

ab, welche er als das Hauptproduct der Einwirkung des Natriums auf den Essigäther auffasst. Interpretirt man die Einwirkung des Acetylchlorids im Sinne dieser Auffassung, so müsste in erster Linie ein der obigen Natriumverbindung entsprechendes Acetylderivat entstehen, welches sich in zweiter Linie mit den Elementen des Wassers umsetzen würde in Essigsäure und Aethyldiacetsäure. Das Acetylchlorid wirkte also in letzter Instanz wie Salzsäure. Ist dem aber so, so könnte man denken, dass andere Säurechloride ein ähnliches Ergebniss liefern würden.

Ich habe zu dem Ende das Benzoylchlorid auf Natriumessigäther einwirken lassen, allein, obwohl ich den Versuch in erheblich grossem Maassstabe angestellt habe, so liess sich doch aus dem offenbar sehr complexen Reactionsproducte, welches eine erhebliche Menge von benzoësauren Aethyläther enthielt, keine Aethyldiacetsäure darstellen. In dem Destillat waren nur ganz geringe Mengen einer zwischen 170—190° siedenden Flüssigkeit enthalten, welche keine von den charakteristischen Eigenschaften der Aethyldiacetsäure besass.

Ich enthalte mich jeder weiteren Auseinandersetzung über die Einwirkung des Benzoylchlorids auf den Natriumessigäther, da diese Untersuchung noch nicht vollendet ist.

147. A. Steiner: Ueber gebromte Aether der Essigsäure.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CXCII.)

Es handelte sich darum, eine grössere Menge dibromirten Methans auf eine leichte Weise darzustellen. Zu dem Zwecke schien das essigsaure Methyl, das nach der Angabe der meisten Lehrbücher¹⁾ durch die Einwirkung des Broms bei höherer Temperatur (150°) in Brommethyl, Mono- und Dibromessigsäure zerfallen soll, ein geeignetes Material abgeben zu können, indem das abgespaltene Methylbromid durch weitere Einwirkung des Broms in das Dibrommethan übergehen konnte. Es wurde daher ein Molecul des Aethers mit etwas mehr als 5 Atomen Brom unter guter Abkühlung gemischt, und in geschlossener Röhre mehrere Stunden bis 170° erhitzt. Das Reactionsproduct, das von etwas freiem Brom dunkel gefärbt ist, bildet zwei Schichten, eine obere sehr leicht bewegliche, und eine untere ölrartige. Beim Oeffnen des Rohres entweicht sehr viel HBr, zugleich verschwindet die aus Brommethyl bestehende obere Schicht, die durch die entweichende HBr fortgerissen wird. Bei der Destillation des Productes geht ausser etwas freiem Brom bis 190°, wo die Flüssigkeit zu sieden

¹⁾ Siehe z. B. Fittig, org. Chemie.

anfängt, nur wenig über, von da an steigt das Thermometer ununterbrochen, bis die ganze Masse unter fortwährender HBr-Entwicklung übergegangen ist. Der Rückstand verkohlt.

Bei öfterer Destillation zersetzt sich die ganze Masse unter immer wiederkehrender HBr-Entwicklung. Wird das Reactionsproduct, nachdem die flüchtigen Theile abdestillirt sind, mit Wasser gemischt, so erstarrt ein kleiner Theil nach einigen Augenblicken zu einer blättrig krystallinischen Masse, die die Augen furchtbar angreift. Die Krystallmasse sogleich abfiltrirt, und aus wenig Alkohol umkrystallisirt bildet weisse Nadeln, die schon bei gewöhnlicher Temperatur etwas flüchtig sind. Sie enthalten kein Wasser.

Sie sind der Analyse zufolge essigsäures Methyl, in dem alle Wasserstoffatome durch Brom ersetzt sind:

Berechnet für C ₃ Br ₆ O ₂ .	Gefunden.			
	I.	II.	III.	IV.
Br 87.6	87.9	87.8	—	—
C 6.57	—	—	6.7	—
H —	—	—	—	0.1.

Der Schmelzpunkt ist bei 86—87° gefunden worden. Der Körper zersetzt sich leicht und schnell mit Alkalien; alkoholisches Ammoniak erzeugt humusartige Substanzen. Wegen Mangel an Substanz sind die Zersetzungsproducte nicht untersucht worden. Die vom sechsfachbromirten essigsäuren Methyl abfiltrirte Flüssigkeit lässt nach einiger Zeit eine neue und beträchtliche Menge Krystalle zu Boden fallen, die in Nadeln krystallisiren und aus Alkohol umkrystallisirt, rein erhalten werden können; dieselben sind nicht so flüchtig wie die vorige Verbindung, sind in Wasser unlöslich und schmelzen bei 74° C. Schmelzpunkt so wie Analyse ergaben (Gefunden wurden: Br 85.4, C 7.5, H 0.47 anstatt Br 85.2, C 7.6, H 0.21) dass sie identisch sind mit dem von Cahours¹⁾ aus citronensauren Alkalien mittelst Brom erhaltenen Bromoxaform, und mit dem von Cloëz²⁾ aus Methylalkohol oder essigsäurem Methyl durch Einwirkung von Brom bei (gewöhnlicher Temperatur?) gewonnenen Körper. Die vom fünffach gebromten Methyl abfiltrirte Flüssigkeit enthält nur noch Dibromessigsäure.

Alkalien zersetzen den Körper leicht nach der von Cloëz angeführten Gleichung zu Bromoform, kohleensauren und ameisen-säuren Alkali. Alkoholisches Ammoniak gibt Dibromacetamid und Bromoform, respective die Zersetzungsproducte des letzteren.

Brom wirkt also selbst bei hoher Temperatur auf essigsäures Methyl nicht oder nur in geringem Grade zersetzend ein, substituirt

¹⁾ Cahours, Ann. Chem. Pharm. 64, 35.

²⁾ Cloëz, Ann. Chem. Pharm. 122, 121.

sich vielmehr gleich dem Chlor den Wasserstoffatomen beider Methylgruppen, indem es vollständig, oder theilweise gebromte Aether bildet.

In Anbetracht dieser Ergebnisse wurde die Einwirkung des Broms auch auf den Aethyläther der Essigsäure versucht, der nach einigen Angaben kein Bromäthyl liefert ¹⁾, nach anderen ²⁾ aber vollständig zu Bromäthyl und Essigsäure (Brom- und Dibromessigsäure), zerfallen soll. Lässt man nach Carius ³⁾ auf ein Molecul Aether etwas mehr als vier Atome Brom bei 150—160° einwirken, so verschwindet alles Br und in der Röhre sind zwei Schichten, die obere aus Bromäthyl, die untere aus Dibromessigsäure bestehend, vorhanden. Wird die Reactionsmasse der Destillation unterworfen, so geht zuerst etwas freies Brom, dann bei 41° siedendes Bromäthyl, und wenig bei 110—112° siedendes gebromtes Bromäthyl über. Wird die Destillation fortgesetzt bis das Thermometer etwa 190° zeigt, dann die Flüssigkeit in Wasser gegossen, so löst sich beinahe Alles auf, nur einige Tropfen sammeln sich am Boden an, die unlöslich sind, einen ätherischen Geruch besitzen und über 200° unter Zersetzung sieden. Die Menge dieses in Wasser unlöslichen Körpers ist jedoch so gering, dass nur aus vielen Röhren (manche enthielten gar nichts von diesem Product) eine zur Analyse genügende Menge erhalten werden konnte. Ueber CaCl_2 getrocknet wurde es analysirt:

Berechnet	$\text{C}_4 \text{H}_3 \text{Br}_5 \text{O}_2$.	Versuch.
Br	82.8	82.3
C	9.9	9.3
H	0.7	1.0.

Der Körper ist daher fünffach gebromtes essigsäures Aethyl; Wie es scheint sind die ersten Einwirkungsproducte des Broms auf essigsäures Aethyl höher und niedriger gebromte Aether, die jedoch bei der hohen Temperatur durch die Einwirkung des HBr zersetzt werden.

Das fünffach gebromte essigsäure Aethyl bleibt auch unter Wasser flüssig, verhält sich also insofern abweichend vom fünffach gebromten essigsäuren Methyl, als dasselbe nicht krystallisationsfähig ist, wie dies auch bei anderen Methyl- und Aethyläthern z. B. der Oxalsäure bekannt ist.

Das fünffach gebromte essigsäure Aethyl wird durch alkoholisches Ammoniak leicht zersetzt, es giebt Dibromacetamid vom Schmelzpunkt 156°, Bromammonium und einen nicht krystallisationsfähigen Syrup.

¹⁾ Ladenburg und Wichelhaus, d. Ber. I. 33.

²⁾ Crafts, Compt. rend. 56, 707.

³⁾ Carius, d. Ber. III, 336.

Essigsäures Methyl und essigsäures Aethyl verhalten sich daher bei höherer Temperatur gegen Brom, trotzdem dass beide normale Aether der Essigsäure sind, vollständig abweichend. Während bei dem ersteren die gebromte, Aether bildende Gruppe mit dem Säureradical verbunden bleibt, wird dieselbe beim essigsäuren Aethyl von demselben getrennt, indem einerseits gebromte Essigsäure, andererseits gebromtes Aethyl resultirt.

148. A. Steiner: Ueber Dibrommethan.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CXCIII.)

Das Dibrommethan wurde zuerst von Buttlerow ¹⁾ aus Dijodmethan durch Behandeln mit Brom unter Wasser zu erhalten versucht. Er gelangte jedoch nicht zu einem bestimmten Resultate, denn er sagt: „es scheidet sich Jod aus und man bekommt ohne Zweifel die Bromverbindung“. Wird Brommethan auf ähnliche Weise wie dies A. W. Hofmann ²⁾ zur Darstellung des gebromten Bromäthyls gethan, mit der theoretischen Menge Brom in einer Röhre erhitzt, so gelingt die Bromirung nur nach 3—4 stündigem Erhitzen auf eine hohe Temperatur, etwa auf 250°. Das Brom ist dann grösstentheils verschwunden, und die Röhre enthält viel HBr.

Das Reactionsproduct wird mit verdünntem Alkali gewaschen, getrocknet und fractionirt. Man erhält schliesslich zwei Fractionen, eine bei 79—85°, die andere bei 145—152° sieden. Letztere ist Bromoform, das bei 150° siedet. Der bei 80—82° siedende Theil der ersten Fraction ist der Analyse zu Folge reines Dibrommethan

	Berechnet.	Gefunden.
C	6.9	7.01
H	1.1	1.3
Br	91.9	91.5.

Die Dampfdichte im Hofmann'schen Apparat mit Wasserdampf genommen, wurde zu 85.8 statt 87.0 für $H = 1$ oder 5.95 statt 6.0 für $Luft = 1$ gefunden.

Das Volumgewicht bei $+ 11.5^{\circ} C$, ist 2.0844.

Es bildet sich jedoch bei der Bromirung des Bromäthyls mit Vorliebe Bromoform; daher ist es rathsam, immer um ein Geringes weniger Brom anzuwenden, als die Theorie erfordert. Es wurde auf diese Weise aus 50 Gr. Bromäthyl etwa die Hälfte an Dibrommethan gewonnen. Ferner dürfen die Röhren höchstens mit 20—25 Gr. Mischung beschickt werden, da dieselben bei Anwendung grösserer Mengen explodiren.

¹⁾ Buttlerow, Ann. Chem. Pharm. CXI, 251.

²⁾ A. W. Hofmann, Jahresbericht 1860, 346.