

**378. Heinrich Brunner u. Rudolf Brandenburg: Ueber die Einwirkung von Natrium auf Monochloräthylenchlorür.**

(Eingegangen am 20. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. Eug. Sell.)

Das negative Resultat, welches E. Fuchs<sup>1)</sup> erhielt bei dem Versuche aus Bromvinyl und Monobrombenzol mittelst Natrium das Styrol aufzubauen, veranlassten uns, den Versuch in anderer Form zu wiederholen, um zur Synthese des Styrols zu gelangen. Wir wählten zur Einführung des Vinyls in den Benzolkern das Monochloräthylenchlorür, hoffend, das Styrol selber oder aber vielleicht sein Dichlorür zu erhalten.

Gleiche Moleküle Monobrombenzol (in absolutem Aether gelöst) und Chloräthylenchlorür wurden mit so viel Natrium behandelt, um nöthigenfalls die vier Halogenatome eliminiren zu können. Die Reaction wurde in einem Kolben am Rückflusskühler vollzogen. Wir bemerkten, trotz starken Kühlens, Entwicklung einer uns gering scheinenden Menge eines mit stark leuchtenden Flammen brennenden Gases. Nach beendigter Reaction wurde die ätherische Lösung von Halogennatrium abgegossen und der Rückstand nochmals mit Aether extrahirt, darauf der Aether auf dem Wasserbade abdestillirt und sodann der Rest einer fractionirten Destillation unterworfen. Es gingen zunächst noch Spuren von Chloräthylenchlorür über, alsdann stieg das Thermometer sehr rasch, und da bei der Siedetemperatur des Styrols (146°) fast nichts überging, so wurde die Destillation unterbrochen. Nach dem Erkalten erstarrte der Kolbeninhalt zu einer krystallinischen Masse, die nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol und Aether in grossen, farblosen Blättern anschoss, deren Schmelzpunkt und sonstige Eigenschaften dieselben als Diphenyl ergaben.

Wir machten demnach dieselbe Erfahrung wie Fuchs, es gelang uns nicht das Vinyl in den Benzolrest einzuführen. Dennoch aber hat der weitere Verlauf der Untersuchung uns gelehrt, dass dieses negative Resultat durchaus keinen Beweis dafür liefert, dass Kolbe's Ansicht: das Styrol als Vinylbenzol aufzufassen, „zu den Idealen zu rechnen sei;“ — es hat uns das Studium über das Schicksal des Chloräthylenchlorürs gezeigt, dass es einfach nicht möglich sein wird, zur Synthese des Styrols bei Anwendung von Vinylhalogenen und Natrium zu gelangen, weil das Vinyl, wie übrigens Fuchs schon nachwies, durch das Natrium so zersetzt wird, dass eben kein Vinyl mehr bleibt, demgemäss auch keines mit dem Benzolrest sich verbinden kann.

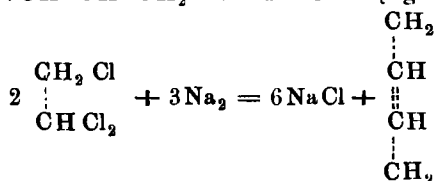
Der vom Diphenyl auf dem Wasserbade abdestillirte Aether musste, da wir nur geringe Gasentwicklung beobachteten, die Umsetzungsprodukte des Chloräthylenchlorürs enthalten, er ward demzufolge

<sup>1)</sup> Diese Berichte V, 765.

fractionirt. Bei 40° war Alles übergegangen, ohne dass es uns gelungen wäre, irgend eine andere Flüssigkeit als Aether zu erkennen; wir stellten daher denselben, behufs späterer Verwendung in einem wohlverschlossenen Glase bei Seite, waren aber nicht wenig erstaunt, einige Wochen später die Wandungen des Glases völlig mit einer blendend weissen, krystallinischen Masse bekleidet zu sehen. Der Aether wurde abgegossen, die Krystalle mit Aether ausgewaschen und dann, um dieselben ablösen zu können, das Glas abgesprengt.

Die krystallinische Masse war in den gewöhnlichen Lösungsmitteln völlig unlöslich; beim Erhitzen schwärzte sie sich unter völliger Zersetzung, so dass sie auch keiner Sublimation fähig war; ein angestellter Versuch erwies sie als chlorhaltig.

Diese scheinbar so auffallende Bildung veranlasste uns die Einwirkung des Natriums auf Monochloräthylenchlorür näher zu studiren, da die Vermuthung nahe lag, dass sich ein Crotonylen von der Constitution  $\text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2$  nach der Gleichung:



bilden könne.

Wir stellten uns eine grössere Menge chemisch reinen Chloräthylenchlorürs dar. Zunächst bereiteten wir uns durch Vereinigen von Aethylen mit Chlor im zerstreuten Tageslichte das Aethylenchlorür; dasselbe wurde völlig gereinigt und dann im directen Sonnenlichte nochmals mit Chlor behandelt, das Einwirkungsprodukt mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium entwässert und sodann der fractionirten Destillation unterworfen; zu unseren Versuchen wurde nur der genau bei 115° siedende Antheil verwendet. Wir gewannen so ca. 120 Gr. reinen Chloräthylenchlorürs, da jedoch die Menge nicht ausreichte, um die nöthige Einsicht in den Vorgang zu gewinnen, so beschafften wir uns für spätere Versuche das Material von Kahlbaum in Berlin, von wo wir es gleichfalls vollkommen rein erhielten.

Um sicher zu sein, alles Chlor eliminiren zu können, wandten wir stets einen grossen Ueberschuss von Natrium an; während 70 Gr. des Chlorproduktes etwa 37 Gr. Natrium bedürfen, verwendeten wir stets 55 Gr. Natrium auf die erwähnte Menge Chloräthylenchlorür.

Der Apparat wurde so construirt, dass das entweichende Gas zunächst eine lange, aufwärts gerichtete, gut abgekühlte Glasschlange durchstreifen musste und dann in eine mit Brom angefüllte Kugelhöhre trat. Beim Zufügen von Chloräthylenchlorür zu fein zerschnittenem, unter absolutem Aether sich befindlichem Natrium erfolgt schon bei

gewöhnlicher Temperatur eine so starke Einwirkung, dass abgekühlt werden muss. Es entweicht ein mit stark leuchtender Flamme brennendes Gas, von unangenehmem Geruch, dass sich in allen seinen Eigenschaften als Acetylen zu erkennen gab. Dasselbe reducirte Permanganatlösung; in ammoniakalischer Kupferchlorürlösung entsteht sofort ein rother, explosiver Niederschlag von Diacetylenkupferoxyd; die analoge explosive Silberverbindung erhielten wir beim Einleiten des Gases in ammoniakalische Silbernitratlösung.

In dem Bromrohr schied sich eine schwere, ölartige Flüssigkeit ab; dieselbe war nach dem Behandeln mit verdünnter Kalilauge, Wasser und Austrocknen mittelst Chlorcalciums völlig farblos und destillirte zwischen 126 und 134° über; dieselbe ergab sich als Aethylendibromür (Siedep. = 129°). Zur Bestätigung führten wir eine Brombestimmung aus:

	$C_2H_4Br$ verlangt.	Gefunden.
Br	85.09	84.60.

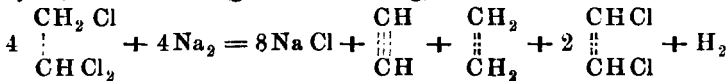
Der Kolbeninhalt wurde wieder auf dem Wasserbade abdestillirt und da es uns niemals gelang, die oben erwähnte krystallinische Masse nach Abdunstenlassen des Aethers zu erhalten, so wurde derselbe bei Seite gestellt, wo dann, einige Wochen nachher, die weisse Masse sich wieder gebildet hatte. — Dieselbe bildet nach dem Auswaschen mit Aether und Trocknen über Schwefelsäure ein weisses, sehr leichtes, etwas elektrisches Pulver; einmal verwandelte sich dasselbe in eine hornartige Masse. Die Analysen des Produktes verschiedener Operationen ergaben folgende Zahlen:

				$(C_2H_2Cl_2) \times$ verlangt
C	—	25.8	25.54	24.74
H	2.5	3.5	2.86	2.06
Cl	70.20	70.5	71.70	73.19
		99.8	100.08	99.98.

Diese Zahlen führen unbedingt zu dem Atomverhältniss 2 Kohlenstoff, 2 oder 3 Wasserstoff und 2 Chlor. Würde das erwähnte Crotonylen sich gebildet haben, so müsste der Körper das Tetrachlorür  $C_4H_6Cl_4$  desselben sein, dieses würde aber jedenfalls höher als 35 bis 40°, der Temperatur, bei welcher die ätherische Lösung übergeht, sieden und müsste sich ausserdem sofort von dem Aether trennen lassen. Der Umstand, dass der Körper sich erst nach geraumer Zeit bildet, lässt jedoch sofort den Gedanken an eine stattgehabte Umlagerung oder Polymerisirung einer bei niedriger Temperatur siedenden Substanz aufkommen und eine solche haben wir in dem Dichloräthylen, das bekanntlich bei 37° siedet und bei längerem Aufbewahren sich in eine weisse, feste, völlig unlösliche Modification verwandelt. Die Entstehung desselben aus Chloräthylenchlorür hat nichts Auffallendes, nur sind die von uns erhaltenen Zahlen nicht hinreichend genau, um

die Identität unseres Körpers mit Dichloräthylen völlig zu beweisen; sie zeigen aber zur Genüge, dass letzteres jedenfalls vorliegen muss. Da die Analyse stets mit grosser Genauigkeit ausgeführt wurde, so kann die Differenz nur in Unreinheit der Substanz ihre Erklärung finden; von mechanisch beigemengten Unreinlichkeiten kann keine Rede sein, da wir mit grösster Gewissenhaftigkeit jeden Umstand vermieden, welcher dazu eine Veranlassung hätte geben können. Bei der völligen Unlöslichkeit des Körpers in Lösungsmitteln, bei seiner Zersetzung in höherer Temperatur ist es jedoch erklärlich, wenn seine Reindarstellung uns bisher noch nicht gelang.

Nach dem Vorstehenden ergibt sich nun, dass das Monochloräthylenchlorür mit Natrium sich in Acetylen, Aethylen und Dichloräthylen, wohl nach folgender Gleichung, zersetzt:



Es liegt uns noch ob, die Entstehung von Wasserstoff nachzuweisen, womit wir beschäftigt sind.

Es steht diese Zersetzung im Einklange mit derjenigen, welche Fuchs beim Bromvinyl mit Natrium beobachtete, das sich in Acetylen und Aethylen umsetzt; ferner befindet sie sich in Uebereinstimmung mit einer von Kutscheroff<sup>1)</sup> beobachteten Reaction: dass man bei der Einwirkung einer alkoholischen Lösung von Kaliumacetat auf Bromvinyl Essigäther und Acetylen erhält.

Lausanne, im Juli 1877.

### 379. Werigo u. Melikoff: Ueber Bichlorpropionsäure aus Glycerinsäure.

(Im Auftrage des Hrn. Werigo in Odessa, übersendet durch J. Wislicenus.)  
(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

Die Darstellung der Bichlorpropionsäure aus ihrem Ester und durch Zersetzen des Glycerinsäure-Chloranhydrides mit Wasser gelingt nicht. Lässt man das Chloranhydrid an feuchter Luft zerfliessen, so resultirt eine zähe, in Wasser nur sehr allmählig sich lösende Masse. Die wässrige Lösung giebt an Aether eine syrpförmige Substanz ab, welche nicht zum Krystallisiren zu bringen ist.

Sehr leicht gelangt man indessen zum Ziele, wenn man das Chloranhydrid der Glycerinsäure zunächst durch Kochen mit alkoholischer Kalilösung in Chloracrylsäure verwandelt und die aus dem Kaliumsalze abgeschiedene, bei 64—65° schmelzende Säure mit Salzsäure

<sup>1)</sup> Diese Berichte VII, 1684.