

208. L. Henry: Vermischte Notizen.

(Eingegangen am 24. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

§. 1. Ueber die Isomerie der Glycerinderivate von der Formel $(C_3H_5)X_3$.

Wenn man für das Radical C_3H_5 des Glycerins die Structurformel



CH , welche immer wahrscheinlicher wird, annimmt, so folgen daraus

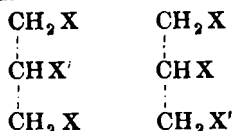


die nachfolgenden Bemerkungen für die Glycerinderivate $(C_3H_5)X_3$.

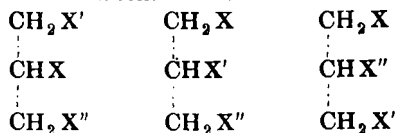
1. Die einfachen Derivate $(C_3H_5)X_3$, d. h. diejenigen, in welchen die 3 Radicale X (einfach oder zusammengesetzt) dieselben sind, können nur in einer Form bestehen; man kennt in der That nur ein Glycerin $C_3H_5(OH)_3$, nur ein Trichlorhydrin $C_3H_5Cl_3$, nur ein Tribromhydrin $C_3H_5Br_3$ etc. Ich will hier noch bemerken, dass die entsprechenden einfachen Derivate dieselben sind, ob sie direct vom Glycerin oder von den Allylverbindungen abstammen.

2. Die gemischten Derivate, d. h. diejenigen, in denen die Radicale verschieden sind, bestehen oder können in verschiedenen Formen bestehen. je nach dem die verschiedenen Radicale eine oder die andere Stelle einnehmen.

a) Die Doppelverbindungen $C_3H_5(X)_2X'$ können jede in zwei isomeren Arten bestehen.



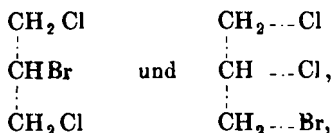
b) Die dreifachen Verbindungen $C_3H_5XX'X''$ können jede unter drei verschiedenen Formen existiren:



Man wird diese Isomeriefälle nur nach langen und genauen Untersuchungen, in Bezug auf die chemischen und physikalischen Eigenschaften dieser Körper, feststellen können. Die Vergleichung entsprechender, gesättigter Derivate $C_3H_5X_3$, welche einerseits vom Glycerin, andererseits von Allylverbindungen abstammen, werden hierfür grosse Dienste leisten.

Man sieht voraus, dass die Verschiedenheiten, welche zwischen diesen isomeren Producten bestehen, in vielen Fällen sehr gering sein werden.

Ich habe hauptsächlich beobachtet, dass die beiden Bichlorbromhydrine



welche man bei der Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf Chlorobromhydrin, und von Phosphorpentachlorid auf Dichlorhydrin erhält, ebenso wie die beiden Propylenchlorobromüre in Bezug auf ihre physikalischen Eigenschaften identisch sind.

Ich setze diese Untersuchungen fort.

§. 2. Ueber verschiedene Glycerinderivate.

Bichlorojodhydrin $(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Cl}_2\text{J}$.

Dieser Körper bildet sich bei Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Chlorojodhydrin $(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Cl} \cdot \text{J} \cdot (\text{HO})$. Man reinigt ihn nach dem gewöhnlichen Verfahren.

Die Substanz ist eine farblose Flüssigkeit, von schwach ätherartigem Geruch, welche an der Luft, wie die Jodverbindungen im Allgemeinen, sich braun färbt. Die Dichte bei 9° ist = 2,0476, der Körper siedet, ohne sich zu zersetzen, bei ungefähr 205° . Er reagirt neutral, wird aber schnell sauer, wenn er feucht ist. Er ist unlöslich im Wasser.

I. 0,3250 Grm. Substanz gaben 0,7086 Grm. eines Gemenges von 2 AgCl und AgJ.

II. 0,3946 Grm. gaben 0,8574 Grm. desselben Gemenges.

$(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Cl}_2\text{J}$	berechnet	gefunden	
$\text{C}_3\text{H}_5 = 41$		I.	II.
$\text{Cl}_2 = 71$	} 198 — 82,84 ♂	82,67	82,37
$\text{J} = 127$			

Simpson*) hat einen ähnlichen Körper bei der Einwirkung von Chlorjod auf Jodallyl $(\text{C}_3\text{H}_5)\text{J}$ erhalten.

Chlorobromojodhydrin $(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Cl} \cdot \text{Br} \cdot \text{J}$.

Dieser Körper entsteht, wenn man Phosphorpentabromid auf Chlorojodhydrin wirken lässt und ihn auf die gewöhnliche Weise reinigt.

Er besitzt ähnliche Eigenschaften, wie $(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Cl}_2\text{J}$.

Er ist eine farblose, neutrale Flüssigkeit, wenn er frisch bereitet ist, welche einen schwach ätherischen Geruch besitzt. Die Substanz wird im Lichte schnell braun, und bei Gegenwart von Wasser sauer. Sie ist unlöslich im Wasser. Dichte bei $9^\circ = 2,325$. Man kann den

*) Ann. Ch. Ph. CXXXVI. S. 141.

Körper nicht destilliren, weil er sich dabei unter Bildung von Jod und sauren Dämpfen zersetzt.

I. 0,3972 Grm. gaben 0,7924 Grm. eines Gemenges von Allyl, AgBr und AgJ.

II. 0,3470 Grm. eines anderen Productes gaben 0,6986 Grm. des-
selben Gemenges.

C_3H_5ClBrJ	berechnet	gefunden	
		I.	II.
$C_3H_5 = 41$	} 242,5 85,53 g	} 85,39	86,16.
Cl = 35,5			
Br = 80			
J = 127			

Ich habe ein ähnliches Product bei der Einwirkung von Chlorjod auf Bromallyl erhalten.*

Chlorobromonitrin $(C_3H_5)ClBr(NO_3)$.

Dieses Product entsteht bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Chlorobromhydrin $(C_3H_5)(HO)BrCl$. Man fügt letzteres in kleinen Portionen unter Umrühren zu dem Gemenge von Salpeter- und Schwefelsäure. Die Reaction ist wenig lebhaft; das Product sinkt zu Boden, man wäscht es mit Sodalösung und Wasser und trocknet es über $CaCl_2$.

Man erhält so eine dicke Flüssigkeit, welche frisch bereitet farblos ist, sich jedoch bald braun färbt; sie besitzt einen stechenden Geruch und einen bittersauren Geschmack und ist unlöslich im Wasser. Die Dichte bei $+9^\circ$ ist = 1,7904. Der Körper ist schwer verbrennlich.

I. 0,5396 Grm. gaben 0,8014 Grm. eines Gemengas von AgCl und AgBr und 0,0077 Grm. Ag.

II. 0,5320 Grm. gaben 0,8067 Grm. AgBr + AgCl und 0,0041 Grm. Ag.

$(C_3H_5)ClBr(NO_3)$	berechnet	gefunden	
		I.	II.
$C_3H_5 = 41$	} 115,5 52,81 g	} 52,65 g	53,24 g
Cl = 35,5			
Br = 80			
N = 14			
$O_3 = 48$			

Chloronitroschwefelsaures Glycerin $(C_3H_5)Cl(NO_3)(HSO_4)$.

Dieser Körper bildet sich bei der Einwirkung rauchender Salpetersäure auf chloroschwefelsaures Glycerin*) oder bei der Einwirkung eines Gemenges von Salpeter- und Schwefelsäure auf Epichlorhydrin. Er ist eine sehr dicke, zähe Flüssigkeit, welche nicht destillirbar und in Wasser unlöslich ist. Diese verschiedenen dreifachen Glycerinäther, welche 3 verschiedenen Säuren entsprechen, haben ein gewisses In-

*) Diese Berichte III. S. 351.

**) Oppenheim, diese Ber. III. S. 785.

teresse, weil sie einen Beweis für die Dreiatomigkeit des Glycerins bilden.

Bichloroacetin $(C_3H_5)Cl_2(C_2H_3O_2)$.

Man erhält dieses Product bei der Einwirkung des Dichlorhydrins $(C_3H_5)Cl_2(HO)$ auf Acetylchlorid. Man erhitzt das Gemenge am Rückflusskühler im Wasserbade, bis die HCl-Entwicklung aufhört. Alsdann destillirt man, wobei der grösste Theil bei $190-205^\circ$ übergeht; diese Portion wurde nach dem Waschen mit Sodalösung und Trocknen über $CaCl_2$ rectificirt. Man erhält so eine farblose, neutrale Flüssigkeit von erfrischem Geruch. Seine Dichte bei 8° ist = 1,274, er siedet unzersetzt bei gewöhnlichem Druck bei $194-195^\circ$ (uncorrigirt).

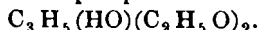
I. 0,3744 Grm. gaben 0,6362 Grm. AgCl.

II. 0,4078 „ „ 0,6906 „ AgCl.

$(C_3H_5)Cl_2(C_2H_3O_2)$	berechnet	gefunden	
		I.	II.
$C_5 = 60$			
$H_8 = 8$			
$Cl_2 = 71$	41,52	41,93	41,88
$O_2 = 32$.			

Bromodiäthylin des Glycerins $(C_3H_5)Br(C_2H_5O)_2$.

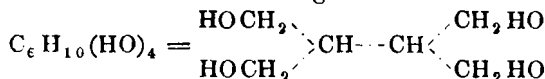
Man erhält diesen Körper, wie das entsprechende Chloroäthylin, bei der Einwirkung des Phosphorpentabromids auf Diäthylin



Der Körper ist eine schwach gelbgefärbte Flüssigkeit von ätherischem, stechendem Geruch; sein Dampf reizt zu Thränen, er ist unlöslich in Wasser, seine Dichte bei 8° ist = 1,258, er siedet ohne Zersetzung bei ungefähr 200° ($195-205^\circ$).

0,3274 Grm. Substanz gaben 0,2932 Grm. AgBr, was 38,08 % Brom entspricht, die Formel $(C_3H_5)Br(C_2H_5O)_2$ verlangt 37,91 %.

Mein Zweck bei der Darstellung dieses Körpers war, aus demselben das Aetherderivat eines 4atomigen Alkohols



darzustellen. In dieser Absicht liess ich Natriumamalgam auf die Lösung des Bromodiäthylins in absolutem Aether wirken, habe jedoch das erwartete Product nicht erhalten. Es ist wahr, dass die Mengen, mit welchen ich arbeitete, gering waren. Ich werde später auf diese Reaction zurückkommen.

§. III. Darstellung des Dichlorhydrins.

Ich habe in den letzten Jahren zu verschiedenen Malen grössere Mengen Dichlorhydrins bereitet.

Ich glaube, dass es nicht ohne Nutzen sein wird, einige Details

über diesen Gegenstand zu geben. Das Verfahren, welches mir die beiden Resultate gab, ist das, welches Berthelot und Reboul angewendet haben, d. h. die Einwirkung gasförmiger Salzsäure auf ein Gemenge von concentrirtem Glycerin und Eisessig.

Beim Sättigen mit Salzsäure nimmt das Gemenge bedeutend am Volum zu. 2 Liter Glycerin, welche man so lange erhitzt hatte, bis das Thermometer 170° zeigte, und 1200 CC. Eisessig oder im Ganzen 3200 CC. gaben 4700 CC. Product.

Ich bereitete das Salzsäuregas durch Erhitzen roher Salzsäure des Handels; es ist dies die beste und vortheilhafteste Methode. Um das Gas zu trocken, lässt man es zuerst durch eine leere, in kaltgehaltenem Wasser stehende Flasche, dann durch H_2SO_4 und endlich durch $CaCl_2$ gehen. Die Säure wird in zwei grossen Kolben, welche im Ganzen ungefähr 5—6 Liter enthalten und zur Hälfte gefüllt sind, erhitzt. Zum vollständigen Sättigen eines Gemenges von 2 Litern Glycerin und 1200 CC. Eisessig muss man dieselben dreimal wechseln. Man braucht daher im Ganzen ungefähr das von 18 Litern flüssiger, roher Salzsäure entwickelte Gas, d. h. ein wenig mehr als 20 Kilogramm roher Salzsäure. Die Operation ist, selbst wenn man nicht sehr rasch erhitzt, in 7—8 Stunden beendigt.

Wenn man das mit HCl gesättigte Gemenge destillirt und die von 180 — 220° übergehenden Portionen mit dem Product mischt, welches sich auf Zusatz von Soda zu den bei 140 — 180° siedenden ausscheidet, erhält man etwas mehr rohes Dichlorhydrin (Dichlorhydrin und Acetochlorhydrin) als man Glycerin anwandte (in Volumen).

3600 CC. rohes Dichlorhydrin, wie man es beim Sättigen von Glycerin und Eisessig mit HCl nach der Destillation bis zu 220° erhält, geben beim Behandeln mit KHO ungefähr 2200 Grm. rohes Epichlorhydrin, woraus man beim Destilliren 1200—1300 Grm. reines Epichlorhydrin und 650 CC. unverändertes Dichlorhydrin erhält.

Man weiss, dass sich Epichlorhydrin mit HCl verbindet und ohne erheblichen Verlust reines Dichlorhydrin liefert; 92 Theile Epichlorhydrin entsprechen theoretisch 128 Theilen Dichlorhydrin; es folgt daraus, dass man mit 3600 CC. rohen Dichlorhydrins ungefähr 1700 Grm. reines Dichlorhydrin erhalten kann.

§. 4. Ueber die Glycerinsäureäther.

Glycerinsäureäther $(C_3 H_3 O) (HO)_2 (C_2 H_5 O)$.

In seiner Arbeit über die Glycerinsäure bemerkt Debus,*) dass es ihm nicht gelungen sei, den Aether derselben auf den verschiedenen indirecten Wegen, welche er angiebt, zu erhalten. Da ich diesen Körper bei Gelegenheit meiner Untersuchungen über die salpeter-

*) Ann. der Ch. u. Pharm., T. CVI., S. 92 u. ff.

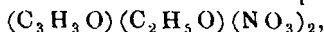
sauren Aether der alkoholischen Säuren nothwendig brauchte, habe ich versucht denselben darzustellen, und es ist mir gelungen, denselben auf dieselbe Weise zu erhalten, wie man die Aether der Glycolsäure und Milchsäure erhält.

Ich erhitzte während einiger Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 170—190° ein Gemenge von 1 Volumen sehr syrupdicker Glycerinsäure und 3—4 Volumen absoluten Alkohols.

Das Gemenge wird hierauf destillirt; nachdem der Alkohol verdampft ist, steigt das Thermometer rasch auf 200°, der grösste Theil geht bei 220° über, bei 240° bläht sich der Rückstand auf und es destilliren saure Producte. Der von 200—250° destillirende Theil wird abermals destillirt und dabei das bei 220—250° übergehende besonders aufgefangen. Dieser Theil wird nochmals destillirt, was dabei bei 230—240° siedet, ist das Product.

Das glycerinsäure Aethyl ist eine dicke, zähe, farblose Flüssigkeit von bitterem Geschmack, welche neutral reagirt, jedoch in feuchter Luft oder in Berührung mit Wasser schnell sauer wird. Seine Dichte bei 6° beträgt 1,193. Es siedet bei ungefähr 230—240° bei gewöhnlichem Druck (uncorrigirt).

Salpeterschwefelsäure verwandelt den Körper in



welcher ein leichtverbrennliches, in Wasser unlösliches, schweres Oel bildet.

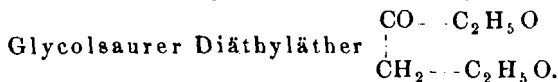
Phosphorpentachlorid wirkt heftig auf Glycerinsäureäther und giebt ein chlorhaltiges unlösliches Product, welches wahrscheinlich chlorpropionsaures Aethyl $CH_2Cl-CH_2-CO(C_2H_5O)$ ist. Die Menge dieses Körpers war zu gering, um ihn zu analysiren. Die Analyse von $(C_3H_3O)(HO)_2(C_2H_5O)$ wurde von Hrn. D. Henninger ausgeführt (mit CuO im Sauerstoffstrom).

I. 0,5062 Grm. Subst. gaben $CO_2 = 0,8194$ und $H_2O = 0,3458$ Grm.

II. 0,4621 „ „ „ $CO_2 = 0,7466$ „ $H_2O = 0,3100$ „

$C_3H_5(C_2H_5)O_4$	berechnet	gefunden	
		I.	II.
$C_5 = 60$	44,77 %	44,14	44,23 %
$H_{10} = 10$	7,46	7,59	7,77
$O_4 = 64$			

§. V. Ueber die glycolsäuren Diäthyläther.



Hr. Heintz hat diesen Körper durch Erhitzen von Jodäthyl und äthylglycolsäurem Natrium*) dargestellt. Diese Darstellungsweise er-

*) Ann. d. Chem. u. Pharm., T. CXXX, S. 27.

fordert sehr lange Zeit, wie dies Hr. Heintz selbst bemerkt. Man erhält diesen Körper leicht und schnell bei der Einwirkung des Monochloressigsäureäthers auf Natriumalkoholat. Ein Atom Natrium für ein Molecül Aether.

Man fügt die Auflösung des Natriumalkoholats in absolutem Alkohol nach und nach zu dem Monochloressigsäureäther; die Reaction ist lebhaft und es fällt Na Cl nieder. Man erhitzt während einiger Zeit am Rückflusskühler. Wenn man zu der filtrirten alkoholischen Lösung Wasser giesst, wird nichts ausgefällt. Man muss daher den Alkohol destilliren, das Thermometer steigt hierbei rasch auf 150°. Das alsdann übergehende Product wird mit Wasser gewaschen, über CaCl₂ getrocknet und dann rectificirt.

Die Dichte dieses Körpers bei 150° is. = 6,9770.
Loewen, Juli 1871.

209. C. Engler: Ueber das Brombenzonitril.

(Eingegangen am 24. Juli; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Schon früher (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXXIII., S. 144) habe ich Versuche ausgeführt, welche die Darstellung eines gebromten Benzonitrils zum Zweck hatten. Es gelang mir damals nicht, auch beim Erhitzen des Benzonitrils mit dem Brom bis auf 150°, einigermaassen beträchtliche Mengen der gesuchten Verbindung zu erhalten. Die Darstellung eines Monobrombenzonitrils gelingt jedoch leicht, wenn man von der Brombenzoësäure ausgeht, diese in den Aether, dann in das Amid und letzteres in das Nitril überführt. Bei den folgenden Versuchen ging ich von der nach der Methode von Reinecke dargestellten Brombenzoësäure aus.

Brombenzoësäure-Aether, C⁶H⁴Br. CO. OC²H⁵, wurde beim Hindurchleiten von salzsaurem Gas durch eine siedende, alkoholische Lösung der Brombenzoësäure erhalten. Die Operation muss ziemlich lange Zeit fortgesetzt werden, wenn sämtliche Brombenzoësäure in den Aether übergeführt werden soll. Aus der alkoholischen Lösung wurde der Aether mit Wasser gefällt, über Chlorcalcium getrocknet und abdestillirt. Er bildet eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die bei 259° siedet.

Da der von V. Meyer dargestellte Brombenzoësäure-Methyläther fest ist, vermuthete ich, dass vielleicht mein Brombenzoësäure-Aether nur durch irgend eine Beimengung flüssig sei. Ich erhielt jedoch auch nach oft wiederholtem Fractionniren immer nur denselben flüssigen Aether.

Brombenzamid, C⁶H⁴Br. CO. NH². Die Umsetzung des Brombenzoësäure-Aethers in das Amid geht nicht mit derselben Leich-