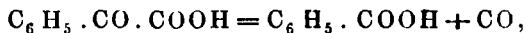
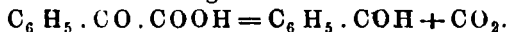


pressen von anhaftendem Oele befreit, schmelzen die nunmehr rein weissen Krystalle bei 119 — 120°; sie sublimirten, ohne einen Rückstand zu hinterlassen und ohne Aenderung des Schmelzpunktes in flachen Prismen, waren also reine Benzoësäure. Demnach zersetzt sich die Säure bei der Destillation vollständig, grösstentheils nach der Gleichung:



zum geringeren Antheil in folgender Weise:



Ich gedenke neben dem weiteren Studium der Umsetzungsprodukte des Cyanbenzoyls auch die Untersuchung anderer Säurecyanide in Angriff zu nehmen; vielleicht dass es gelingt, durch Umwandlung des Cyanacetyls in die zugehörige Ketonensäure  $CH_3 . CO . COOH$  die in jüngster Zeit wieder lebhaft debattirte Frage nach der Constitution der Brenztraubensäure in endgültiger Weise zu entscheiden.

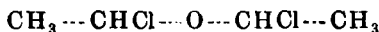
Bonn, August 1877.

#### 424. Fr. Kessel: Ueber gebromte Aethyläther.

(Eingegangen am 29. August; verlesen in der Sitzung von Hrn. E. Salkowski.)

Von den Halogensubstitutionsprodukten des Aethyläthers kennt man bekanntlich nur die des Chlors, während Brom- und Jodsubstitutionsprodukte bis jetzt noch nicht bekannt geworden sind. Die Chlorbromoxethose, die durch Regnault und Malagutti aus dem Perchloräther<sup>1)</sup> erhalten wurde, kann als Chlorbromäther  $C_4 Cl_6 Br_4 O$  angesehen werden. Löwig<sup>2)</sup> hat bei der Einwirkung von Brom auf Aethyläther bei gewöhnlicher Temperatur als hauptsächlichste Reaktionsprodukte: Bromal und einen Körper, den er schweren Bromäther nennt, erhalten. Löwig liess es dahingestellt, ob letzterer ein einheitlicher Körper oder Gemenge mehrerer gebromter Produkte sei. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass dieser schwere Bromäther zum grossen Theile aus dem später zu beschreibenden Octabromäther bestanden habe.

Vom Aethylidenoxychlorid



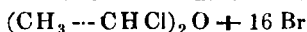
ausgehend, war es zunächst meine Absicht, allen Wasserstoff darin durch Brom zu ersetzen, so zu einem der Chlorbromoxethose ähnlichen Körper zu gelangen und dessen Verhalten in der Hitze zu studiren.

<sup>1)</sup> Annales de Chimie et de Phys. [2] 71. 392. [3] 16. 5.  
Annalen der Chemie 56, 268.

<sup>2)</sup> Poggend. Annalen 36, 551.

Die erhaltenen Resultate waren indess ganz anderer Art, als die erwarteten.

Aethylidenoxchlorid wurde in dem Verhältniss von



in Röhren eingeschlossen und je 10 Stunden auf  $100^\circ$ ,  $150$ – $190^\circ$ ,  $190$ – $210^\circ$ , bis sich eintretende Verkohlung zeigte, erhitzt. Von Zeit zu Zeit wurde zur Vermeidung des Springens der Röhren das sich entwickelnde Gemenge von Chlor- und Bromwasserstoff entweichen gelassen. Das durch längeres Durchleiten eines Kohlensäurestromes bei  $100^\circ$  von überschüssigem Brom und Bromwasserstoff befreite syrupförmige Reaktionsprodukt liess sich durch einmalige Destillation in annähernd 3 Fractionen zerlegen.

$130$ – $190^\circ$ ,  $190$ – $240^\circ$ , (langsamste Steigung)  $240$ – $280^\circ$ , darüber hinaus ging nichts mehr über. Nur die Fraction  $190$ – $240^\circ$  erstarrte nach längerem Verweilen in einer Kältemischung zu grossen, perlmutterglänzenden Krystallblättern.

Aus der niedrigsten Fraction liess sich durch wiederholtes Destilliren bei vermindertem Drucke ein Körper  $\text{C}_4 \text{H}_2 \text{Br}_8 \text{O}$ , ein Octabromäther, isoliren. Derselbe stellt eine dickliche, schweissartig riechende, an der Luft kaum rauchende Flüssigkeit dar. Er ist unlöslich in  $\text{H}_2\text{O}$ , zersetzt sich jedoch damit beim Stehen, rascher beim Erhitzen.

Dass dieser Körper chlorfrei war, ergab sich ausser seinem Verhalten gegen conc.  $\text{SO}_4 \text{H}_2$  und  $\text{Cr}_2 \text{O}_7 \text{K}_2$  (das vorgelegte Wasser enthielt viel Brom, jedoch keine Spur von  $\text{CrO}_2 \text{Cl}_2$  herrührendes Chrom) und aus einer indirekten Brombestimmung. 1.8418 geschmolzene Silberhaloïdverbindung, erhalten durch Erhitzen der Substanz mit  $\text{NO}_3 \text{H}$  und  $\text{AgNO}_3$ , ergaben nach dem Ueberleiten von Chlor bis zum constanten Gewicht 1.3986 Ag Cl, folglich enthält das Silberhaloïdgemenge:

$$\left( \frac{1.8418 - 1.3986}{44.5} \right) \cdot 188 = \frac{0.443}{44.5} \cdot 188 = 1.872 \text{ Ag Br.}$$

Es lag somit nur Bromsilber vor, der Körper ist mithin chlorfrei.

Eine directe Brombestimmung ergab:

0.7091 Gr. Substanz

1.5109 Ag Br = 0.6428 Br = 90.65 pCt. Br.

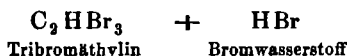
Bei der Elementar-Analyse wurden erhalten aus:

$$\begin{array}{l} 1.0228 \text{ Gr. Substanz} \\ \text{I. } \left\{ \begin{array}{l} 0.0333 \text{ H}_2\text{O} = 0.0037 \text{ H} = 0.36 \text{ pCt. H} \\ 0.2611 \text{ CO}_2 = 0.0712 \text{ C} = 6.96 \text{ - C.} \end{array} \right. \\ 0.8181 \text{ Gr. Substanz} \\ \text{II. } \left\{ \begin{array}{l} 0.0266 \text{ H}_2\text{O} = 0.0029 \text{ H} = 0.354 \text{ pCt. H} \\ 0.2089 \text{ CO}_2 = 0.0569 \text{ C} = 6.95 \text{ - C.} \end{array} \right. \end{array}$$

|    | für C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> Br <sub>3</sub> O ber. sich | gefunden wurden |
|----|---|-----------------|
| C  | 6.80  | 6.95            |
| H  | 0.28  | 0.357           |
| Br | 90.65   | 90.53.          |

Unter gewöhnlichem Druck zersetzt sich der Octabromäther beim Destilliren; bei vermindertem Druck dagegen geht er unzersetzt bei 132—135° über (Quecksilberhöhe = 450—470 Mm).

Der erwähnte krystallinische Körper der Mittelfraction hat die Zusammensetzung C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>, eines Tetrabromäthers. Er stellte nach dem Umkrystallisiren aus Aether-Alkohol perlmutterglänzende Schuppen mit verschwommenen Umrissen dar, löst sich leicht in Aether, Alkohol und Schwefelkohlenstoff; ist unlöslich in Wasser. Sein Schmelzpunkt liegt bei 52°, sein Siedepunkt bei 220°. Dampfdichtebestimmungen nach der Hofmann'schen Methode scheiterten an dem Umstande, dass bei Temperaturen, wo vollständige Vergasung eintritt, die Dämpfe sich zersetzen und zwar wahrscheinlich zu:



Nach dem Erkalten des Apparates finden sich in der Barometerleere glänzende Krystalle, die den Schmelzpunkt der ursprünglichen Substanz besitzen; dagegen zeigte sich sowohl die Barometerleere, als auch das Quecksilber gänzlich frei von Bromwasserstoff, so dass also beim Abkühlen der Dämpfe Wiedervereinigung zur ursprünglichen Substanz stattgefunden haben muss.

Wiederholte Bestimmungen im Terpentindampf (161°, mit fast vollständiger Vergasung) ergeben als Mittelzahl

160.0 (bez. auf H),

im Anilindampf (187°, Vergasung vollständig)

110.0.

Letztere Dichte entspricht nahezu der eines Gemenge von



Die berechnete Dampfdichte für C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Br<sub>4</sub> ist: 173.0. Die Abwesenheit des Chlors in dem Körper ergab sich ausser dem Verhalten gegen Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>K<sub>2</sub> und SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>, noch aus folgender quantitativen Bestimmung:

1.0983 Gr. geschmolzenes Silberhaloid erhalten durch Digestion der Substanz mit Salpetersäure und AgNO<sub>3</sub> bei 180°, ergaben beim Behandeln mit Chlor 0.8218 Gr. AgCl, somit beträgt das in dem Silberhaloid anwesende Bromsilber:

$$\left( \frac{1.0983 - 0.8218}{44.5} \right) \cdot 188 = \frac{0.2765 \cdot 188}{44.5} = 1.168 \text{ Ag Br.}$$

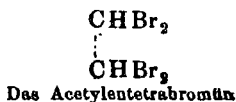
Eine directe Brombestimmung ergab aus 0.3958 Substanz:

$$0.8602 \text{ Ag Br} = 0.3660 \text{ Br} = 92.47 \text{ pCt. Br.}$$

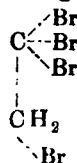
Bei der Elementaranalyse ergaben:

|     |                      |   |
|-----|----------------------|---|
|     | (0.6007 Gr. Substanz |   |
| I.  | {                    | 0.0360 H <sub>2</sub> O = 0.004 H = 0.66 pCt. H                 |
|     | {                    | 0.157 CO <sub>2</sub> = 0.042 C = 7.12 - C.                     |
|     | (0.7011 Gr. Substanz |   |
| II. | {                    | 0.0382 H <sub>2</sub> O = 0.0042 H = 0.599 pCt. H               |
|     | {                    | 0.1799 CO <sub>2</sub> = 0.049 C = 6.98 - C.                    |
|     |                      | ber. für C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Br <sub>4</sub> gefunden |
|     | C                    | 6.93      7.00  |
|     | H                    | 0.57      0.65  |
|     | Br                   | 92.48    92.47.   |

C. Bourgoin hat denselben Körper sowohl früher bei der Einwirkung von Br und Wasser auf Dibrombernsteinsäure <sup>1)</sup> als auch neuerdings mit Reboul bei der Einwirkung von Brom und Wasser auf normale Pyroweinsäure <sup>2)</sup> erhalten. Er giebt für denselben den Schmelzpunkt 54—55° und den Siedepunkt 206° an. Bourgoin hält dies Tetrabromäthan nicht für das unsymmetrische CBr<sub>3</sub>---CH<sub>2</sub>Br und auch nicht für identisch mit dem Acetylentetrabromür, also für ein 3. isomeres Tetrabromäthan. Nach den jetzigen Ansichten über Substitutionsisomere sind selbst unter Berücksichtigen der durch van't Hoff aufgestellten Theorie (La chimie dans l'espace Rotterdam 1875 bei Bazendyk) vom Tetrabromäthan nur 2 Isomere möglich:

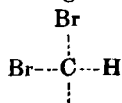


und

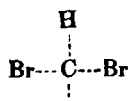


Das unsymm. Tetrabromäthan.

Bourgoin glaubt die Verschiedenheit des Acetylentetrabromürs von dem bei 54—55° schmelzenden Tetrabromäthans bedingt durch die relative Stellung der Brom- und Wasserstoffatome an demselben Kohlenstoffatom. Während nach ihm in dem Acetylentetrabromür den Wasserstoffatomen die Stellung



zukommt, wäre im anderen Falle die Stellung



<sup>1)</sup> Annales de Chimie et de Phys. 5 sér. II, 227.

<sup>2)</sup> Bull. de la soc., Chim. de Paris No. 8. Tome XXVII, 848.



Wasserbade unter fortwährendem Durchleiten eines Kohlensäurestromes (so lange noch Brom und BrH entweichen) eine syrupförmige, schwachgelbliche Flüssigkeit, die an der Luft raucht, beim Destilliren und mit Wasser sich allmählig zersetzt.

Der Körper ist, wie aus seinem Verhalten gegen  $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$  und  $\text{SO}_4\text{H}_2$ , sowie aus einer quantitativen Bestimmung hervorgeht, chlorfrei.

0.8218 Gr. Substanz gaben 1.5348 Gr. Silberhaloid. Hieraus wurden erhalten 1.1592 Gr.  $\text{AgCl}$ , folglich enthielt das Silberhaloid:

$$\frac{(1.5348 - 1.1592)}{44.5} \cdot 188 = \frac{0.3756 \cdot 188}{44.5} = 1.586 \text{ Gr. AgBr.}$$

Das Silberhaloid bestand somit ganz aus Bromsilber.

Die gefundene Bromsilbermenge entspricht einem Bromgehalt von 82.13 pCt. in der ursprünglichen Substanz.

Bei einer directen Brombestimmung in Substanz, die 5 Stunden lang im Wasserbade behandelt war, wurden folgende Werthe erhalten:

0.7421 Gr. Substanz gaben 1.4196  $\text{AgBr}$  = 0.6040 Br = 81.39 pCt. Br. Die Mittelzahl aus beiden Brombestimmungen beträgt 81.76 pCt. Br.

Die Elementaranalyse des nur 2 Stunden im Wasserbade behandelten Produktes ergab:

|     |   |   |
|-----|---|---|
| I.  | { | angewandte Substanz 0.8371.                           |
|     | { | 0.1480 $\text{H}_2\text{O}$ = 0.0164 H = 1.96 pCt. H. |
|     | { | 0.3721 $\text{CO}_2$ = 0.1015 C = 12.12 - C.          |
| II. | { | angewandte Substanz 0.9402.                           |
|     | { | 0.1595 $\text{H}_2\text{O}$ = 0.0177 H = 1.88 pCt. H. |
|     | { | 0.4431 $\text{CO}_2$ = 0.1208 C = 12.84 - C.          |

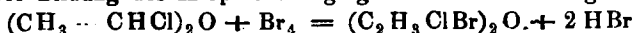
  

|   |                  |       |               |
|---|------------------|-------|---------------|
| $\text{C}_4\text{H}_6\text{Br}_4\text{O}$ verlangt: | Gefunden wurden: |       |               |
| C   | 12.31            | 12.12 | 12.84         |
| H   | 1.54             | 1.96  | 1.88          |
| Br  | 82.05            | 82.13 | 81.39   81.76 |
| O   | 4.10             | -     | -             |

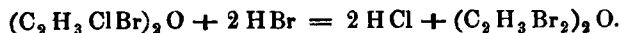
Der Körper ist sonach ein Tetrabromäther.

Produkt I stimmt mit den berechneten Mengen gut überein, während II einen etwas zu hohen Kohlenstoffgehalt zeigt, in Folge eingetretener theilweiser Zersetzung durch zu langes Erhitzen. Es hatte sich gegen Ende des Erwärms im Wasserbade schwach gebräunt.

Die Bildung des Körpers erfolgt gemäss der Gleichung:



und



Sättigt man das Aethylidenoxychlorid bei Temperaturen, die in der Nähe seines Siedepunktes liegen ( $115 - 120^\circ$ ), mit Brom, so

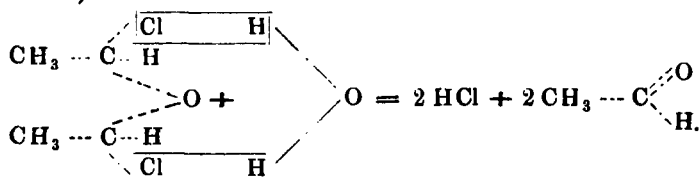
resultirt nach der eben angeführten Weiterbehandlung ganz dasselbe Produkt; wie sich dieses sofort aus einer Brombestimmung und dem ganzen Verhalten des Körpers ergibt.

0.5524 Gr. Substanz gaben 1.0689 AgBr = 0.4549 Br = 82.34 pCt. Br.

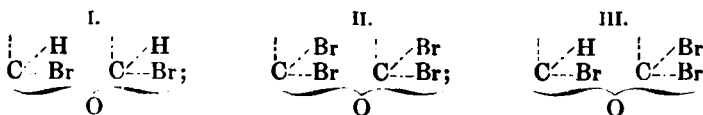
Zur Aufklärung der Stellung der Bromatome in den beiden gebromten Aethern versuchte ich zunächst durch Einwirkung von Zinkäthyl auf den Tetrabromäther einen Tetraäthyläther zu erhalten, welchen ich dann weiter nach der Lieben'schen Methode mit JH u. s. w. zu behandeln gedachte.

Die Einwirkung des Zinkäthyls verläuft ziemlich stürmisch unter massenhafter Bildung kohliger Substanz und einer sehr geringen Menge einer öligen, muskatartig riechenden Flüssigkeit.

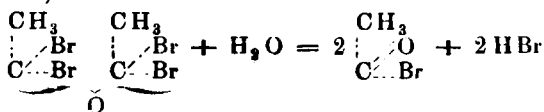
Bessere Resultate erzielte ich durch Zersetzung der beiden gebromten Aether mit Wasser. Vom Aethylidenoxchlorid ist bekannt, dass es sich mit Wasser in Aldehyd und Salzsäure zersetzt (Lieben <sup>1)</sup>, Kessel <sup>2)</sup>).



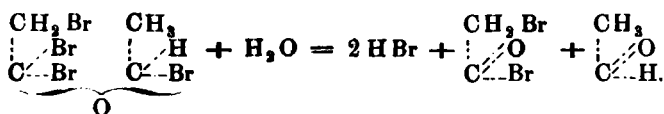
Der Tetrabromäther, der nothwendig 2 Bromatome an Stelle der ursprünglichen Chloratome enthalten muss, wird, je nachdem er den Rest:



enthält, Bromwasserstoffsäure als einzige Säure oder ein Gemenge von Bromwasserstoff und Acetylbromür oder gebromtes Acetylbromür liefern müssen, z. B.:



oder



<sup>1)</sup> Annalen der Chemie 111, 121.

<sup>2)</sup> Ebendas. 175, 50.

Die Acetylbromüre werden durch weitere Zersetzung mit Wasser in die entsprechenden Säuren übergehen.

Ebenso muss für die Stellung der Bromatome im Octabromäther die durch die Zersetzung desselben mit Wasser entstehende Säure entscheidend sein. In beiden Fällen wurde als einzige Säure nur Bromwasserstoff erhalten, wie sich dies sowohl aus dem Verhalten der wässerigen Flüssigkeit beim Destilliren, als auch aus einer Brom- und Natriumbestimmung in dem durch Sättigen eines Theiles der Gesamtdestillate mit NaOH erhaltenen Natriumsalze ergab.

Das Natriumsalz aus der Zersetzung des Tetrabromäthers (bei 120° getrocknet):

0.2171 Gr. Substanz ergaben = 0.1514 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 0.049 Na = 22.57 pCt. Na.

0.1483 Gr. Substanz ergaben = 0.2718 Ag Br = 0.1156 Br = 77.95 pCt. Br.

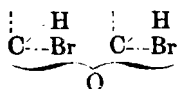
Das Natriumsalz aus der Zersetzung des Octabromäthers bei 120° getrocknet:

0.3158 Gr. Substanz ergaben = 0.2169 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 0.0702 Na = 22.23 pCt. Na.

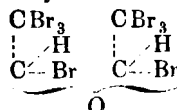
Bromnatrium enthält 22.33 pCt. Na und 77.67 pCt. Br.

Das Natriumsalz bestand in beiden Fällen aus Bromnatrium und war somit aus beiden Aethern als Säure nur Bromwasserstoff gebildet worden.

Durch dieses Verhalten ist in beiden Aethern die Anwesenheit des Restes:



erwiesen; dem Octabromäther muss sonach, da die übrigen 6 Bromatome nur auf die beiden Methylreste vertheilt sein können, die Formel



zukommen. Für den Tetrabromäther sind dagegen noch 2 Ausdrücke möglich:



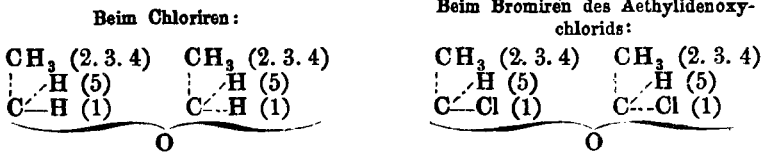
No. I musste unter seinen Zersetzungsprodukten Aldehyd enthalten. Bei der Zersetzung wurden grosse Mengen Wasser angewandt, um den zersetzenden Einfluss der Bromwasserstoffsäure auf den Aldehyd wenigstens theilweise zu verhindern.



Das vorgelegte Absorptionswasser enthielt nach Beendigung der Reaction keine Spur Aldehyd, der sich, wenn überhaupt entstanden, doch wenigstens in Spuren der zersetzenden Wirkung der Bromwasserstoffsäure entzogen haben würde.

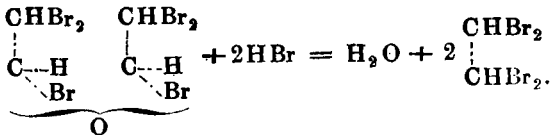
Sonach wäre No. II für den Tetrachloräther der wahrscheinlichste Ausdruck. Hinsichtlich der anderen bei diesen Zersetzungen auftretenden Produkte (bei dem Octabromäther entsteht Bromoform, bei dem Tetrabromäther harzige Produkte und Crotonaldehyd) sowie der Versuche zur Erklärung ihrer Entstehung muss ich auf die ausführlichere, demnächst erscheinende Abhandlung verweisen.

Ich will hier noch bemerken, dass, vom Aethylidenoxychlorid ausgehend, die Reihenfolge der Ersetzung der Wasserstoffatome durch Brom dieselbe ist, wie die durch Chlor beim Chloriren des Aethyläthers. Bezeichnet man die Wasserstoffatome mit Ziffern, so ersieht man, dass in beiden Fällen die Substitution im Sinne der aufsteigenden Zahlen stattfindet:



Während aber beim Chloriren des Aethers erst alle Wasserstoffatome des einen Aethylrestes durch Chlor ersetzt sein müssen, ehe der zweite Aethylrest angetastet wird (Jacobsen<sup>1)</sup>, findet die Ersetzung durch Brom im Aethylidenoxychlorid gleichzeitig in beiden Aethylresten statt.

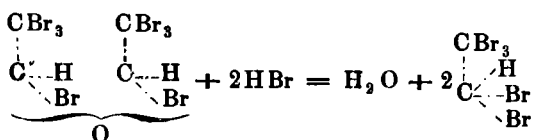
Die Entstehung des Tetrabromäthans würde sich, wenn es mit dem Acetylentetrabromür identisch wäre, einfach erklären lassen durch die Einwirkung von BrH auf einem Hexabromäther.



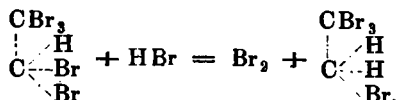
Da jedoch das Bromür das unsymmetrische Tetrabromäthan ist, und die gebromten Aether, wie dies aus der Stellung der Bromatome im Tetra- und Octabromäther hervorgeht, sämtlich 2Bromatome an Stelle der ursprünglichen Chloratome enthalten müssen, so kann es seine Entstehung der Einwirkung des BrH auf den Octabromäther

<sup>1)</sup> Diese Berichte IV, 217.

verdanken. In dieser Reaction wird zunächst Pentabromäther entstehen müssen, welcher seinerseits durch BrH zu Tetrabromäther reducirt worden wäre:

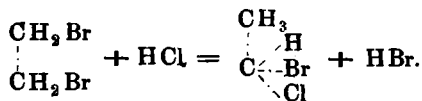


und



Eine etwaige reducirende Wirkung der Bromwasserstoffsäure, ist meines Wissens noch nicht beobachtet.

Ein zweiter möglicher Fall, und wohl auch der wahrscheinlichere, ist der, dass das zunächst aus dem Hexabromäther entstehende Acetylentetrabromür bei der hohen Temperatur und unter Mithilfe der Bromwasserstoffsäure in das unsymmetrische übergeht. Ein ähnlicher Fall ist vom Aethylenbromür bekannt. Dieses geht beim Erhitzen mit Chlorwasserstoff in Aethylidenchlorobromür über:

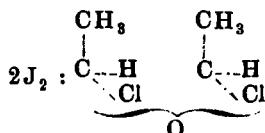


Leiden, Universitäts-Laboratorium.

#### 425. Fr. Kessel: Einwirkung von Jod auf das Aethylidenoxychlorid.

(Eingegangen am 29. Aug.; verlesen in der Sitzung von Hrn. E. Salkowski.)

Lässt man Jod und Aethylidenoxychlorid in dem Verhältniss von:



bei 100° in geschlossenen Röhren aufeinander reagieren, so verwandelt sich schon nach einstündigem Erhitzen der Röhreninhalt in eine kohlige Masse, aus der sich durch successive Behandlung mit Aether und verdünnter Natronlauge nur Spuren von Jodoform gewinnen liessen.

Die beim Oeffnen des Rohres unter sehr starkem Drucke entweichenden Säuredämpfe enthielten keine Spur Jodwasserstoff.