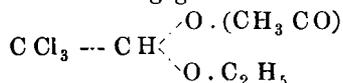


Aus der oben erwähnten Bildungsweise des Bromadditionsproduktes $C Cl_2 Br \text{ --- } C Cl Br . O . C_2 H_5$ liess sich wohl folgern, dass es möglich sei, einzelne Halogenatome desselben durch Säurereste zu ersetzen.

Es wurden deshalb zwei Molecüle essigsäures Silbers in alkoholischer Lösung mit dem Bromprodukte am Rückflusskühler erwärmt, wobei sofort eine starke Ausscheidung von Halogensilber sich zeigte. Durch Destillation im Dampfströme wurde ein zwischen $180 \text{ --- } 190^0$ siedender Aether von charakterischem Geruche gewonnen.

Nach bisherigen Resultaten einiger Analysen sind in diesem Aether nicht, wie man erwarten sollte, die beiden Bromatome durch den Säurerest ersetzt, sondern ein Atom Brom und ein Atom Chlor, so dass demselben wahrscheinlich die Form $C Cl_2 Br (C_2 H_3 O_2)_2 . O . C_2 H_5$ zukommt. Mit Sicherheit konnte nachgewiesen werden, dass in dem Aether auf zwei Atome Chlor ein Atom Brom vorhanden ist.

Der zweite zur Untersuchung gewählte Aether, von der Form



zeigte, wie schon aus seiner Struktur zu muthmaassen war, ganz andere Reactionen als der eben besprochene Tetrachloräther, er verhielt sich vollkommen analog dem Chloralalkoholat.

Alkoholisches Kali spaltet mit Leichtigkeit aus ihm Chloroform ab, während Cyankalium in der Weise auf ihn einwirkt, dass sich unter Blausäureentwicklung Chlorkalium und dichloressigsäures Kalium bildet, welches letzteres durch seine Krystallform und Analyse mit Gewissheit als solches erkannt wurde.

107. G. Bruylants: Ueber die Produkte der trockenen Destillation des Calcumpimarats.

(Eingegangen am 8. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer Mittheilung des Hrn. G. Ciamician¹⁾ „Ueber das Verhalten einiger Harze und Harzsäuren bei der Destillation über Zinkstaub“ finde ich folgenden Satz: „Bemerkenswerth ist, dass Hr. Bruylants bei der trockenen Destillation des Colophoniums mit Kalk nur Substanzen erhielt, die der Fettreihe angehören, während ich nur Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe erhalten konnte.“

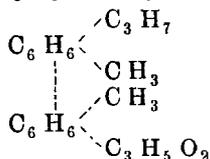
Es ist wahr, dass ich in meiner ersten Notiz über die Produkte der trockenen Destillation des Colophoniums, die unvollständig und als vorläufige angegeben war, nur Propion, Aethylen, Propylen und Amylen erwähnt habe. Später habe ich in den „Bulletins de l'Acad-

¹⁾ Diese Berichte XI, 269.

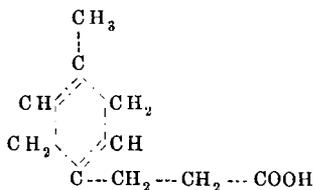
démie Royale des Sciences de Belgique¹⁾ eine vollständige Abhandlung über die Einwirkung der Hitze auf Calciumpimarat²⁾ veröffentlichen lassen.

Ich behaupte ausdrücklich, dass, wenn man dieses Salz der trockenen Destillation unterwirft, nicht nur folgende Verbindungen aus der Fettreihe, wie Aethylen, Propylen, Amylen, gewöhnliches Aceton, Methyläthylketon, Diäthylketon, sondern auch Kohlenwasserstoffe aus der aromatischen Reihe, wie z. B. Toluol, Dimethylbenzol, Methyläthylbenzol, und Kohlenwasserstoffe aus der Camphergruppe, wie Tereben und Ditereben, erhält. Ich bestätigte damals auch, dass bei der trockenen Destillation eines Gemenges von Colophonium und gelöschten Kalk dieselben Produkte entstehen.

Die Erzeugung dieser verschiedenen Verbindungen sowohl als auch die Einwirkung der Hitze auf Natriumpimarat und die des Jods auf Pimarsäure berechtigen mich zu der Annahme, dass diese Säure durch Verbindung zweier Moleküle Terpentinöls $C_{10}H_{16}$ entstanden ist. In einem von diesen beiden muss die Propylgruppe C_3H_7 durch Oxydation in Propionyl $C_3H_5O_2$ umgewandelt sein.



Auch kann man a priori aus dieser Constitutionsformel folgern, dass unter Einwirkung der Wärme das Molekül sich zersetzt und freies, nicht oxydirtes Tereben liefern wird, während der oxydirte Theil $C_{10}H_{14}O_2$



die aromatischen Kohlenwasserstoffe

$C_6H_5 \text{---} CH_3$, $CH_3 \text{---} C_6H_4 \text{---} CH_3$, $CH_3 \text{---} C_6H_4 \text{---} C_2H_5$
sowie die Propion-, Essig- und Ameisensäure oder ihre entsprechenden Acetone geben wird.

Loewen, den 3. März 1878.

1) 2 Série, T. LXI, No. 3 (März 1876), T. LXII, N. 8 (August 1876).

2) Pimarsäure $C_{20}H_{30}O_2$ wird, wie bekannt, aus dem Harz Gallipot, von Pinus Maritima, ausgezogen.