

Es ist also keinem Zweifel unterworfen, dass der erste Körper das Tetrobromchinon des Diphenyls ist und der zweite das dazu gehörige Hydrochinon. Bei der Entstehung des Chinons aus dem Tetrobromphtalein muss demnach Phtalsäure abgespalten werden, welche sich in der That auch in der von der Darstellung herrührende Mutterlauge nachweisen liess.

**336. E. Demole und Henri Dürr: Oxydationsversuche verschiedener ungesättigter Brom-, Chlor- und Chlorbrom-Kohlenwasserstoffe mittelst freiem Sauerstoff.**

(Eingegangen am 17. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Letzthin hat einer von uns gezeigt, dass beim Schütteln von Di- und Tibromäthylen mit trockenem Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur letzterer unter Wärmeerzeugung absorbiert wird und dass hiebei Brom- und Dibromätylbromid<sup>1)</sup> entstehen. Es schien uns daher interessant diese Reaction zu verallgemeinern zu suchen und zwar von dem doppelten Gesichtspunkte aus, nämlich einerseits den statthabenden Mechanismus zu erklären und andererseits zugleich die Constitution mehrerer Bromsäuren festzustellen.



Bekanntlich oxydirt der aus Chromsäure nascirende Sauerstoff bei 120° C. einige Kohlenwasserstoffe der Reihe C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub> bald unter Aldehydbildung, bald unter Bildung der entsprechenden Ketone (Berthelot, Comptes rendus LXVIII, 334), während freier Sauerstoff wirkungslos auf genannte Kohlenwasserstoffe bleibt. Es handelte sich nun darum, zu wissen, ob sich dieser Indifferentismus ebenfalls bei dem ersten Bromsubstitutionsgliede und zwar bei dessen Siedepunkte vorfinden würde. Die Verbindung C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>Br wurde auf 23° C. erhitzt und durch dieselbe während mehrerer Stunden ein langsamer Strom von trockenem Sauerstoff bei Gegenwart von Platinmohr geleitet, ohne dabei die geringste Oxydation wahrzunehmen war; indessen ist es wahrscheinlich, dass eine solche unter Druck und bei höherer Temperatur stattfinden würde. Der Körper C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> wurde auf gleiche Weise während 1 Std. und bei einer Temperatur von 121° C. behandelt, ohne dass nach dieser Zeit eine Oxydationserscheinung bemerkbar geworden wäre. Schliesslich wurde die auf 216° C. (Spkt.) erhitzte Verbindung C<sub>2</sub>Br<sub>4</sub> während 1 Stunde bei Gegenwart von Platinmohr mit trockenem Sauerstoff durchströmt, ohne dass bei ihr wie

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 315.

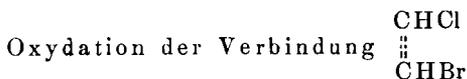
bei den beiden vorhergehenden Verbindungen eine Veränderung bemerkbar geworden wäre. Die grosse Beständigkeit der Glieder  $C_2Cl_4$  und  $C_2Br_4$  ist sehr merkwürdig im Vergleich mit der ausserordentlichen Unbeständigkeit der beiden andern Glieder  $C_2H_2Br_2$  und  $C_2HBr_3$ ; diese Beständigkeit scheint offenbar von der Abwesenheit des Wasserstoffes herzuführen.

#### Oxydation des Körpers $C_2H_2Cl_2$ .

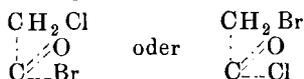
V. Regnault (Ann. de phys. de chim. LXIX, 157) hat gezeigt, dass Dichloräthylen sich selbst überlassen, leicht in ein festes und amorphes Polymer übergeht, wie dieses übrigens auch bei der entsprechenden Bromverbindung  $C_2H_2Br_2$  der Fall ist.

Es war nun interessant nachzuweisen, ob ein solcher Reactions-Parallelismus mit trockenem Sauerstoff ebenfalls stattfindet. Einige Gramm  $C_2H_2Cl_2$  ( $38-40^\circ C.$ ) wurden in einem gut geschlossenen Kolben mit trockenem Sauerstoff geschüttelt; beim Öffnen desselben wurde der Stopfen stark auswärts getrieben, anstatt angezogen zu werden und es entwickelte sich sodann eine beträchtliche Menge saurer Dämpfe, die mit Ammoniak dicke, weisse Nebel bildeten, ein sicherer Beweis, dass das Dichloräthylen oxydirt wurde. Beim öfteren Wiederholen dieses Versuches hatte sich die Flüssigkeit unter jedesmaliger Bildung saurer Dämpfe und unter Zurücklassung einer gewissen Menge eines polymeren Körpers bald verflüchtigt.

Leider fehlte es uns an Substanz, um die Produkte dieser Oxydation näher zu studiren, dessen ungeachtet kann diese ausser Zweifel gesetzt werden.



Müller (Ann. der Chem. und Pharm. Suppl.-Bd. III, 287) erhielt diesen Körper durch Behandeln der Verbindung  $C_2H_3Cl^{Br_3}$  mit KCN; er fand seinen Siedepunkt zwischen  $55$  und  $58^\circ C.$  und beobachtete, dass er an der Luft bald fest wird. Es schien uns nicht von geringem Interesse unser Studium betreffend die Einwirkung des Sauerstoffes auf diesen Körper auszudehnen wegen der verschiedenen möglichen Resultate. In der That kann der Sauerstoff, wenn er auf ein solches Molekül in ähnlicher Weise einwirkt, wie in den vorhergehenden Fällen, folgende Verbindungen geben:



oder noch ein Gemenge dieser beiden Körper.

Die Oxydation der Verbindung  $C_2H_3ClBr$ <sup>1)</sup> bietet einige Schwierigkeiten dar, nämlich wenn der Sauerstoff nicht vollständig trocken ist und wenn man nicht durch heftiges Schütteln eine möglichst hohe Temperatur zu erzielen sucht, so verwandelt sich die Flüssigkeit in wenigen Minuten beinahe vollständig in einen weissen, durch die polymere Verbindung gebildeten Brei.

Ausserdem bewirkt das Schütteln mit Sauerstoff sogleich eine beträchtliche Temperaturerhöhung und durch die Absorption derselben resultirt ein verdünnter Raum. Diesen beiden Bedingungen zu Folge geräth die Flüssigkeit oft in's Sieden und treibt gewöhnlich den Stopfen aus dem Kolben, bisweilen kömmt es sogar bis zum Zerschlagen des letztern.

Das resultirende Oxydationsprodukt hat bei der Destillation folgende 3 Körper geliefert:

- 1) Ein wenig unverändert gebliebener  $C_2H_3ClBr$ .
- 2) Eine grosse Menge einer bei 128—132° C. siedenden, an der Luft rauchenden Flüssigkeit.
- 3) Eine kleine Menge einer öligen, bei 140° siedenden Flüssigkeit<sup>2)</sup>.

Der bei 128—132° C. siedende Körper hat bei der Analyse Zahlen ergeben, die der Formel  $C_2H_3ClBrO$  entsprechen.

Nach den Versuchen von de Wilde<sup>3)</sup> siedet das Chloracetyl-bromid bei 127° und nach denen von Gal<sup>4)</sup> zwischen 133—135°, während das Bromacetylchlorid nach den Angaben des ersten Autors bei 127° und nach denen des andern zwischen 133—135° siedet. Da nun diese beiden Körper die gleiche Formel und den gleichen Siedepunkt besitzen, so war es uns unmöglich sogleich zu wissen, welche

<sup>1)</sup> Die Methode, welche uns zur Darstellung der gewünschten Menge  $C_2H_3ClBr$  gedient, ist die folgende:

Man sättigt den trocknen Körper  $C_2H_3Cl$  mit kaltem Brom, nachher wird das Produkt mit Kalilauge und Wasser gewaschen, hierauf getrocknet und destillirt. Bei der Destillation erhält man beinahe nur einen gegen 160° siedenden Körper, der nichts anderes ist als  $C_2H_3ClBr$ . 200 g dieser letzteren Verbindung werden mit 195 ccm kalter, aber gesättigter alkoholischer Kalilösung behandelt. Nachdem die Reaction ohne Anwendung von Wärme beendet ist, wird die Flüssigkeit mit viel Wasser behandelt, ausgewaschen und sorgfältig mit  $CaCl_2$  in einer Atmosphäre eines unwirksamen Gases getrocknet, nachher wird zur Destillation geschritten, mit der Vorsicht, soviel als möglich den Zutritt der atmosphärischen Luft zu vermeiden.

<sup>2)</sup> Bei der Oxydation des Körpers  $C_2H_3Br_2$  hat man ebenfalls die Bildung einer ganz kleinen Menge einer öligen, gegen 200° siedenden Flüssigkeit beobachtet. In diesem Falle würde der Körper  $C_2H_3Cl_2Br_2$  sein.

<sup>3)</sup> Bulletin de la Soc. chim. de Paris 1864, t. I, p. 424.

<sup>4)</sup> Ibid. t. I, p. 426.

der beiden isomeren Verbindungen wir durch Oxydation von  $C_2H_2BrCl$  erhielten.

Zur Lösung der Frage nahmen wir unsere Zuflucht zur Einwirkung des Wassers und des Alkohols auf das betreffende Oxydationsprodukt. Bei  $100^{\circ}$  wird dasselbe leicht vom Wasser angegriffen und zerstört. Die so erhaltene saure Lösung wurde mit Aether behandelt und nachdem dieser abgedunstet, der erhaltene Rückstand der Destillation unterworfen. Auf diese Weise erhält man ein Gemisch von Chlor- und Bromessigsäure zwischen  $170^{\circ}$  und  $195^{\circ}$  siedend, das beim Erkalten grosse, durchsichtige Krystalle bildet. Die bei dem Versuche erhaltene Menge war nicht genügend, um eine Trennung desselben vornehmen zu können. Nach zahlreichen Destillationen blieb der constanteste Siedepunkt immer bei  $190-192^{\circ}$ ; der unter  $190^{\circ}$  siedende Antheil enthielt hauptsächlich Chlor, dagegen der höher siedende Brom. Es ist ausserdem noch beizufügen, dass das Wasser, das zur Zerstörung des Oxydationsproduktes diente, ein Gemisch von  $HCl$  und  $HBr$  enthielt. Es ist somit sicher, dass unser Oxydationsprodukt ( $128-132^{\circ}$  Sdpkt.) aus einem Gemisch von Bromacetylchlorid und Chloracetylbromid besteht. Wir haben versucht, dieses noch vollständiger zu beweisen, indem wir Alkohol auf dieses Gemisch einwirken liessen, um die entsprechenden Aether, die vielleicht leichter als die Säuren trennbar sind, zu erhalten; unglücklicher Weise ist aber die Schwierigkeit noch grösser. Die Verbindung  $C_2H_2ClBrO$  wird plötzlich durch Alkohol zerlegt. Nach dem Behandeln mit Wasser, Trocknen des unlöslichen Theiles, wurde letzterer destillirt und so eine zwischen  $140-160^{\circ}$  C. siedende Flüssigkeit erhalten.

Der Chloressigsäureäther siedet bei  $143.5^{\circ}$  C.

- Bromessigsäureäther - - -  $160$  -

Trotz der gradweisen Fractionirung der Flüssigkeit war es unmöglich die beiden Aether in reinem Zustande zu erhalten. Während die bei  $140-145^{\circ}$  C. übergehende Portion hauptsächlich Chloressigsäure-Aether, enthält die bei  $155-160^{\circ}$  siedende Bromessigsäure-Aether.

Dessen ungeachtet bleibt es diesen Versuchen gemäss sicher, dass  $C_2H_2ClBr$  mit freiem Sauerstoff ein Gemisch von Chloracetylbromid und Bromacetylchlorid liefert. Es schien uns ferner wahrscheinlich, dass die Bromverbindungen (in dem Gemisch erhalten durch Einwirken des Wassers und des Alkohols auf das Oxydationsprodukt) vorherrschend waren, was somit einen Ueberschuss an Bromacetylchlorid des durch Oxydation von  $C_2H_2ClBr$  erhaltenen Produktes entspricht.

Feste polymere Verbindungen von  $C_2H_2\frac{Cl}{Br}$ .

Bleibt der Körper  $C_2H_2ClBr$  nur einige Minuten an der Luft ausgesetzt, so verwandelt er sich in eine weisse, an der Luft rauchende Masse, die man zwischen porösen Thonplatten trocknen, mit Alkohol auswaschen und bei  $100^{\circ}$  trocknen kann, die sich aber bei höherer Temperatur unter Hinterlassung eines Kohlerückstandes zersetzt. Die damit ausgeführten Analysen entsprechen genau der Formel  $n(C_2H_2\frac{Cl}{Br})$ , was uns somit beweist, dass dieser Körper das den festen Polymeren von  $C_2H_2Cl_2$  und  $C_2H_2Br_2$  correspondirende Glied ist.

## Oxydation des Bromamylens.

Das Bromamylen besitzt die Gruppe  $\begin{array}{c} CHBr \\ || \\ \cdot \end{array}$  und es war daher zu hoffen, dass man mittelst freiem Sauerstoff, ähnlich wie in der Aethylenreihe, eine Bromsäure erhalten würde. Der reine Körper  $C_5H_9Br$  wurde während 1 Std. in einem mit Rückflusskühler versehenen Apparate erhitzt und während dieser Zeit mit trockenem Sauerstoff durchströmt, er fand sich aber kaum verändert. Durch Destillation wurde er wieder so erhalten wie vor dem Versuche; Ammoniak bildete keine weissen Nebel damit und man kann daher annehmen, dass keine Oxydation stattgefunden habe.

Aus diesen verschiedenen Versuchen kann man schliessen:

- 1) dass, wenn ein Brom-, Chlor- oder Chlorbrom-Substitutionsprodukt des Aethylens dem Luftzutritte überlassen sich polymerisirt, dasselbe ebenfalls fähig ist bei verschiedener Temperatur freien Sauerstoff zu absorbiren und in Brom- oder Chlorsäurechlorid und Bromid überzugehen;
- 2) dass, wenn diese Polymerisation nicht stattfindet, eine Oxydation nicht stattfinden kann;
- 3) dass die Endglieder  $C_2Cl_4$  und  $C_2Br_4$  als wasserstofffrei sich weder polymerisiren noch mit freiem Sauerstoff oxydiren können;
- 4) dass die Bromsubstitutionsprodukte der der Aethylenreihe homologen Reihen nicht fähig zu sein scheinen sich zu polymerisiren, noch durch freien Sauerstoff zu oxydiren<sup>1)</sup>.

Vevey, 15. Juni 1878.

<sup>1)</sup> Dies soll jedoch für andere benachbarte Reihen noch bewiesen werden.