

## 167. L. Henry: Ueber das Tribromhydrin.

(Eingegangen am 13. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Vor Kurzem theilte ich mit\*), dass das Tribromhydrin des Glycerins, welches durch die Einwirkung von Phosphorpentabromid  $PBr_5$  auf das Dibromhydrin entsteht, nicht isomer, sondern identisch ist mit dem Tribromhydrin des Allyls oder dem Tribromallyl.

Am Schlusse einer Arbeit über das Trichlorhydrin und dessen Isomere\*\*), die Hr. Friedel in der Correspondenz aus Paris\*\*\*) mittheilt, bespricht Hr. Berthelot das Tribromhydrin. Aufrecht haltend die Genauigkeit seiner früheren Untersuchungen bleibt er dabei, die Isomerie der beiden Tribromhydrine anzuerkennen und behauptet, dass, wenn ich das unter diesem Namen beschriebene Product nicht beobachtet hätte, sich dieses Product zersetzt oder sich nicht bildet unter den Bedingungen, unter welchen ich gearbeitet hätte.

Sehr gerne würde ich dies zugeben, aber nur unter zweifacher Bedingung:

1. Wenn die von Hrn. Berthelot für das Tribromhydrin angegebenen Eigenschaften eine Bestätigung fänden in denen, welche die Theorie und die am besten aufgestellten Analogien ihm ertheilen; aber es verhält sich nicht so. Ich glaube gezeigt zu haben, dass die Eigenschaften dieses Körpers wahrscheinlich dieselben des Tribromallyls sind.
2. Wenn ich wirklich unter ganz verschiedenen Bedingungen als Hr. Berthelot gearbeitet hätte: die isomeren Körper setzen sich in der That, so wie er es erwähnt und dafür Beispiele anführt, sehr leicht in einander um; ferner sind physikalische oder materielle Bedingungen einer Reaction oft von tiefer Bedeutung für die Natur des Körpers.

In diesem Falle würde die Umsetzung des Tribromhydrins in Tribromallyl eine Thatsache sein, analog derjenigen, welche von Hrn. Carius †) bei der Umsetzung des Bromäthylidens  $C_2H_4Br_2$  in Brom-

$CH_3$

äthylen  $CH_2Br$  durch Einwirkung lang anhaltender Wärme beob-

$CH_2Br$

achtet worden ist.

\*) Diese Berichte Jahrg. III S. 298.

\*\*) Comptes rendus 28. Mai 1870 et Bulletin de la Société Chimique de Paris, Mai 1870.

\*\*\*) Diese Berichte S. 418.

†) Annal. d. Chemie u. Pharm. CXXXI, S. 177.

Aber das Verfahren, das ich befolgte, um Tribromhydrin zu erhalten, unterscheidet sich in der That von dem, welches Hr. Berthelot angewendet hat, nicht in der Art und Weise der Darstellung und Bildung des Products, sondern einzig und allein in der Art der Reinigung.

Ich liess Phosphorpentabromid  $PBr_5$  auf das Dibromhydrin einwirken, wobei die Reaction schon in der Kälte stattfand; bevor ich jedoch das Product destillirte und rectificirte, trennte ich es von dem gebildeten Phosphoroxybromid  $POBr_3$ , indem ich letzteres durch Wasser wegnahm. Hr. Berthelot dagegen destillirt das Rohproduct der Reaction, ein Gemenge von  $(C_3H_5)Br_3$  und von  $POBr_3$ , das er alsdann mit Wasser behandelt und von Neuem rectificirt. Ich lasse seine eigenen Worte folgen, die, was er über seine Operationen angegeben hat, enthalten:

„Wenn man ein Gemenge von Dibromhydrin oder von Epibromhydrin und Phosphorperbromür destillirt \*), so liefert das mit Wasser behandelte und darauf destillirte Product der Reaction:

1. zwischen  $175^0$  und  $180^0$  das Tribromhydrin  $C_6H_5Br_3 = C_6H_8O_6 + 3HBr - 6HO$ .
2. gegen  $210^0$  eine eigenthümliche Verbindung  $C_6H_7Br_3O_2$ , die entweder als ein Hydrat des Tribromhydrins  $C_6H_5Br_3 + 2HO$ , oder als bromwasserstoffsäures Dibromhydrin  $C_6H_6Br_2O_2 + HBr$  \*\*) aufgefasst werden kann.

Diese unbedeutende Differenz in der Reinigungsweise des Products einer und derselben Reaction soll genügen, um die Verschiedenheit der Eigenschaften, die zwischen dem Tribromhydrin, das er beschrieben hat, und dem, was ich erhalten habe, besteht, zu erklären! Ich glaube es nicht. Wenn man, um Trichlorhydrin aus Phosphorpentachlorid  $PCl_5$  und Dichlorhydrin oder Epichlorhydrin darzustellen, das Rohproduct, das noch mit Phosphoroxychlorid  $POCl_3$  vermischt ist, destillirt, oder wenn man vor der Destillation dies Oxychlorür durch Wasser wegnimmt, so ist doch wohl in beiden Fällen das erhaltene Trichlorhydrin ein und dasselbe.

Uebrigens, um mich vollständig über diesen Punkt zu unterrichten, habe ich von Neuem Tribromhydrin dargestellt, indem ich in derselben Weise gearbeitet habe, wie sie Hr. Berthelot angiebt.

Ich habe die Flüssigkeit, die ein Gemisch von  $POBr_3$  und von  $(C_3H_5)Br_3$  durch die Reaction von Phosphorpentabromid  $PBr_5$  auf Dibromhydrin sich bildet, direct destillirt, aber ich habe nichts oder fast nichts zwischen  $175^0$  und  $180^0$  erhalten. Die Flüssigkeit fängt an bei  $190^0$  überzugehen, das Thermometer steht am Ende der Destil-

\*) Ich will noch bemerken, dass die Reaction in der Kälte stattfindet und vor jeglicher Destillation.

\*\*) Annal. de Chimie et de Physique, XLVIII, S. 320.

lation fast zwischen  $205^{\circ}$  und  $207^{\circ}$ . Alles dies erklärt sich leicht; Phosphoroxybromür siedet bei  $195^{\circ}$  und das Tribromhydrin bei  $218^{\circ}$ .

Das Destillationsproduct wurde mit Wasser behandelt, um  $\text{POBr}_3$  wegzunehmen, darauf mit Soda gewaschen, getrocknet über Chlorcalcium, alsdann rectificirt und bei  $210^{\circ}$  destillirt. Der grösste Theil geht jedoch zwischen  $215^{\circ}$  und  $220^{\circ}$  über.

Dies ist dasselbe Product, das ich früher erhalten habe und das identisch ist mit dem Tribromallyl.

Niemals habe ich das Product des Hrn. Berthelot erhalten, das zwischen  $175^{\circ}$  und  $180^{\circ}$  siedet.

Die Einwirkung des Phosphorpentabromids  $\text{PBr}_5$  auf das Epibromhydrin, eine Einwirkung, die sehr lebhaft ist, hat mir unter denselben Bedingungen ähnliche Resultate geliefert.

Ich möchte bemerken, dass es schwer ist, das Tribromhydrin im Zustande der absoluten Reinheit zu erhalten, d. h. vollständig farblos, neutral und zwischen  $218^{\circ}$  und  $219^{\circ}$  siedend. Dieser Körper ist sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit und Wasser und es hält schwer, ihn durch Chlorcalcium zu entwässern, das auf ihm schwimmt; daher ist nothwendig ihn zu krystallisiren und zu rectificiren, nachdem man den flüssigen, unreinen Theil hat abtropfen lassen. Die Krystallisation und die spätere Rectification sind nothwendig, um ihn in einem Zustande von Reinheit zu erhalten, der hinreicht, ihn alsdann mit Erfolg analysiren zu können.

In feuchter Luft und in Berührung mit Wasser verändert er sich bei gewöhnlicher Temperatur, indem er sauer wird, auch verbreitet er alsdann schwache Dämpfe. Das ist nicht der Fall, wenn er frisch bereitet wird.

Immerhin halte ich mich für berechtigt, die Identität des Tribromhydrins und des Tribromallyls noch ferner zu behaupten und anzunehmen.

Ich möchte am Schlusse bemerken, dass dieser Punkt weit wichtiger ist, als er mir zuerst schien: Wenn das Tribromallyl verschieden ist von dem Tribromhydrin, so muss das Glycerin, welches man aus ihm erhalten kann, auch verschieden sein vom gewöhnlichen Glycerin. Bestimmt ist es, dass Hr. Wurtz die Identität dieser beiden Glycerine nachgewiesen hat. Wenn die Ausgangsproducte verschieden sind, so müsste man hierbei eine Verschiebung der Atome während der Umbildung des Tribromallyls in Glycerin annehmen.

Uebrigens würde die Isomerie des Tribromhydrins und des Tribromallyls eine um so auffallendere Erscheinung sein, als sie allein und ganz ohne Beispiel dastehen würde mitten in der allgemeinen Identität oder strenger Analogie der correspondirenden Glycerin- und Allylverbindungen.

Loewen, den 10. Juni 1870.