

Das Barytsalz ist in Wasser leicht löslich, und giebt beim Zersetzen mit einer stärkeren Säure Mekonin, es findet hier also die Wasserabspaltung leichter statt als beim Phtalid. Mit Silbernitrat und Kupferchlorid giebt die concentrirte Lösung des Salzes Niederschläge, welche sich beim Erhitzen unter Bildung von freiem Mekonin zersetzen.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

53. Carl Hell und O. Mühlhäuser: Ueber die katalytische Wirkung des Schwefelkohlenstoffs auf ein Gemenge von Brom und Essigsäure oder Ameisensäure.

II. Mittheilung.

(Eingegangen am 1. Februar.)

Im Anschluss an die S. 2102 des vorigen Jahrgangs der Berichte veröffentlichten Untersuchungen über die eigenthümliche Wirkung, welche verhältnissmässig kleine Quantitäten von Schwefelkohlenstoff auf ein Gemenge gleicher Molekulargewichte Brom und Essigsäure ausüben, haben wir zur Vervollständigung noch einige weitere Beobachtungen nachzutragen.

Als eines der wichtigsten Resultate, zu denen wir in der letzten Zeit gelangt sind, erscheint uns die Thatsache, dass die Gegenwart des Schwefelkohlenstoffs nicht allein die Bildung eines Additionsproduktes veranlasst, sondern auch die substituierende Wirkung des Broms auf die Essigsäure begünstigt.

Wie uns directe Versuche gezeigt haben, wirken Brom und Essigsäure selbst bei 40stündigem Erhitzen im Wasserbade nicht auf einander ein. Die Mischung der beiden Körper besitzt nach wie vor dem Erhitzen dieselbe dunkle, undurchsichtige Farbe und beim Oeffnen der Röhre ist nicht der mindeste Druck zu bemerken. Wird jedoch der Brom-Essigsäuremischung eine verhältnissmässig kleine Menge Schwefelkohlenstoff hinzugefügt und dann im zugeschmolzenen Rohr im Wasserbade erhitzt, so lässt sich schon nach 6stündigem Erhitzen eine sehr deutliche Einwirkung wahrnehmen. Die Mischung ist viel heller und ganz durchsichtig geworden und beim Aufblasen der Röhre vor der Lampe entweicht Bromwasserstoff in Strömen und unter heftigem Druck. Bei einem zweiten Versuche, in der gleichen Weise unter Zusatz von etwas Schwefelkohlenstoff ausgeführt, wurde schon nach zweistündigem Erhitzen im Wasserbade die Röhre zertrümmert, ein Beweis, dass schon innerhalb dieser kurzen Zeit die Substitution von Wasserstoff durch Brom zum grössten Theile vor sich gegangen war.

Bei diesen Versuchen haben wir weiter die Beobachtung gemacht, dass bei genügend langem Erhitzen im Wasserbade die Bildung

des Essigsäuredibromids auch ohne Zusatz von Schwefelkohlenstoff stattfinden kann. Als wir die nur mit Brom und Essigsäure beschickte Röhre, welche nach etwa 40stündigem Erhitzen im Wasserbade keine Veränderung zeigte, wieder zuschmolzen und aufs Neue einen Tag im Wasserbade erhitzen, war nach dem Erkalten der Inhalt vollkommen zu den nadelförmigen Krystallen des Essigsäuredibromids erstarrt.

Um diese eigenthümliche Wirkungsweise des Schwefelkohlenstoffs noch näher kennen zu lernen und überhaupt die die Bildung des Dibromids und der Monobromessigsäure bedingenden Umstände genauer festzustellen, haben wir eine grössere Anzahl von Versuchen theils ohne, theils mit wechselnden Mengen Schwefelkohlenstoff ausgeführt.

In 8 mit den fortlaufenden Nummern I bis VIII bezeichneten Röhren wurden je 12 bis 15 Gr. der gleichen Mischung von wasserfreiem Brom und Eisessig gebracht. No. I und II wurden hierauf ohne Schwefelkohlenstoffzusatz zugeschmolzen.

No. III erhielt einen Zusatz von 1 Tropfen CS_2

- IV	-	-	-	-	2	-	-
- V	-	-	-	-	5	-	-
- VI	-	-	-	-	10	-	-
- VII	-	-	-	-	20	-	-
- VIII	-	-	-	-	40	-	-

und wurden dann gleichfalls zugeschmolzen.

In allen mit Schwefelkohlenstoff versetzten Röhren wurde eine beträchtliche Erhöhung der Temperatur, jedoch nur bei V bis VIII die Ausscheidung von festem Dibromid, wahrgenommen, während III und IV auch nach längerem Stehen die flüssige Beschaffenheit ihres Inhalts bewahrten. Alle 8 Röhren wurden hierauf gleichzeitig in demselben Wasserbade mehrere Tage hindurch ca. 8 Stunden lang erhitzt. Dabei zeigte sich Folgendes:

Nach dem ersten Tage schienen I, II und III vollständig unverändert zu sein, in IV hatte die Bildung der nadelförmigen Krystalle, in V, VI, VII und VIII die Substitution von Wasserstoff durch Brom stattgefunden.

Nach dem zweiten Tage waren nur noch I und II völlig unverändert, in III war der Inhalt erstarrt und in IV war die beginnende Substitution deutlich wahrzunehmen.

Nach dem dritten Tage (nur 4stündiges Erhitzen) erstarrte der Inhalt von III wieder vollständig, während in IV die Substitution als vollendet angesehen werden konnte.

Nach dem vierten Tage war auch in III die Bildung von Bromessigsäure eingetreten. I und II hatten bis dahin, sowie am Ende des fünften Tages ihren Inhalt nicht verändert; das Aussehen war

dasselbe geblieben wie zu Anfang des Erhitzens und beim Oeffnen der einen Röhre zeigte sich nicht der mindeste Druck. Erst am Ende des sechsten Tages, also nach etwa 45stündigem Erhitzen, war der Inhalt zu den nadelförmigen Krystallen des Essigsäuredibromids erstarrt.

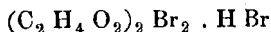
Nach dem siebenten Tage begann auch hier die Bildung eines Substitutionsproduktes sich bemerkbar zu machen und nach dem achten Tage hatte der Inhalt eine weinrothe Farbe angenommen, und beim Oeffnen der Röhre entwich jetzt Bromwasserstoff unter heftigem Druck.

Wie aus diesen Versuchen hervorgeht, ist die Anwesenheit des Schwefelkohlenstoffs nicht absolut nothwendig, weder zur Bildung des Bromadditions- noch des Substitutionsproduktes der Essigsäure, seine Gegenwart erleichtert aber die Bildung beider ausserordentlich, und zwar steht die Zeit ihrer Bildung in einem ganz bestimmten Verhältniss zur Menge des zugesetzten Schwefelkohlenstoffs.

Bei allen diesen Versuchen ging der Bildung von Monobromessigsäure die von Essigsäuredibromid voraus, und es scheint somit, als ob die beschleunigte Bildung von Monobromessigsäure bei Gegenwart von etwas Schwefelkohlenstoff in der vorausgegangenen rascheren Bildung des Bromadditionsproduktes seinen Grund habe.

Wir haben bis jetzt immer angenommen, dass die beim längeren Erhitzen der Brom-Essigsäuremischung im Wasserbade in nadelförmigen Krystallen sich abscheidende Verbindung dieselbe Zusammensetzung wie die unter Mitwirkung des Schwefelkohlenstoffs entstandene besitzt. Neuere Versuche lassen jedoch diese Annahme etwas zweifelhaft erscheinen.

Wie schon Hr. Steiner ¹⁾ beobachtet hat, bildet sich beim Zusammentreffen von Brom und einer mit Bromwasserstoff gesättigten Essigsäure eine krystallisirte Verbindung, welche gleichzeitig Essigsäure, Brom und Bromwasserstoff enthält und für welche Steiner die Zusammensetzung



findet.

Wir können diese Beobachtung durchaus bestätigen und haben dieselbe nur insofern zu ergänzen, als wir fanden, dass auch Verbindungen der Essigsäure mit Brom und Bromwasserstoff existiren, welche die beiden letzteren Bestandtheile in einem andern, als dem von Hrn. Steiner beobachteten Verhältniss enthalten. Wird die mit Bromwasserstoff gesättigte Essigsäure mit einer ungenügenden Menge Brom

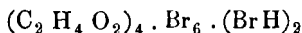
¹⁾ Diese Berichte VII, 182.

versetzt, so scheiden sich in der Kälte orangegelbe, oft sehr schön ausgebildete, tafelförmige Krystalle aus, welche schon im warmen Zimmer zerfließen, und die, in den Kalkexsiccator gebracht, schon nach einer Stunde sich vollkommen verflüchtigt hatten. Es scheinen dies die von Steiner beobachteten Krystalle gewesen zu sein. Wird jedoch mehr Brom hinzugesetzt oder wird Bromwasserstoff in das Gemisch von Essigsäure und Brom hineingeleitet, so erstarrt die Mischung in der Kälte zu morgenrothen, harten, strahligen Krystallen, welche erst bei 39—40° schmelzen und sich im Kalkexsiccator, ohne sich so rasch zu verflüchtigen, trocknen lassen.

Bei der Analyse ergaben diese:

	Berechnet.	Gefunden.
H Br	18.4 pCt.	17.8 pCt.
Gesamt-Br	72.6 -	72.7 -

was der Formel



entspricht.

Wir haben ausserdem gefunden, dass auch Chlorwasserstoff eine krystallisirte Verbindung mit Brom und Essigsäure einzugehen vermag, dass weiter Jod, Phosphor, Schwefel, Bromäthyl und wahrscheinlich noch viele andere Körper entweder gleich nach Zusatz oder nach eintägigem Erhitzen im Wasserbade mit der Brom-Essigsäuremischung krystallisirte Verbindungen hervorbringen. Es bleibt dabei noch zu untersuchen, ob das Festwerden des Röhreninhalts dem durch die Reaction bedingten Auftreten von Bromwasserstoff und der dann erfolgenden Bildung des Bromwasserstoff-Bromadditionsprodukts, oder wie es noch möglich sein kann, einer molekularen Verbindung der Essigsäure mit Brom und Bromjod resp. Bromphosphor, oder Bromschwefel, oder Bromäthyl etc. zuzuschreiben ist.

Wir dürfen ferner nicht zu erwähnen vergessen, dass die mittelst Bromwasserstoff oder Chlorwasserstoff gebildeten krystallisirten Verbindungen schon nach ein- bis zweitägigem Erhitzen im Wasserbade in das Substitutionsprodukt der Essigsäure übergehen, sowie dass auch eine wässrige Bromwasserstoffsäure von 1.5 spec. Gew. beim Erhitzen mit der Brom-Essigsäuremischung zuerst das krystallisirte Additionsprodukt, und später Monobromessigsäure hervorruft.

Aus diesen Gründen ist aber auch die Identität des beim längeren Erhitzen von Brom mit Essigsäure gebildeten krystallisirten Produkts mit der durch Schwefelkohlenstoff verursachten und im Aeussern nicht zu unterscheidenden, festen Verbindung für uns zweifelhaft geworden, indem im ersteren Falle anstatt des Essigsäuredibromids ebenso gut die eine Verbindung der Essigsäure mit Brom und Bromwasserstoff vorliegen könnte. Wir haben deshalb ausgedehntere Versuche unternommen, welche diese Frage endgültig entscheiden sollen.

Schliesslich mögen hier noch einige Versuche über die Verbindbarkeit des Broms mit Essigsäureäthylester und Ameisensäure ihre Erwähnung finden.

Brom und Essigester.

Dass Brom auf Essigester unter lebhafter Wärmeentwicklung und ohne Bildung eines Bromsubstitutionsprodukts einwirkt, wurde schon von Crafts ¹⁾ beobachtet. Schützenberger ²⁾ zeigte dann, dass hierbei ein Additionsprodukt von der Zusammensetzung $(C_2 H_3 O_2 \cdot C_2 H_5) \cdot Br_2$ entsteht, welches als Analogon des Essigsäuredibromids betrachtet werden darf. Wir sind bei Wiederholung dieser Versuche zu ganz gleichen Resultaten gelangt, und wollen hier nur auf die Leichtigkeit, mit welcher sich diese Verbindung auch ohne Zusatz von Schwefelkohlenstoff bildet, besonders aufmerksam machen.

Brom und Ameisensäure.

Zu unsern Versuchen diente die sogenannte „krystallisirte Ameisensäure“. Eine titrimetrische Bestimmung ergab für dieselbe 96.7 pCt. reines Ameisensäurehydrat. Wird dieselbe mit Brom im Verhältniss gleicher Molekulargewichte zusammengebracht, so findet keine Mischung statt, sondern es zeigen sich auch nach dem heftigsten Schütteln deutlich abgegrenzt zwei beinahe gleich grosse Schichten eine untere, dunkel gefärbte, aus Brom, und eine obere, hellroth gefärbte, aus Ameisensäure bestehend. Auch nach wochenlangem Aufbewahren ist keine merkbare Veränderung im Aussehen und Volumen der beiden Schichten wahrzunehmen. Wird jedoch eine kleine Quantität Schwefelkohlenstoff hinzugefügt, so tritt nach und nach eine Mischung der beiden Flüssigkeitsschichten ein, und nach etwa 12 Stunden haben dieselben ein vollständig homogenes, dunkelrothes Aussehen angenommen, indem gleichzeitig eine stetige Gasentwicklung wahrzunehmen ist.

Um genauere Beobachtungen anstellen zu können, haben wir auch diese Versuche in zugeschmolzenen Röhren wiederholt, und können als Resultate folgendes angeben. Diejenigen Röhren, welche nur Ameisensäure und Brom enthalten, haben sich bis heute nicht gemischt, während in allen denjenigen Röhren, welche einen kleinen Zusatz von Schwefelkohlenstoff erhielten, eine deutliche stetig fortschreitende Zunahme der obern Schichte wahrzunehmen war, bis über Nacht die Mischung vollständig eingetreten war. Wurde, nachdem dies geschehen, die Röhre geöffnet, so zeigte sich ein sehr beträchtlicher Druck, und unter den entweichenden Gasen konnte neben Bromwasserstoff viel Kohlensäure nachgewiesen werden. Wurde die Röhre wieder zugeschmolzen und nach einiger Zeit auf's Neue

¹⁾ Ann. Ch. Pharm. 129, 50.

²⁾ Diese Berichte VI, 71.

geöffnet, so war wieder ein beträchtlicher Druck wahrzunehmen, und dieses wiederholte sich beim erneuten Zuschmelzen und Wiederöffnen beliebig lange. Dabei ist zu bemerken, dass die Röhren in einem ganz kalten Raum aufbewahrt wurden, in welchem die Temperatur nie über 10° C. stieg. In eine Kältemischung gebracht, konnte die Abscheidung einer krystallisirten Verbindung nicht beobachtet werden, während Brom und Ameisensäure so lange sich die Mischung nicht vollzogen hatte, leicht in derselben Kältemischung zum Erstarren gebracht werden konnten.

Diese Beobachtungen zeigen, dass auch bei der Ameisensäure unter dem Einfluss des Schwefelkohlenstoffs zunächst ein Additionsprodukt zu Stande kommt, sowie dass auch hier die substituierende Wirkung des Broms erleichtert wird; die Bildung einer Monobromameisensäure, die nicht existenzfähig zu sein scheint, lässt sich zwar nicht nachweisen, dafür treten aber ihre Dissociationsprodukte Bromwasserstoff und Kohlensäure auf.

Wir haben somit dieselben Verhältnisse wie bei der Essigsäure. Auch hier wirkt der Schwefelkohlenstoff als Bromüberträger und erleichtert dadurch die chemische Reaction. Auf welche Weise aber dies geschieht ist bis jetzt noch unaufgeklärt. Wir haben zwar Versuche angestellt, ob sich Verbindungen des Broms mit Schwefelkohlenstoff herstellen lassen, da es uns nicht unwahrscheinlich erschien, dass der in demselben nur mit zwei Sättigungseinheiten gebundene Schwefel noch mehr Brom aufnehmen kann, allein es ist uns bis jetzt nicht gelungen, eine Verbindung in festen Verhältnissen zu isoliren.

Stuttgart, chem. Laborat. d. Polytechnikums, Januar 1878.

54. C. O. Cech: Ueber die Addition der Blausäure an Benzoylanilid.
(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCLVI.)

In einer früheren Mittheilung¹⁾ habe ich nachgewiesen, dass sich bei gleichzeitiger Einwirkung von salzsaurem Anilin und Kaliumcyanid auf eine Lösung von Chloralhydrat ein Anilid bildet, welches sich in Folge einer eigenthümlichen Umlagerung des Chloralmoleculs als ein Anilid²⁾ der Dichloressigsäure ergab.

Es war von Interesse zu versuchen, wie sich andere Aldehyde unter gleichen Umständen verhalten würden, namentlich, welche Umwandlungen Benzaldehyd bei Gegenwart von Kaliumcyanid und Anilin erfahre. Wenn man einer Mischung von alkoholischem Benzaldehyd und Anilin (oder salzsauren Anilin) unter Umrühren eine Lösung von

¹⁾ Sitzungsber. d. Wien. Akad. B. LXXV.

²⁾ Diese Berichte X, 1265.