

$\frac{1}{10}$ pCt. bestimmen kann, eine Genauigkeit, welche sich wohl auf keine andere Weise erreichen lässt.

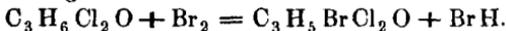
Wie Wasser wirken noch einige andere Substanzen erniedrigend auf den Erstarrungspunkt der Essigsäure ein, so z. B. Schwefelsäure, Alkohol und einige Salze, welche sich in der Säure auflösen. Aus einem Gemenge von 100 Theilen Essigsäure und 0,5 Theilen Schwefelsäure wird die Essigsäure bei $16,4^{\circ}$, von 100 Essigsäure und 1,8 Alkohol bei $15,25^{\circ}$ fest. Die Wirkung des Wassers kann indessen durch einen Zusatz von Schwefelsäure zum Theil wieder aufgehoben werden. Setzt man zu 100 Theilen Essigsäure 10 Theile Wasser, so scheidet sich bei $4,3^{\circ}$ Essigsäure aus, fügt man hierzu 2 Theile Schwefelsäure, so findet das Erstarren bei $5,8^{\circ}$ und aus einer Mischung von 100 Theilen Essigsäure, 10 Theilen Wasser und 20 Theilen Schwefelsäure bei $10,7^{\circ}$ statt.

Das Erstarren der reinen Essigsäure lässt sich selbst im Sommer mit voller Sicherheit zeigen. Man kühlt dieselbe durch Einstellen in kaltes Wasser bis etwa 10 oder 12° ab, wirft ein Stückchen fester Säure hinein und schüttelt. Die Flüssigkeit erstarrt sofort. Die kleine Menge der festen Säure verschafft man sich sehr leicht, wenn man einige Tropfen der flüssigen Säure in ein Reagensglas bringt und mit demselben eine Mischung von kaltem Wasser mit Salmiak, salpetersaurem Ammon oder Rhodankalium umrührt. Die hierbei entstehende niedrige Temperatur bringt die Säure unfehlbar zum Erstarren.

115. L. Carius: Einwirkung von Brom auf Dichlorhydrin.

(Eingegangen am 16. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Als Produkt dieser Reaction habe ich früher*) eine Flüssigkeit erhalten, die nach ihrem Chlor- und Bromgehalt die Zusammensetzung $C_3H_5BrCl_2O$ besass, so dass die Reaction in Uebereinstimmung mit der relativen Menge des Produktes sein würde:



Eine weitere Reinigung liessen die mir bekannten Eigenschaften nicht zu; als sich daher später durch die Versuche von Wolff und von Claus (ibid. 146, 244) zeigte, dass dem durch Zersetzung dieses Körpers mit Bariumhydrat erhaltenen rohen Propylphycit stets Säuren beigemischt seien, sprach ich die Vermuthung (ibid. 147, 120) aus, dass, unter Umständen wenigstens, die Reaction von Brom auf Dichlorhydrin complicirter verlaufe und die dann entstehenden weiteren Produkte die Veranlassung zur Bildung jener Säuren geben möchten,

*) Liebig's Annalen 134, 76.

während Claus angab, die Säure des rohen Propylphycites sei Glycerinsäure und entstehe erst durch Oxydation des von ihm für Glycerinsäure-Aldehyd gehaltenen sogenannten Propylphycites. Da ich aber nie Glycerinsäure erhalten konnte, so habe ich nach dem Erscheinen der ausführlichen Mittheilung von Claus*) die Reaction von Neuem untersucht und meine Ansicht über die gemengte Natur des sogenannten gebromten Dichlorhydrins bestätigt gefunden, wenn auch nicht in der erwarteten Weise. Dasselbe enthält: unverändertes Dichlorhydrin, nachweisbar durch Bildung von Biacetin u. A., den Körper $C_3H_5BrCl_2O$ (noch nicht sicher rein erhalten) und eine Verbindung $C_3H_2Cl_2Br_2O$.

Entgegen der Angabe von Wolff habe ich keinen Unterschied in der Art der Produkte nachweisen können, wenn Brom und Dichlorhydrin ohne oder mit Wasser erhitzt wurden; ihr Mengenverhältniss aber schwankt scheinbar mit der angewandten Temperatur, so dass bei raschem Erhitzen mehr (bis zu $\frac{1}{3}$ des Dichlorhydrins) der Verbindung $C_3H_2Cl_2Br_2O$ entsteht. — Es ist gewiss eine bemerkenswerthe Thatsache, dass hier durch Einwirkung von Brom auf eine Glycerinverbindung, zumal bei so grossem Ueberschuss von Dichlorhydrin ($C_3H_6Cl_2O : Br_2$) in einfacher Reaction ein Derivat des Acetons, $C_3H_2Cl_2Br_2O$, entsteht. Dass die Menge des Rohproduktes dem aus obiger Gleichung zu erwartenden nahe gleich kommt, erklärt sich wohl durch die Annahme, dass ein Theil des absorbirt bleibenden Bromwasserstoffs nicht durch Einleiten von Kohlensäure, sondern erst durch Waschen mit Wasser entfernt werden kann. — Ich führe noch an, dass bei Vergrößerung der Menge des Broms wohl mehr $C_3H_2Cl_2Br_2O$, aber auch noch ein weiterer bromreicherer Körper entsteht.

Dichlordibromaceton, $C_3H_2Cl_2Br_2O$.

Schüttelt man das durch Waschen mit Wasser von Bromwasserstoff befreite Produkt bei etwa 0^0 mit Wasser, so entsteht eine reichliche Ausscheidung der Krystallwasser-Verbindung dieses Körpers, die, abfiltrirt, gepresst und aus Alkohol und Wasser umkrystallisirt, rein erhalten wird. (Dieselbe Substanz ist in nicht reinem Zustande schon von Wolff erhalten und als Bromdichlorhydrin, $C_3H_5BrCl_2O + OH_2$, beschrieben.)

Durch Entwässern der reinen Krystallwasserverbindung erhält man eine farblose, spec. schwere, auch bei -10^0 nicht erstarrende Flüssigkeit, deren Dampf die Augen stark angreift und die nicht unzersetzt destillirt.

*) Liebig's Annalen 153, 110.

Die Analyse ergab:

	Mittel	berechnet für $C_3H_2Cl_2Br_2O$
Kohlenstoff	12,39	12,63,
Wasserstoff	0,91	0,70,
$(Cl_2 + Br_2)$	80,77	81,06,
Sauerstoff	—	5,61.
		<hr/> 100,00.

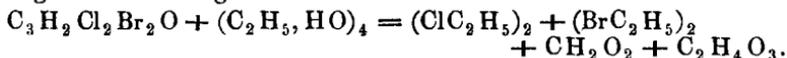
Die Krystallwasserverbindung des Dichlordibromacetons, $C_3H_2Cl_2Br_2O + (OH_2)_4$, entsteht aus der reinen Substanz schon an der Luft und beim Mischen mit Wasser unter beträchtlicher Erwärmung. Aus ihrer Lösung in Alkohol wird sie durch Wasser als blendend weisse Krystallschuppen oder auch in grösseren Krystallen erhalten. Die Krystalle verlieren erst über Schwefelsäure ihr Krystallwasser oder durch Schmelzen, wo sie bei 49 bis 50°.5 zwei Flüssigkeitsschichten bilden.

Die Analyse der bei 10 bis 12° lufttrockenen Substanz gab:

	Mittel	berechnet für $C_3H_2Cl_2Br_2O + (OH_2)_4$
Kohlenstoff	9,72	10,07,
Wasserstoff	2,95	2,81,
$(Cl_2 + Br_2)^*$	64,61	64,71,
Sauerstoff	—	22,41.
		<hr/> 100,00.

Die directe Krystallwasserbestimmung ergab 20,04 pCt., berechnet 20,17 pCt.

Ueber die chemischen Eigenschaften der Verbindung führe ich an, dass sie durch Wasser, Alkohol und sehr leicht durch Alkalien, und zwar wesentlich in gleicher Weise zersetzt wird. Die Zersetzung durch Alkohol ist bei etwa 160° vollständig und sehr einfach; ihre Produkte sind neben Chlor- und Bromäthyl Ameisensäure und Glycolsäure und Spuren von Kohlensäure, Essigsäure und einem ätherartigen, chlorhaltigen Körper; also findet die Reaction wesentlich nach folgender Gleichung statt:



Die Zersetzung durch Bariumhydrat findet bei verdünnten Lösungen ebenfalls vorzugsweise dieser Gleichung analog statt; man erhält Chlor- und Brom-Barium, ameisensaures und glycolsaures Salz, ausserdem aber reichlicher kohlen-saures und essig-saures Salz, deren Bildung sich in folgender Weise erklären lässt:

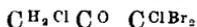
*) Hatte bei der Darstellung der Bromwasserstoff länger einwirken können, so entsteht reichlich Chlorwasserstoff und die Verbindung besitzt bei übrigens gleichem Verhalten relativ etwas grösseren Bromgehalt.

$C_3E_2Cl_2Br_2O + (OH)_3 = (ClH)_2 + (BrH)_2 + CO_2 + C_2H_4O_2$.
 Endlich treten hier, besonders in concentrirter Lösung, die Bildung von Oxalsäure und einer, die Krystallisation des glycolsäuren Salzes verhindernden, amorphen Substanz ein.

Ich füge hinzu, dass die genannten Zersetzungsprodukte leicht und sicher nachgewiesen und besonders auch die Glycolsäure in reichlicher Menge dargestellt und mit der bekannten identisch gefunden wurde.

Die Verbindung liefert mit Jodwasserstoff, wie es scheint, wieder Dichlorhydrin und ist unter Umständen auch eines einfachen Austausches ihres Chlors und Broms fähig; die Untersuchung wird im hiesigen chemischen Institute fortgesetzt.

Die mitgetheilten Eigenschaften der Verbindung $C_3H_2Cl_2Br_2O$ lassen wohl kaum einen Zweifel, dass sie ein den besonders von Städeler untersuchten, mehrfach gechlorten Acetonen analoges Derivat des Acetons ist. Ihre Constitution kann darnach sein:



und ihre wahrscheinliche Bildung:

- 1) $C \overset{H_2}{\underset{Cl}{|}} C \overset{HO}{\underset{H}{|}} C \overset{H_2}{\underset{Cl}{|}} + Br_6 = C \overset{H_2}{\underset{Cl}{|}} C \overset{HO}{\underset{Br}{|}} C \overset{Br_2}{\underset{Cl}{|}} + (BrH)_3$,
- 2) $C \overset{H_2}{\underset{Cl}{|}} C \overset{HO}{\underset{Br}{|}} C \overset{Br_2}{\underset{Cl}{|}} = C \overset{H_2}{\underset{Cl}{|}} C \overset{O}{\underset{Cl}{|}} C \overset{Br_2}{\underset{Cl}{|}} + BrH$.

Weitere Versuche werden darüber noch entscheiden.

Im Anschluss an Obiges hebe ich nun noch hervor, dass durch Zerlegung des, wie jetzt nachgewiesen, gemengten Produktes aus Brom und Dichlorhydrin, jedenfalls auch Gemenge erhalten werden müssen. Der von mir dargestellte sogenannte Propylphycit u. a. sind daher nicht sicher reine Verbindungen und die Natur der wahrscheinlichen Beimengungen erklärt, weshalb die Analyse darüber nicht leicht entscheiden kann. Ich bin daher mit eingehender Untersuchung dieser Körper beschäftigt und kann wenigstens Das schon jetzt constatiren, dass die bei Zerlegung mit Bariumhydrat auftretenden Säuren keine andere, als die oben nachgewiesenen sind, von denen der rohe sogenannte Propylphycit besonders die Glycolsäure enthält.*) Glycerinsäure oder deren Aldehyd, $C_3H_6O_3$, deren Vorhandensein Claus wiederholt behauptet, habe ich nie nachweisen können. Enthält der rohe Propylphycit reichlich Glycerin beigemischt, so muss durch Oxydation mit Salpetersäure allerdings Glycerinsäure entstehen.

*) Glycolsäure und Ameisensäure bilden sich auch reichlich beim Erhitzen mit Alkohol.