

Theorie:	Versuch:	
	I.	II.
C = 65.45	65.50	65.38
H = 5.45	5.85	5.79.

Die ursprüngliche braune Masse zeigte ebenfalls deutlich die Reactionen des Brenzcatechins, ein sicherer Beweis, dass es als solches schon in der geschmolzenen Masse vorhanden war und sich nicht erst bei der Destillation bildete.

Um zu erfahren, aus welchem Theile der Kohle die Bildung des Brenzcatechins vor sich gehe, wurde Braunkohle mit Aether vollständig extrahirt und der unlösliche Theil auf die oben beschriebene Art mit Aetznatron behandelt, in der Schmelze konnte jetzt der Nachweis des Brenzcatechins nicht geliefert werden. Die Bildung des Brenzcatechins kommt daher dem bituminösen und im Aether löslichen Theile zu, was übrigens auch durch einen directen Versuch bewiesen wurde.

Es wurden nun eine Reihe von Kohlen auf dieselbe Art behandelt und nur bei Einwirkung der schmelzenden Alkalien auf junge Kohlen, welche noch deutlich Holzstructur zeigten, wie die Karbitzer Kohle und die Traunthaler Kohle, die Bildung von Brenzcatechin beobachtet.

Auf Steinkohlen reagirten die schmelzenden Alkalien gar nicht ein und bei Anwendung von Steierdorfer, Fünfkirchner, Grünbacher, Kirchberger Kohle und Kohle von Annathal wurde zwar eine Einwirkung, nicht aber die Bildung von Brenzcatechin beobachtet.

Laboratorium des Prof. Dr. A. Bauer.

Wien, am 1. März 1872.

54. L. Henry: Untersuchungen über die Glycerinderivate.

(Eingegangen am 11. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.

Vorläufige Mittheilung.

IV. Ueber die Glycid-Verbindungen.

Seit einiger Zeit schon habe ich Untersuchungen über die Derivate $(C_3H_4)X_2$, welche die dreisäurigen Glycerinäther, entsprechend den Wasserstoffsäuren der Halogene $(C_3H_5)X_3$, bei der Einwirkung von kaustischen Alkalien durch Wegnahme der Elemente eines Moleküls der Säure HX geben, angestellt. Diese Verbindungen $(C_3H_4)X_2$ sind dieselben, welche Hr. Berthelot mit dem Namen Epidichlorhydrin $(C_3H_4)Cl_2$ und Epidibromhydrin $(C_3H_4)Br_2$ etc. be-

zeichnet hat und welche die zweifachsalzsauren und zweifachbromwasserstoffsäuren Glycide des Hrn. Reboul*) ausmachen.

Diesen interessanten Körpern fehlt noch trotz der so bemerkenswerthen Arbeiten, die über sie zuerst vornehmlich von Reboul**) und später von den HH. Pfeffer und Fittig***) und andern unternommen sind, ein in der chemischen Klassifikation geeigneter Platz.

In Anbetracht der Ausdehnung, die ich meinen Untersuchungen geben muss und der Zeit, während welcher dieselben mich in Anspruch nehmen werden, bevor sie vollständig ausgeführt, einer definitiven Veröffentlichung übergeben werden können, halte ich es, um mir den Vortheil und die Möglichkeit zu wahren ungestört in der Fortsetzung vorzuschreiten, für angemessen, heute, wo die Glycerinderivate der Gegenstand der Erforschung so vieler Chemiker sind, in dieser vorläufigen Notiz die Richtung und den Zweck und wozu ich schon gelangt bin, anzugeben.

Die zweisäurigen Glycide des Hrn. Reboul sind nichts anderes als gechlorte oder gebromte Substitutionsprodukte der entsprechenden Allyläther.

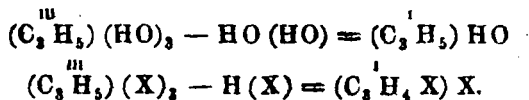
Epidichlorhydrin
Zweifachchlorwasserstoffsäures Glycid $(C_3 H_4) Cl_2 = (C_3 H_4 Cl) Cl$
Chlorür des Monochlorallyl.

Epidibromhydrin
Zweifachbromwasserstoffsäures Glycid $(C_3 H_4) Br_2 = (C_3 H_4 Br) Br$
Bromür des Monobromallyl.
 $(C_3 H_4 Br) Cl$
Chlorür des Monobromallyl.

Epiclorobromhydrin
Chlorbromwasserstoffsäures Glycid $(C_3 H_4) Cl Br = (C_3 H_4 Cl) Br$
Bromür des Monochlorallyl
etc. etc.

Die Art und Weise der Darstellung dieser Verbindungen, ihre schon bekanten Eigenschaften und die, welche ich kennen gelernt habe, bestätigen diese Auffassung.

Die Reaction, die Anlass zur Bildung dieser Körper giebt, ist im Grunde dieselbe wie die, welche das Glycerin in Allylalkohol umzubilden dient, eine Reaction, deren Ausführung so schön von den HH. Tollens und A. Henninger †) angegeben ist.



Diese Körper zeigen in demselben Grade, wie die sogenannten

*) Ann. Chim. et Phys. 60. (III. Serie.)

***) Ibidem.

***) Annalen der Chemie und Pharmacie 135. S. 357.

†) Ibid. 156, S. 134.

Allylverbindungen, den Charakter der lückenhaften oder nicht-gesättigten Verbindungen; sie verbinden sich bekanntlich unter lebhafter Addition mit den Halogenen, dem Chlorjod und der unter-chlorigen Säure, so wie ich es seither beobachtet habe. In einer künftigen Mittheilung will ich auf die wichtige Einwirkung der unter-chlorigen Säure zurückkommen.

Ebenso wie die Allylderivate, das Allylchlorür und -bromür etc. bilden sie genau Doppelzersetzung mit verschiedenen Metallverbindungen, aber nur mit Hilfe des einen von den Atomen der Halogene, welches sie in sich aufnehmen und mit dem sie einfachgechlorte oder einfachgebromte Allylderivate bilden.

Hr. Reboul*) hat schon die Einwirkung des Ammoniaks auf das zweifachbromwasserstoffsäure Glycid und die des Natriumäthylats auf das zweifachchlorwasserstoffsäure Glycid studirt; ich habe seit dem das Monochlor- und Monobromallylacetat $(C_3 H_4 Cl) C_2 H_5 O_2$ und $(C_3 H_4 Br) C_2 H_5 O_2$ und Monochlor- und Monobromallylsulfo-cyanat $(C_3 H_4 Cl) CSN$ und $(C_3 H_4 Br) CSN$ erhalten, indem ich die gewöhnliche Methode befolgte und zweifachchlor- und zweifachbromwasserstoffsäures Glycid auf essigsäures Kalium und Sulfo-cyan-kalium in alkoholischer Lösung wirken liess. Diese Doppelzersetzungen bilden sich rasch und glatt.

Die Sulfo-cyanate scheinen mir einer speciellen Erwähnung werth, denn sie zeigen vollständig den Allylcharacter der Ausgangsprodukte. — Das Monochlorallylsulfo-cyanat, welches ich bis jetzt vornehmlich untersucht habe, ist in allen Punkten analog dem Senföl; es ist eine farblose Flüssigkeit von sehr stechem Geruch, besitzt eine Dichte von 1,27 bei $+ 12^{\circ} C.$ und siedet gegen 185° , indem es eine leichte Zersetzung erleidet, verbindet sich lebhaft mit Ammoniak und giebt einfachgechlortes Thiosinnamin $C_3 H_4 Cl \begin{matrix} \text{--- HN} \\ \text{H}_2 \text{N} \end{matrix} \} CS$, das vollständig fest ist, krystallisirt und bei $+ 90 - 91^{\circ}$ schmilzt.

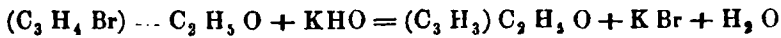
Das Monobromallylsulfo-cyanat siedet gegen 200° und das Monobromthiosinnamin schmilzt bei $110^{\circ} - 111^{\circ}$.

Den Monobromäthylallyläther $(C_3 H_4 Br) C_2 H_5 O$ habe ich durch eine Reaction erhalten, die mir in mehr als einer Beziehung interessant erschien, nämlich durch Einwirkung der kaustischen Alkalien auf das Aethyloxybibromhydrin $(C_2 H_5)_2 Br_2 \text{---} (C_2 H_5 O)_2$, eine Verbindung von Aethyl-Allyl-oxyd $(C_3 H_5) \text{---} (C_3 H_5) O$ mit Brom. Man destillirt dieses Aethylbromhydrin über kaustische Soda in kleinen Stücken aus einer im

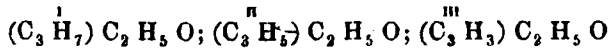
*) l. c. S. 47. und 64.

Oelbad erhitzten Retorte. Die Reaction beginnt gegen 150—160°, sie verläuft glatt und die Ausbeute ist fast die theoretische.

Der Monobromäthylallyläther (C_2H_5) (C_3H_4Br) O so dargestellt, ist eine farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch, unlöslich in Wasser, besitzt eine Dichte von 1,26 bei + 12° C und siedet bei 130—135° C. Mit kaustischem Kali in alkoholischer Lösung erhitzt liefert dieser Körper in reichlicher Menge und schnell Propargyläther (C_3H_3) C_2H_5 O.

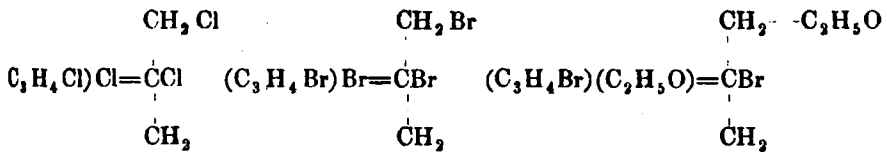


Ich zweifle nicht, dass dies die vortheilhafteste Methode zur Darstellung dieses so merkwürdigen Körpers ist. Auf diese Reaction beabsichtige ich nächstens ausführlich zurückzukommen. Der Monobromäthylallyläther bildet den ganz natürlichen Uebergang zwischen dem Propargyläther und den ursprünglich gesättigten Verbindungen, dem Glycerin und dem Propylalkohol.

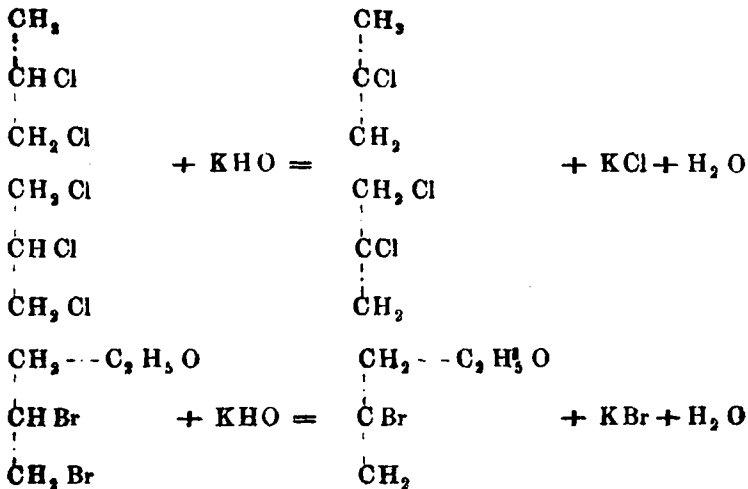


Das Aethoxybichlorhydrin (C_3H_5) $Cl_2 \dots C_2H_5O$ verhält sich mit kaustischen Alkalien wie das bromirte entsprechende Produkt und giebt das Monochloräthylallyl (C_2H_5) (C_3H_4Cl) O, das bei 120° C siedet.

Was die Structur der Gruppe (C_3H_4X), des Monochlor- oder Monobromallyl anbetrifft, so nehme ich an, dass das Atom X des Halogenkörpers, wie in dem gechlorten Propylen $CH_2 \dots CCl \dots CH_2$, sich an das mittlere Kohlenstoffatom in der Kohlenstoffkette $C \dots C \dots C$ anlagert; die zweifachchlorwasserstoff- und bromwasserstoffsäuren Glycide besitzen daher folgende Structurformeln:



Die Art der Darstellung dieser Körper führt uns naturgemäss zu dieser Anschauung; die Körper bilden sich in der That auf Kosten der ursprünglichen Körper durch eine Reaction, die in allem derjenigen ähnlich ist, welche das Chlor- und das Brompropylen auf Kosten des Chlorürs und des Bromürs des Propylens liefert:



Die Einwirkung des kaustischen Alkalis erstreckt sich nur auf zwei der Kohlenstoffatome in der Kohlenstoffreihe C---C---C, auf das mittlere und das äussere; der andere Kohlenstoffring, CH₃, CH₂ Br, oder CH₂---C₂H₅O bleibt intact und ausserhalb der Reaction.

Folgendes ist übrigens eine Reaction, die als experimentale Probe dient, die Structur dieser Körper so zu betrachten. Im Laufe der schönen Untersuchungen über die Isomerie in den Allyl und Propylenverbindungen hat Hr. A. Oppenheim*) nachgewiesen, dass das Chlorpropylen C₃H₅Cl oder CH₃---CCl---CH₂, welches zu den Verbindungen gehört, deren Structur am sichersten feststeht, sich in gewöhnliches Aceton CH₃---CO---CH₃ verwandelt, wenn man es mit concentrirter Schwefelsäure behandelt; wenn das zweifachchlorwasserstoffsäure Glycid C₂H₄Cl₂ dieselbe Structur wie das Chlorpropylen

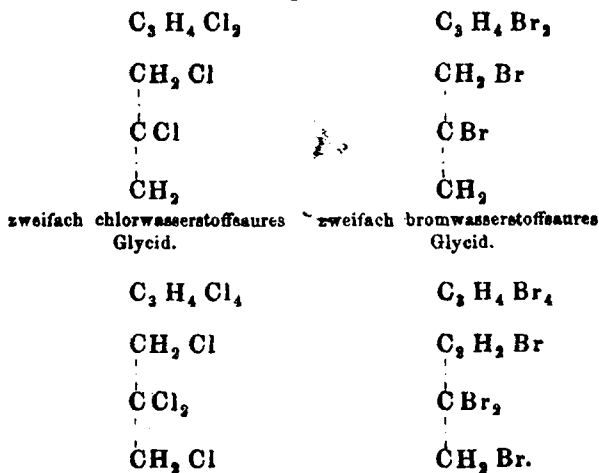


besitzt, muss es unter denselben Bedingungen Monochloraceton CH₂Cl---CO---CH₃ geben. Dies habe ich nachgewiesen. Ich habe ungefähr 45 Grm. reines zweifachchlorwasserstoffsäures Glycid mit annähernd 250—300 Grm. concentrirter Schwefelsäure in einem Kolben gemischt und 15 Minuten ungefähr bis zur vollständigen Lösung geschüttelt. Die Reaction verläuft sehr gut von Statten, das Gemisch färbt sich hellbraun gegen Ende, doch ohne irgend wie zu

*) Annalen der Chemie und Pharm. Suppl. Band 6. S. 352.

verkohlen und entwickelt viel Salzsäure. Mit Wasser in grosser Menge der Destillation unterworfen, lieferte mir das Gemisch eine ansehnliche Quantität Monochloraceton, eine ölige Flüssigkeit, die in Wasser unlöslich ist, eine Dichte von 1,17 besitzt und fast ganz bei 118—120° siedet. Das Monochloraceton ist übrigens eins der charakteristischen Produkte. Ich halte diese Umsetzung vom Gesichtspunkt der Constitution der zweisäurigen Glycide aus für sehr wichtig.

Dies angenommen, ergibt sich die Structur der vierfach chlor- und vierfachbromwasserstoffsäuren Glycide $C_3H_4Cl_4$ und $C_3H_4Br_4$ von selbst und kann durch folgende Formeln veranschaulicht werden:



Wenn dies so ist, erkennt man, dass das vierfach chlorwasserstoffsäure Glycid $C_3H_4Cl_4$ durch die Einwirkung von PCl_5 auf Dichloraceton $CH_2Cl - CO - CH_2Cl$, erhalten durch Oxydation des symmetrischen Dichlorhydrins $CH_2Cl - CH - HO - CH_2Cl$ vermittelst Chromsäure*), dargestellt werden kann, was ich bald zu beweisen mir vornehme. Mich länger aufzuhalten bei der Aufstellung von zahlreichen Schlüssen, die sich aus den soeben kurz zusammengefasst angeführten Ideen und Thatsachen ergeben und bei den verschiedenen Umbildungen, die ich auszuführen hoffe, halte ich für unnötig.

Zum Schluss muss ich Folgendes bemerken:

- 1) Das zweifachbromwasserstoffsäure Glycid, das Produkt der Einwirkung kaustischer Alkalien auf Tribromhydrin, ist, wie es mir scheint, derselbe Körper, den Hr. Tollens**)

*) Markownikoff, diese Berichte IV, S. 562.

Glutz und Fischer, Journal für practische Chemie 4, S. 56.

***) Annal. der Chem. u. Pharmacie 156, S. 168.

durch Einwirkung von Natrium auf dasselbe Tribromhydrin (Allyltribromür) erhalten hat.

- 2) Die Richtigkeit des Siedepunktes 151—152° C, den Hr. Reboul*) von diesem Körper angiebt, habe ich nicht finden können; ich habe stets gefunden — und dies bezieht sich auch auf den Körper des Hrn. Tollens —, dass der Körper ungefähr 10 Grade niedriger siedet. Die übrigens so schöne Arbeit des Hrn. Reboul ist im Jahre 1860 veröffentlicht worden; doch der Autor lässt sich nicht über die Natur des angewandten Tribromhydrins aus. Seitdem habe ich gezeigt, dass das von Hrn. Berthelot beschriebene und analysirte Tribromhydrin nicht rein war und dass dieser Körper in Wirklichkeit dieselben Eigenschaften besitzt, wie das Tribromallyl, mit dem er identisch**) ist.

Loewen, 9. März 1872.

55. Peter Griess: Ueber Abkömmlinge der Uramidobenzoesäure.

(Eingegangen am 12. März; verlesen in der Royal Society, London,
22. Februar 1872.)

Zweite Notiz.

In einer früheren Notiz***) habe ich mitgetheilt, dass durch die Einwirkung von starker Salpetersäure auf Uramidobenzoesäure eine neue Säure von der Zusammensetzung $C_8H_6N_4O_7$ entstehe und angegeben, dass sich dieselbe als Dinitroverbindung der Uramidobenzoesäure betrachten lasse: $C_8H_6N_4O_7 = C_8H_6(NO_2)_2N_2O_3$. Ich habe inzwischen Thatsachen aufgefunden (welche ich weiter unten näher erwähnen werde), die den Beweis liefern, dass diese ursprünglich für homogen gehaltene Säure in Wirklichkeit ein Gemisch von drei verschiedenen, aber isomeren Säuren, von der angegebenen Zusammensetzung ist, welche Säuren aber unter sich eine so grosse Aehnlichkeit zeigen, dass es unmöglich erscheint, sie nach den gewöhnlichen Methoden von einander zu trennen.

In der erwähnten Notiz habe ich ferner erwähnt, dass die (nunmehr als ein Gemisch erkannte) Dinitrouramidobenzoesäure, wenn man dieselbe längere Zeit mit Wasser zum Kochen erhitzt, zwei neue isomere Säuren von der Zusammensetzung der Nitroamidobenzoesäure:

*) l. c. S. 43.

**) Diese Berichte III, S. 298 u. 601.

***) Diese Ber. 1869. 484.