

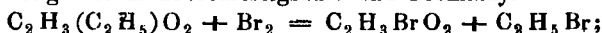
Kohlenstoff, leichter in Benzol. Aus  $C_6H_3Cl_2(NO_2)$  und alkoholischem Schwefelkalium erhielten wir Dichlordinitrophenylsulfid  $[C_6H_3Cl(NO_2)]_2S$ . Es krystallisirt aus Eisessig in gelben Nadeln, die bei  $149-150^0$  schmelzen.

### 503. Fr. Kessel: Ueber gebromte und gechlorte Essigsäure-Aethyläther.

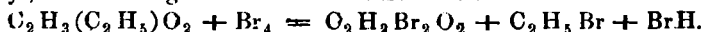
#### I. Mittheilung.

(Eingegangen am 20. November; verl. in der Sitzung von Hrn. Eug. Sell.)

Obgleich man durch Einwirkung von Chlor auf Essigsäure-Aethyl-<sup>1)</sup> und Essigsäure-Methyläther eine Reihe gechlorter Derivate erhalten hat, die das Chlor zum Theil im Aethyl- resp. Methylreste des Alkoholradicals enthalten, hat man durch Einwirkung von Brom bis jetzt nur einen Pentabrom-Essigsäure-Aethyläther erhalten können (Steiner<sup>2)</sup>). Nach Crafts<sup>3)</sup> und Carius<sup>4)</sup> entsteht bei Behandlung von Essigsäure-Methyläther mit Brom jedoch kein gebromter Essigäther. Crafts erhielt bei Anwendung von 1 Mol. Brom auf 1 Mol. Essigäther Monobromessigsäure und Bromäthyl:



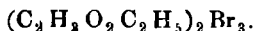
Carius, bei Anwendung einer doppelt so grossen Brommenge, Bromäthyl, Dibromessigsäure und Bromwasserstoff:



Steiner erhielt neben seinem Pentabromessigsäure-Aethyläther noch Methylbromür, Bromessigsäure und Bromwasserstoff.

Alle drei genannten Chemiker operirten bei Temperaturen von  $120-160^0$ .

In der Kälte bildet Brom mit Essigsäure-Aethyläther nur ein Additionsprodukt<sup>5)</sup>:



Diese Verbindung geht beim Behandeln im trocknen Luftstrome in  $(C_2H_3O_2C_2H_5)Br_2$  über. Wird letztere Verbindung auf  $140-150^0$  erhitzt, so zersetzt sie sich in Bromäthyl, Bromessigsäure und Bromwasserstoff.

Von gechlorten Essigsäure-Methyläthern sind durch directe Einwirkung von Chlor erhalten worden:

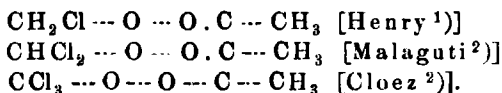
<sup>1)</sup> Malaguti, Ann. de Chim. et de Phys. [2], 20, 307; [3], XVI, 258. Leblanc, ibid. [3], XVI, 197. Cloez, ibid. [3], XVII, 304

<sup>2)</sup> Diese Berichte VII, 506.

<sup>3)</sup> Compt. rend. 56, 707.

<sup>4)</sup> Diese Berichte III, 336.

<sup>5)</sup> Schützenberger, Bull. Soc. Chim. 19, 147; diese Berichte VI, 71.

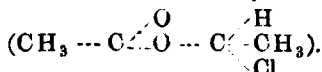


Einen Perchloressigsäuremethyläther hat Cloez<sup>3)</sup> durch Einwirkung von Chlor auf citronensaure Alkalien erhalten.

Brom wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf Essigsäure-Methyläther nicht ein (E. Grimaux<sup>4)</sup>; bei höherer Temperatur entstehen Methylbromür und gebromte Essigsäuren.

Ein Pentabrommethylacetat, das Bromoxaform Cahours', entsteht bei Einwirkung von Brom auf die Citrate von K, Na, Ba (Cloe<sup>5)</sup>.

Zu einem zweifach gebromten Essigsäure-Aethyläther, der beide Bromatome im Aethylreste enthält, gelangt man verhältnissmässig leicht durch Einwirkung von Brom auf das Aethylidenchlorüracetat



Voraussichtlich wird sich die ganze Reihe der gebromten Essigäther so darstellen lassen.

In der Kälte und bei gewöhnlicher Temperatur wirkt Brom auf das Aethylidenchlorüracetat so gut als nicht ein. Fügt man jedoch tropfenweise Brom zu in einer Kochsalzlösung auf ca. 100–103° erwärmtem Aethylidenchlorüracetat, so wird es leicht unter Entwicklung von BrH und ClH aufgenommen. Das Reactionsprodukt stellt nach dem Erkalten eine ölige, gelbliche, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit dar. Es ist unlöslich in kaltem Wasser und zersetzt sich damit erst nach stundenlangem Stehen. Durch kochendes Wasser wird es schnell unter vollständigem Gelöstwerden und Auftreten von Crotonaldehydgeruch zersetzt.

Das Produkt wurde zur Entfernung überschüssigen Broms, absorbirter BrH und ClH mit schwach alkalisch gemachtem, eiskaltem Wasser kurze Zeit in Berührung gelassen, mit eiskaltem Wasser schnell gewaschen und nach dem Trocknen mit CaCl<sub>2</sub> unter vermindertem Luftdrucke fractionirt destillirt.

(Unter gewöhnlichem Luftdruck, wobei der grösste Theil zwischen 180–240° übergeht, lässt es sich nicht unzersetzt destilliren.)

Es liess sich ein zwischen 130–135°, (bei einer Hg-Höhe von ca. 350–370 Mm.) constant siedender Theil isoliren. Derselbe beträgt nahezu  $\frac{2}{3}$  des Rohproductes.

<sup>1)</sup> Diese Berichte VI, 740.

<sup>2)</sup> Annalen der Chemie 32, 39.

<sup>3)</sup> Ann. de Chim. et Phys. [3], XVII, 297, 311.

<sup>4)</sup> Compt. rend. 79, 1442; Bull. soc. Chim. 22, 22.

<sup>5)</sup> Rép. Chim. pure 1862, 127.

Diese Fraction stellte eine ölige, an der Luft stark rauchende, farblose Flüssigkeit dar. Sie besitzt dasselbe Lichtbrechungsvermögen wie Natronglas; ein eingetauchter Glasstab wird unsichtbar.

Ihr spec. Gewicht, bezogen auf Wasser von 17°, beträgt:

$$= \frac{1.7920}{0.9130} = 1.962.$$

Das Produkt erwies sich durch sein Verhalten gegen Schwefelsäure und  $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$  als chlorfrei. Ausserdem ergab sich die Abwesenheit des Chlors aus einer indirecten Brombestimmung: 0.3472 Gr. geschmolzenes Silberhaloïd, erhalten durch Zersetzen der Substanz mit  $\text{NO}_3\text{H}$  und  $\text{NO}_3\text{Ag}$  im Rohr, ergaben nach Ueberleiten von Chlor bis zum constanten Gewicht: 0.2582 Gr.  $\text{AgCl}$ ; folglich enthält das Silberhaloïd:  $0.089 \cdot 4.227 = 0.3764$  Gr.  $\text{AgBr}$ .

Die Verbrennung mit chromsaurem Blei lieferte folgende Resultate:

I. 0.2572 Gr. Substanz gaben:

$$0.1819 \text{ CO}_2 = 0.0496 \text{ C} = 19.29 \text{ pCt. C.}$$

$$0.0737 \text{ H}_2\text{O} = 0.00819 \text{ H} \quad 3.18 \text{ pCt. H.}$$

II. 0.2697 Gr. Substanz gaben:

$$0.1912 \text{ CO}_2 = 0.0521 \text{ C} = 19.31 \text{ pCt. C.}$$

$$0.0734 \text{ H}_2\text{O} = 0.0081 \text{ H} = 3.002 \text{ pCt. H.}$$

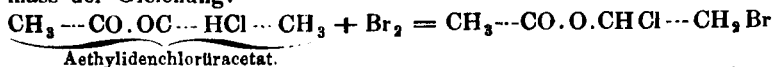
Eine directe Brombestimmung durch Verbrennen mit  $\text{CaO}$  (beim Erhitzen mit  $\text{NO}_3\text{H}$  und  $\text{NO}_3\text{Ag}$  im Rohr auf 180—200° wurden zu niedrige Zahlen erhalten) ergab:

$$0.2363 \text{ Gr. Substanz, } 0.3645 \text{ Gr. AgBr} = 0.1551 \text{ Gr. Br} \\ = 65.63 \text{ pCt. Br.}$$

Der Körper ist sonach ein zweifach gebromter Essigsäure-Aethyläther:

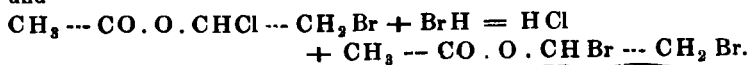
	$\text{CH}_3 \text{--- CO . OCHBr --- CH}_2 \text{, Br.}$		
	Verlangt.	Gefunden.	
C	19.51	19.29	19.31
H	2.44	3.18	3.002
Br	65.04	65.63	—
O	13.01	—	—
	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/>		
	100.00		

Dass die Brom- und Wasserstoffzahlen etwas zu hoch ausgefallen, ist wohl nur absorbirter  $\text{BrH}$ , deren vollständige Entfernung sich nicht erreichen lässt, zuzuschreiben. Die Bildung des Körpers erfolgt gemäss der Gleichung:



+  $\text{BrH}$ .

und



2 fach gebromter Essigsäure-Aethyläther.

Die Anwesenheit einer unveränderten Acetylgruppe in dem Körper folgt aus seinem Verhalten gegen Wasser; ebenso die der Gruppe  $\text{--- O. CHBr --- CH}_2\text{. Br}$ . Wie erwähnt, löst sich der Körper beim Kochen mit Wasser in letzterem vollständig auf. — Operirt man an einem an seinem freien Ende mit Absorptionsapparaten versehenen, umgekehrten Kühler, so lassen sich in dem Absorptionswasser geringe Spuren von Aldehyd nachweisen.

Der Kolbeninhalt besteht nach Ablauf der Reaction aus einer wässrigen Lösung von Essigsäure, Bromwasserstoff und Crotonaldehyd. Von der Anwesenheit des Letzteren kann man sich durch Destillation der wässrigen Flüssigkeit und die Silberreaction, sowie auch durch den schwer zu verkennenden, penetranten Geruch überzeugen.

Der über  $100^\circ$  siedende Antheil der wässrigen Flüssigkeit wurde zur Entfernung der grössten Menge des Crotonaldehyds kurze Zeit im Wasserbade erwärmt, sodann mit einem Ueberschuss von  $\text{Ag(OH)}$  versetzt, zum Kochen erhitzt und heiss filtrirt. Im Filtrate liess sich durch Kochen mit rauchender  $\text{NO}_3\text{H}$  und  $\text{AgNO}_3$  keine Spur Brom nachweisen. Es waren somit keine gebromten Essigsäuren gebildet worden.

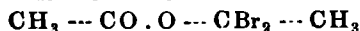
Mit dem Erkalten des Filtrats krystallisirt eine bedeutende Menge eines Ag-Salzes heraus, das sich schon durch sein Aeusseres als essigsäures Silber erkennen liess, welche Vermuthung durch die Ag-Bestimmung in dem umkrystallisirten, mit kaltem Wasser gewaschenen und über Schwefelsäure getrockneten Silbersalze bestätigt wurde:

0.120 Gr. Ag-Salz hinterliessen beim Verbrennen 0.0774 Gr. Ag  
= 64.5 pCt. Ag.

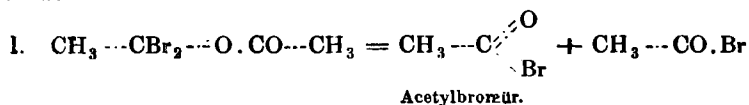
Das essigsäure Silber verlangt 64.67 pCt. Ag.

Hieraus folgt, dass der Körper eine unveränderte Acetylgruppe enthalten muss.

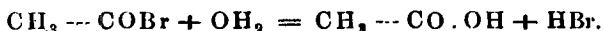
Von den beiden Bromatomen muss sich eines sicher an Stelle des ursprünglich vorhandenen Chloratoms befinden. Nimmt man an, dass sich das zweite Bromatom an demselben Kohlenstoffatom befände, dem Körper also die Constitution:

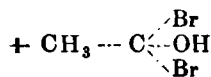
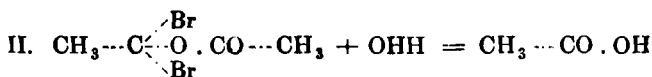


zukäme, so könnte bei der Zersetzung mit Wasser nur Essigsäure und  $\text{BrH}$  entstehen, wie dies aus folgenden Schemas ersichtlich sein wird:

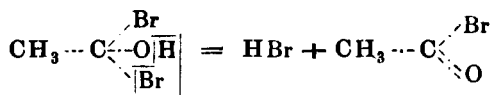


und

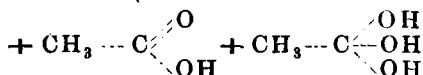
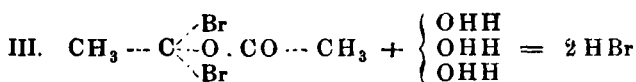
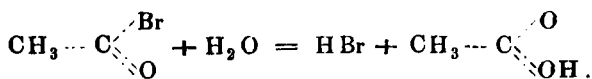




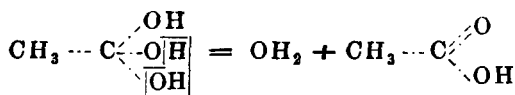
und



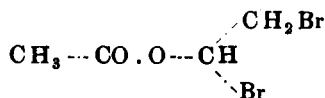
und



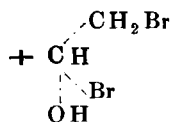
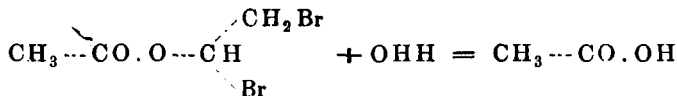
und



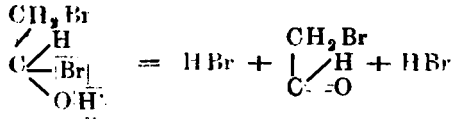
Die Entstehung von Crotonaldehyd, ausser Essigsäure und Bromwasserstoff, spricht entschieden für die Anwesenheit der Elemente der Aldehydgruppe in dem Körper; das zweite Bromatom muss sich daher nothwendig im  $\cdots\text{CH}_3\cdots$  der Aethylgruppe befinden. Dem Körper kommt demnach die Constitution



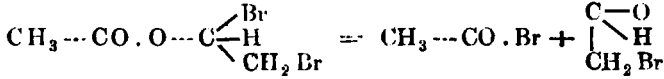
zu und der Bildung des Crotonaldehyds bei der Zersetzung muss diejenige des Monobromaldehyds vorhergehen:



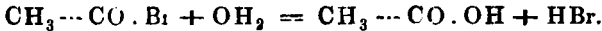
und



oder



und



Einwirkung von Chlor auf das Aethylidenchlorüracetat.

Das Aethylidenchlorüracetat wird weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei Temperaturen von 100—120° merklich von Chlor angegriffen. Mit Jod versetzt, nimmt es dagegen bei 120° 2 Atome Chlor auf. Das erhaltene jodhaltige Produkt wurde in ähnlicher Weise, wie die Dibromverbindung, behandelt. Es lässt sich, wie jene, unter gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt destilliren. Der grösste Theil geht hierbei zwischen 250—280° über. Das bei dieser Temperatur Uebergegangene wurde zur Entfernung leicht flüchtigerer Zersetzungsprodukte einige Stunden lang unter beständigem Durchleiten eines CO<sub>2</sub>-Stromes im Wasserbade erwärmt. So behandelt, stellt es eine an der Luft stark rauchende, fast farblose, syrupförmige Flüssigkeit dar.

Ich habe mich damit begnügt, eine Chlorbestimmung auszuführen:

0.4524 Gr. Substanz gaben:

$$1.0252 \text{ AgCl} = 0.2536 \text{ Cl} = 56.05 \text{ pCt. Cl.}$$

Der Körper ist sonach ein dreifach gechlorter Essigäther:



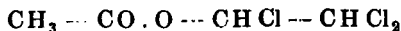
Dieser verlangt: 55.61 pCt. Cl.

Unter seinen Zersetzungsprodukten, beim Kochen mit Wasser, lassen sich reichliche Mengen von Essigsäure nachweisen; die übrigen Zersetzungsprodukte habe ich noch nicht näher untersucht. Das Auftreten von Essigsäure spricht für die Anwesenheit einer unveränderten Acetylgruppe.

Die Vertheilung der Chloratome in der Aethylgruppe kann, infolge der beim Dibromprodukte gemachten Erfahrungen, wohl kaum eine andere als die folgende sein:



Dem Körper würde demnach als Constitution:



zukommen.

Ich beabsichtige womöglich die ganze Reihe der gebromten Essig-  
äther darzustellen und ihre Eigenschaften näher zu studiren.

Leiden, Universitäts-Laboratorium.

#### 504. Fr. Kessel: Berichtigung.

(Eingegangen am 20. November.)

In meine Mittheilung: „Beitrag zur Kenntniss der Doppelsalze  
des unterschwefligsauren Kupferoxyduls“ (diese Berichte X, 1677)  
haben sich theils durch eigenes Verschulden, theils als Druckfehler,  
einige Fehler eingeschlichen, die ich hiermit zu berichtigen für meine  
Pflicht erachte.

Das Atomverhältniss (Seite 1679) zwischen Na, Cu und S in  
dem bei  $-10^{\circ}$  dargestellten gelben Salze stellt sich (berechnet auf  
wasserfreies Salz) nicht wie daselbst angegeben 4:4:4, sondern nahezu  
 $\text{Na}:\text{Cu}:\text{S} = 4:1:4$ , wie dies leicht aus den gefundenen Mengen  
zu ersehen ist.

In dem darans, durch Behandeln mit Salzsäure, erhaltenen weissen  
Salz berechnet sich aus den gefundenen Mengen das Atomverhältniss  
zwischen Na, Cu und S zu 0.88:0.298:0.867 oder nahezu  $\text{Na}:\text{Cu}:\text{S}$   
 $= 0.9:0.3:0.9 = 3:1:3$ .

Es muss sonach:

1 Mol. des gelben Salzes . . . . .	=	4Na.1.Cu.4.S
beim Uebergang in das weisse Salz . .	=	3Na.1.Cu.3.S
verloren haben . . . . .	=	1Na — 1.S

und nicht, wie auf Seite 1680 fälschlich angegeben ist, 11 Na und  
11 S auf 3 Mol. wasserfreies, gelbes Salz.

Ferner ist Seite 1678, Zeile 8 von unten, bei den analytisch-n  
Resultaten zu setzen  $\text{OH}_2$  statt Br.

Auf Seite 1680, Zeile 13 von oben endlich ist zu lesen: „da auch  
kein Chlorkupfer gebildet wurde“ statt „die auch beim Chlorkupfer  
gebildet wurde“.

Leiden, Universitäts-Laboratorium.

#### 505. C. Liebermann: Zur Formel des Chinhydrons.

(Eingegangen am 16. November.)

In No. 16 dieser Berichte verwahrt sich Hr. Wichelhaus gegen  
meine Widerlegung seiner Chinhydronformel  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_6$ , indem er  
zwar die Richtigkeit meiner Versuchsergebnisse annimmt, dieselben je-  
doch „nur als einen willkommenen Beleg“ für seine Auffassung an-