	188	132 ⁰	
$(C_2 H_4) Cl (HO)$	80,5	128 ⁰	} 27°
$(C_2 H_4) Br (HO)$	125	155 ⁰	

Im Allgemeinen ist die Flüchtigkeitsdifferenz zwischen correspondirenden gechlorten und gebromten Verbindungen um so grösser, als das Moleculargewicht des Radicals der Verbindung im Verhältniss zum Moleculargewicht der Verbindung geringer ist.

**) Man lässt das Dibromhydrin tropfenweise auf fünffach Bromphosphor träufeln; die Einwirkung geht lebhaft und energisch unter Entwicklung von Bromwasserstoffsäure vor sich.

Ich habe, den Vorschriften von Hrn. Berthelot ziemlich folgend, das Di-

Ist die Reaction beendet, so behandelt man das Product mit Wasser, um das Phosphoroxymbromid, POBr_3 , zu zerstören, oder wäscht es mit kohlensaurem Natron und trocknet es dann mit Chlorcalcium.

Das so erhaltene Rohproduct stellt eine braunrothe, sehr dichte Flüssigkeit dar, in der Chlorcalcium obenauf schwimmt. Der Destillation unterworfen, schwärzt sich die Flüssigkeit unter reichlicher Abgabe von Bromwasserstoffsäure;* das Thermometer zeigt 210° ; von diesem Punkt an beginnt die Flüssigkeit überzugehen, um bis zu Ende zwischen 218 und 221° constant zu bleiben. Das überdestillirte Product ist fast farblos; durch kohlensaures Natron von der Bromwasserstoffsäure befreit, dann getrocknet und nochmals rectificirt, ging es constant zwischen 219 und 221° über.

Die Verbindung hat bei der Analyse folgende Resultate gegeben:

- 1) 0,3448 Grm. gaben 0,6900 Grm. Bromsilber,
- 2) 0,3380 Grm. gaben 0,6758 Grm. Bromsilber.

Dies entspricht:

		berechnet.	gefunden.
C_3	= 36	— 12,81 . . .	—
H_5	= 5	— 1,78 . . .	—
Br_3	= 240	— 85,41 . . .	85,16 . . . 85,13.
		281.	

Das auf diese Weise dargestellte Tribromhydrin hat Eigenschaften, die mit denen des Tribromallyls in jeder Beziehung identisch sind. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur eine dicke, schleimige, farblose Flüssigkeit von schwachem ätherischen Geruch und nicht unangenehmen Geschmack. Seine Dichtigkeit beträgt 2,407 bei 10° . Die Verbindung ist neutral, unlöslich in Wasser, löslich in Aether, Alkohol u. s. w., sie siedet ohne Zersetzung bei 219 — 221° , sie erstarrt in der Kälte und krystallisirt in langen, glänzenden, bei 16 — 17° schmelzenden Prismen.**)

bromhydrin durch Einwirkung von PBr^3 auf schwach erwärmtes syrupartiges Glycerin dargestellt. Bei Anwendung von ungefähr 1600 Grm. PBr^3 , die ich in drei Parthien auf 1500 Grm. Glycerin einwirken liess, habe ich 800 Grm. rohes Dibromhydrin erhalten. Daraus habe ich in Folge der zur Reinigung notwendigen Rectificationen eine gewisse Quantität einer Flüssigkeit erhalten, die unlöslich ist, dichter als Wasser und unter 100° siedet. Diese Portion besteht zum grossen Theil aus Bromallyl; ich habe davon ungefähr 30 Grm. erhalten, die bei 70° siedeten. Die Bildung von Bromallyl, die bei dieser Reaction noch nicht angegeben war, vollzieht sich ohne Zweifel in Folge einer Reaction, die der analog ist, welche bei Einwirkung von Jodphosphor auf Glycerin Jodallyl giebt.

*) Das Auftreten dieser Bromwasserstoffsäure rührt ohne Zweifel von der in der Wärme stattfindenden Zerlegung der Glycerin-Bromphosphate her, es entstehen diese Producte durch die Einwirkung von Phosphoroxymbromid auf Dibromhydrin.

**) Wie das Tribromallyl; dieser Körper zeigt in hohem Grade die Erscheinung der Uebersättigung. Er kann lange Zeit unter 16° flüssig bleiben, aber er wird aus diesem Zustande sofort fest, wenn man ein schon erstarrtes Blättchen desselben Körpers oder selbst von Tribromallyl einträgt. Diese Eigenthümlichkeit allein zeigt schon die Identität der beiden Körper.

Kaustisches Kali greift sie unter denselben Bedingungen an und giebt damit dieselben Producte, welche das Tribromallyl giebt. Ich habe die eine und die andere Verbindung über kaustischem Kali in Stangen aus einer im Oelbade erhitzten Retorte destillirt. Zwischen 140 und 150° thut sich eine sehr lebhaft Reaction kund; in dem Destillationsproduct lässt sich eine wässrige, oben schwimmende Schicht und eine schwere farblose Oelschicht unterscheiden; letztere siedet grösstentheils bei 144—146° und scheint ein Gemenge von Epibromhydrin (C_3H_5)BrO (Siedep. 138—140°) und Epidibromhydrin $C_3H_4Br_2$ (Siedep. 150—151°) zu sein*): Ich bin Willens später auf diese Reaction zurückzukommen, constatire indess schon jetzt, dass bei Einwirkung von KOH Tribromhydrin und Tribromallyl sich auf gleiche Weise verhalten. Schliesslich will ich noch bemerken, dass Hr. Berthelot in seiner Abhandlung**) unter den Producten der Einwirkung von fünffach Bromphosphor auf Dibromhydrin oder Epibromhydrin eine besondere Verbindung kennzeichnet, die bei der Destillation gegen 210° übergeht und der er die Formel $C_3H_7Br_3O$ zuschreibt. Er betrachtet diese Verbindung wie ein Hydrat von Tribromhydrin $(C_3H_5)Br_3 + H_2O$ oder wie ein Bromhydrat von Dibromhydrin $(C_3H_5)HOBr_2 + HBr$; diese Verbindung hat ihm bei der Analyse folgende Zahlen gegeben:

C — 12,2

H — 2,7

Br — 79,0.

Die Formel $(C_3H_5)Br_3 + H_2O$ verlangt:

C — 12,0

H — 2,3

Br — 80,0.

Es ist höchst wahrscheinlich, dass dieser Körper nichts ist als nur noch nicht völlig reines Tribromhydrin.

Löwen, März 1870.

91. N. Lubavin: Ueber Schiel's Chloralursäure.

(Mittheilung aus dem Privatlaboratorium von A. Ladenburg, eingegangen am 28. März, verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Unter den zahlreichen Verbindungen die aus Harnsäure dargestellt werden können, war die Chloralursäure von Schiel eine von den wenigen, die noch höchst ungenügend untersucht sind. Ihre

*) Eine Brombestimmung gab mir 71,40 pCt. in der Verbindung. Es ist das ungefähr das Mittel zwischen dem Bromgehalt jener beiden Verbindungen

$(C_3H_5)BrO$ Br = 58,39 pCt.

$(C_3H_4)Br_2$ Br = 80,00 „

Mittel 69,19 „

**) Die angeführte Abhandl. p. 820.