

er mit $C_{19}H_{22}N_2O$ angiebt, nicht am Ende nur Cinchonidin sei, von dem es sich, soweit die bisherigen Angaben einen Schluss zulassen, nur in wenig Punkten zu unterscheiden scheint.

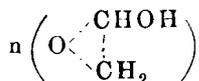
Mit Hinblick auf den Umstand, dass Weidel¹⁾ aus dem Cinchonidin ganz dieselben Oxydationsprodukte erhielt, wie aus dem Cinchonin, erscheint es mir wahrscheinlich, dass jenes bei der Oxydation mit $KMnO_4$ auch in Ameisensäure und einen dem Cinchotenin isomeren vielleicht linksdrehenden Körper zerfällt, eine Frage, deren Lösung ich mir gern vorbehalten möchte.

73. E. Demole: Umwandlung der bromirten Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe in Säurebromide der Fettreihe durch einfache Sauerstoffaddition.

(Eingegangen am 11. Februar.)

Vor mehr als zwei Jahren veröffentlichte ich (diese Berichte IX 45) eine erste Mittheilung über die Substitutionsderivate des Aethylenoxyds. Das befolgte Verfahren, um zu diesen interessanten Verbindungen zu gelangen, besteht darin, dass man mittelst alkoholischer Kalilösung bromirtes Aethylenglycolbromhydrin, erhalten durch Addition des Monobromäthylens mit unterbromiger Säure, zersetzt. Durch diese Reaction erhält man Monobromäthylenoxyd oder eine polymere Verbindung dieser Körper, der mir als Ausgangspunkt dient um zu anderen Derivaten zu gelangen.

Diese Methode verlangt ausserordentlich viel Zeit, ausserdem ist das Ergebniss ein so geringes, dass ich nach zweijähriger Arbeit noch nicht den Körper



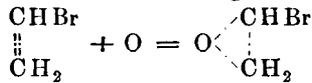
welcher das Ziel dieser Untersuchungen ist, erhalten konnte, jedoch hoffe ich nächstens neue Versuche über diesen Gegenstand mittheilen zu können.

Von den zahlreichen Reactionen, welche ich ausführte um die Substitutionsprodukte des Aethylenoxyds zu erhalten, will ich eine anführen, die, wenn sie auch nicht zu den erwarteten Resultaten führte, so hat dagegen dieselbe andere nicht weniger interessante ergeben.

Ich erwartete, dass die vom Aethylen derivirenden bromirten Kohlenwasserstoffe als ungesättigte Verbindungen sich mit Sauerstoff

¹⁾ Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 72, 1.

addiren könnten und dadurch Bromsubstitutionsderivate des Aethylenoxyds liefern würden, nach der Gleichung



Meine Ansicht bestätigte sich durch die Thatsache, dass diese Körper (Mono-, Di- und Tribromäthylen) dem Luftzutritt überlassen, eine Oxydation zu erleiden scheinen und in feste Körper, welche bei Luftabschluss nicht entstehen, übergehen. Diese Kohlenwasserstoffe scheinen somit nicht wirkungslos auf den Sauerstoff zu sein und es war in jeder Hinsicht interessant diese Wirkung zu bestimmen.

Wirkung des trockenen Sauerstoffes auf Dibromäthylen



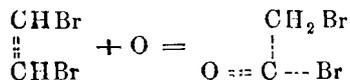
Die beste Darstellungsweise des Dibromäthylens besteht in der Zerlegung des Monobromäthylenbromids mittelst alkoholischer Kaliumacetatlösung bei Gegenwart von Natriumcarbonat.

Die Einzelheiten dieses Verfahrens werde ich anderswo auseinandersetzen. Auf diese Weise erhält man einen zwischen 87 und 92° siedenden Körper, der kein Bromacetylen enthält (was im Gegentheile stattfindet wenn alkoholische Kalilösung statt Kaliumacetat angewandt wird).

In einem kleinen mit Kautschukstopfen verschliessbaren Glaskolben von 100 Cc. Inhalt werden 50 Gr. reines, frisch bereitetes Dibromäthylen (87—92°) eingetragen. Nachdem die atmosphärische Luft durch trockenen Sauerstoff verdrängt worden, wurde das Kölbchen zugestopft und so heftig als möglich umgeschüttelt, indem derselbe mit der Hand umgeben war, um ihm eine gewisse Temperatur mitzutheilen. Nach kurzer Zeit hatte sich die Temperatur der Flüssigkeit um einige Grad erhöht und man hatte jetzt einige Mühe den Kautschukstopfen aus dem Kölbchen zu entfernen, was ein entschiedener Beweis liefert, dass ein Theil des Sauerstoffes absorbiert worden ist. Nach Einführung einer frischen Menge trockenen Sauerstoffes wurde das Kölbchen geschlossen und nun abermals umgeschüttelt, dabei hatte sich die Temperatur merklich erhöht und die Sauerstoffabsorption ebenfalls. Bei öfterem Wiederholen dieser Operation hat man die Beobachtung gemacht, dass sich die Temperatur von 15° auf ungefähr 55° erhoben hat, ohne jedoch letztere zu übersteigen. Das absorbierte Sauerstoffvolumen war ziemlich bedeutend, aber gegen das Ende der Operation wurde das Gas nur schwierig, schliesslich gar nicht mehr absorbiert. Der Inhalt des Kölbchens besteht nun aus einer schwach gelblichen, an der Luft rauchenden und stark sauren Flüssigkeit. Es ist merkwürdig, dass sich am Boden des Kölbchens nur eine kleine

Menge des festen Körpers, der sich doch so schnell bildet wenn Dibromäthylen der Luft ausgesetzt wird, vorfindet. Die Flüssigkeit wurde destillirt, dabei stieg das Thermometer, nachdem es nur einige Augenblicke etwas vor 100° C. stehen geblieben (Temperatur bei welcher die kleine Menge unverändert gebliebene Dibromäthylens überging) rasch auf 130° bis 150° , zwischen diesen Temperaturen destillirt beinahe die ganze Flüssigkeitsmenge über, schliesslich wurde noch eine kleine Menge einer bei etwa 200° siedenden Flüssigkeit erhalten. Der bei 130 — 150° siedende Theil wurde fractionirt und man erhielt sehr schnell einen reinen, bei 147 — 148° C. (uncorr.) siedenden Körper. Die damit ausgeführten Analysen entsprechen genau der Formel $C_2H_2Br_2O$. Dieser Körper stellt eine farblose, bewegliche an der Luft rauchende Flüssigkeit dar, der alle Eigenschaften des Monobromacetylbromids besitzt. Durch Ammoniak wird er rasch zersetzt unter Bildung von Bromacetamidkrystallen, ebenso durch Alkohol unter Bildung eines in Wasser unlöslichen Aethers, des Bromessigsäureäthers. Mit heissem Wasser behandelt, hat sich das Monobromacetylbromid nach und nach aufgelöst und beim Verdunsten und Destilliren die vollkommen reine gegen 200° siedende Monobromessigsäure erhalten, deren Analysen vollkommen mit der Formel $C_2H_3BrO_2$ übereinstimmen.

Das Monobromacetylbromid hat sich somit aus dem Dibromäthylen durch Aufnahme eines Atomes Sauerstoff und durch Umlagerung eines der Wasserstoffatome gebildet, wie die folgende Gleichung es veranschaulicht:



Wie bereits oben angeführt, findet diese merkwürdige Reaction bei einer 55° nicht übersteigenden Temperatur statt. Diese molekulare Umlagerungserscheinung ist eine der ausgesprochensten, welche wir in der organischen Chemie besitzen, namentlich da dieselbe bei so niedriger Temperatur vor sich geht. Ich hoffe diese interessante Reaction bald erklären zu können. Es wäre sehr interessant die durch die Oxydation und die durch die Umlagerung entwickelte Wärmemenge angeben zu können, aber für den Augenblick würde die Lösung dieser Frage ein wenig schwierig sein.

Da die Umlagerung des Dibromäthylens in Monobromacetylbromid durch trockenen Sauerstoff so zu sagen theoretische Mengen liefert, so wird in vielen Fällen, wenn es sich um das Studium der Bromacetylivate handelt, diese Reaction nützlich sein können, indem uns dadurch ein Mittel gegeben ist, von neuem leicht Untersuchungsmaterialien zu erhalten.

Wirkung des trockenen Sauerstoffes auf Tribromäthylen.

Lennox (Chem. Soc. quat. J. t. XIII, p. 206) hat das bei 130° siedende Tribromäthylen durch Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf den Körper



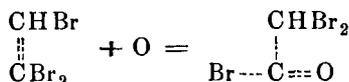
erhalten. Beim Wiederholen dieses Versuches bin ich zu folgendem Resultate gelangt: Alkoholische Kalilösung verwandelt die Verbindung $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_4$ in Monobromacetylen C_2HBr , Di- und Tribromäthylen, welcher letzterer Körper bei 161—163° C. (uncorr.) und nicht bei 130° C. siedet wie Lennox angibt. Sein spez. Gew. beträgt bei 0° 2.69. Schon unterhalb seines Siedepunktes greift er Quecksilber an. Die Analysen dieses Körpers haben zu der Formel C_2HBr_3 geführt. Ich erhalte diese Verbindung auf eine viel vortheilhaftere Weise, wenn ich das nämliche Verfahren, das zur Darstellung des Dibromäthylen dient, anwende. Das Tribromäthylen, ob es mittelst der einen oder der anderen Methode dargestellt wird, siedet bei 161—163° C. Wahrscheinlich hat Lennox ein Gemisch von Dibromäthylen (90°) und Tribromäthylen (162°) analysirt, das ihm eine bei 130° siedende Flüssigkeit ergeben hat. Da das Tribromäthylen mit Chlor und Brom unter starker Wärmeentwicklung Additionsprodukte liefert, so schien es mir wahrscheinlich, dass es auf ähnliche Weise Sauerstoff aufnehmen könne, was in Wirklichkeit auch stattfindet.

Die bezüglichen Versuche wurden auf ähnliche Weise wie mit dem Dibromäthylen ausgeführt, nur erstreckten sie sich in diesem Falle auf weit geringere Mengen. Es ist nothwendig, fortwährend stark umzuschütteln und die Oxydation so lang als möglich andauern zu lassen. Die durch die Reaction erzeugte Wärmemenge schien mir geringer zu sein, als dieses beim Dibromäthylen der Fall gewesen, möglicherweise mag aber dieser Umstand der geringern in Reaction getretenen Flüssigkeitsmenge zuzuschreiben sein.

Die so erhaltene, an der Luft rauchende, stark saure Flüssigkeit blieb während der Destillation klar und lieferte ausschliesslich ein zwischen 175—185° siedendes Destillat. Es gelang mir nicht, das Gemisch durch fractionirte Destillation zu trennen, einerseits wegen den sehr nah gelegenen Siedepunkten und andererseits wegen der geringen verfügbaren Flüssigkeitsmenge. Immerhin ist es aber sicher, dass die fragliche Flüssigkeit aus Dibromacetyl bromid und einer kleinen unverändert gebliebenen Menge Tribromäthylen besteht. Das Flüssigkeitsgemisch raucht an der Luft, wird durch Ammoniak zersetzt und bildet damit in Wasser wenig lösliche, bei 150—155° schmelzbare Krystallnadeln von Dibromacetamid; derselbe wird ebenfalls durch Alkohol zersetzt unter Bildung eines Aethers. Die

Zersetzung mit kochendem Wasser verläuft langsam und wenn dieselbe vollständig zu sein scheint, wird der unveränderte Theil durch Wasser getrennt und dieser abgedampft, wobei eine bromhaltige, stark reizende, unter 200° siedende und dabei sich zersetzende Säure hinterbleibt. Die Analyse des Silbersalzes dieser Säure hat die Formel des dibromessigsäuren Silbers $C_2HBr_2AgO_2$ ergeben.

Das Tribromäthylen hat somit trocknen Sauerstoff absorbiert, um in Dibromacetylbromid überzugehen nach der Gleichung



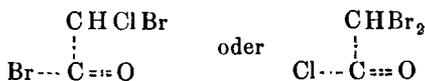
Ein Theil des Tribromäthylens hat sich indessen der oxydirenden Wirkung entzogen, doch ist es wahrscheinlich, dass bei etwas höherer Temperatur das Ergebniss der theoretischen Menge nahe kommen würde.

Hier ist es nun schwierig zu entscheiden, ob die Umlagerung von Br oder H stattgefunden, weil beide Fälle möglich sind und beide Dibromacetylbromid bilden würden.

Zur Entscheidung der Frage müsste man Sauerstoff auf die Verbindung

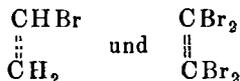


einwirken lassen, dadurch würde



entstehen.

Im ersten Falle wäre das Br und im zweiten Falle das H umgelagert. Das erste und letzte Glied der Reihe der Bromsubstitutionsderivate



des Aethylens scheinen nicht bei gewöhnlicher Temperatur sich mit Sauerstoff zu addiren, es ist aber wahrscheinlich, dass diese Reaction durch Temperaturveränderung allgemein würde und die beiden Oxyde



sich bildeten.

Diese Untersuchungen werden in den der Aethylenreihe homologen Reihen fortgesetzt, denn, wenn diese Reaction allgemein ist, so

ist es wahrscheinlich, dass dieselbe von ziemlich grosser Hülfe sein wird zur Aufstellung der Constitution mancher Bromsäuren.

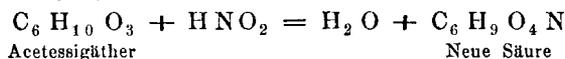
Das Studium des festen Körpers, der sich bildet, wenn Dibromäthylen der Luft ausgesetzt bleibt, wird der Gegenstand einer nächsten Mittheilung sein. Bis jetzt betrachte ich diesen Körper als ein durch unvollständige Oxydation des Dibromäthylens, resultirendes Oxydationsprodukt.

Vevey, den 5. Februar 1878.

74. Victor Meyer und J. Züblin: Ueber Nitrosoverbindungen der Fettreihe.

(Eingegangen am 14. Februar.)

Vor Kurzem erhielt der Eine von uns durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Acetessigäther eine ölige nicht flüchtige Säure von der Formel $C_6 H_9 O_4 N$, welche nach der Gleichung:



entsteht. Die weitere Verfolgung dieser Beobachtung hat uns eine Klasse von Körpern kennen gelehrt, welche in gleichem Maasse durch die Leichtigkeit, mit welcher sie sich bilden, wie durch Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet sind.

Nitrosoacetessigäther.

Die erwähnte ölige Säure war von uns oftmals dargestellt und immer als schweres gelbliches Oel erhalten worden, welches auch beim Abkühlen auf -25° nicht erstarrte; eine kleine Probe der Säure aber, welche Monate lang gestanden hatte, fand sich eines Tages mit einer blättrigen Krystallisation durchsetzt. Mit Hülfe dieser Krystalle ist es uns dann gelungen, beliebige Quantitäten zur Krystallisation zu bringen. Die krystallisirte Säure zeigt dieselbe Zusammensetzung wie das Oel, welches also die Eigenschaft, flüssig zu bleiben, einer sehr kleinen durch die Analyse nicht mehr nachweisbaren Verunreinigung verdankt.

Um die Säure $C_6 H_9 O_4 N$ in grösserer Menge zu gewinnen, löst man Acetessigäther in 1 Mol. verdünnter Kalilauge, fügt genau 1 Mol. KNO_2 hinzu, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an (unter Vermeidung von Erwärmung), macht dann wieder mittelst Kali alkalisch und extrahirt die gelbe Lösung mit Aether; so gewinnt man zunächst den unangegriffenen Acetessigäther wieder, welchen wegen seiner schwach sauren Natur auch alkalische Lösungen abgeben. Die Lösung wird dann angesäuert und abermals wiederholt mit Aether extrahirt. Die bei vor-