

337. E. Demole: Versuche und Theorie über die Umwandlung

des Körpers $\begin{array}{c} \text{CH Br} \\ \vdots \\ \text{CH Br} \end{array}$ in $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{ Br} \\ \vdots \\ \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{Br} \end{array} \end{array}$ mittelst freiem Sauerstoff.

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

Zwei gänzlich verschiedene Erscheinungen finden unter wenig unähnlichen Umständen statt wenn Dibrom-, Dichlor-, Chlorbrom- oder Tribromäthylen der Luft ausgesetzt werden. Bald werden diese Körper fest¹⁾ ohne Aenderung ihrer Zusammensetzung, bald aber absorbiren sie Sauerstoff und verwandeln sich in Säurebromide der Fettreihe.²⁾ Es ist wahr, dass diese Erscheinungen selten die eine ohne die andere stattfinden, denn der polymere Körper ist in der Regel mit der entsprechenden organischen Säure verunreinigt und das Säurebromid meist auch mit dem polymeren Körper.

Ich werde zunächst von den Versuchen, welche ausgeführt wurden um die Bedingungen, unter welchen diese Körper entstehen, genau abzugrenzen, sprechen und nachher werde ich versuchen ihre Bildung zu erklären.

I. Versuche mit den Di- u. Tribrom- u. Chlor- Substitutionsprodukten des Aethylens zur Abgrenzung der Bedingungen unter welchen diese Körper eine Polymerisation oder eine Oxydation erleiden.

Wird $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_2$ in eine Glasröhre mit etwas Luft gebracht und rasch vor der Lampe zugeschmolzen, so beobachtet man, dass sich der betreffende Körper während den ersten Stunden trübt, denn die feste, polymere Verbindung entsteht in kleiner Menge, hört aber nach einer gewissen Zeit auf sich weiter zu bilden, so dass die Flüssigkeit dann unbestimmt lange aufbewahrt werden kann. Unter den nämlichen Umständen ist die Polymerisation bei $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ bedeutend stärker, jedoch findet man nach einem Monat beim Oeffnen der Röhre noch unverändert gebliebenes $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$. Unter Wasser hält sich $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_2$ ebenfalls ziemlich gut, sowie auch in der Atmosphäre eines unwirksamen Gases.

Leitet man einen schwachen elektrischen Strom durch vor Luft und Wasser geschütztes $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_2$, so erleidet dasselbe keinerlei Veränderung. Es scheint ebenfalls unveränderlich zu sein, wenn es während 15 Stunden bei Luftabschluss auf 150° erhitzt wird.

¹⁾ Sawitsch, Jahresbericht 1860, S. 430. — Regnault, Ann. de Chim. et de Phys. t. LXIX, p. 157. — Lennox, Chim. quart. journ. LXIII, p. 206.

²⁾ Diese Berichte XI, 315.

Diese nämlichen Körper werden in wenigen Stunden gleichmässig fest, wenn sie bei gewöhnlicher Temperatur der Einwirkung feuchter Luft ausgesetzt werden.

100 g $C_2H_2Br_2$ (87—95° C) wurden in einer flachen Glaschale dem Einflusse der Luft überlassen. Nach $\frac{1}{2}$ Stunden stieg die Temperatur der Flüssigkeit auf 30°, während die umgebende Zimmertemperatur nur 15° betrug; in diesem Momente wurden danu auch der grösste Theil der Flüssigkeit fest und es entwickelten sich reichliche Bromwasserstoffsäuredämpfe. Nach 12 Stunden war die ganze Flüssigkeitsmenge erstarrt mit Ausnahme einer kleiner Menge einer gelblichen Flüssigkeit, welche 2 Schichten bildete; davon wurde die obere stark saure mit Aether behandelt und der durch Verdunsten desselben erhaltene Rückstand destillirt. Auf diese Weise wurde leicht eine Bromsäure mit dem Sdp. 205—208° C. erhalten, deren Analyse die Formel der Monobromessigsäure ergibt. Die untere Schicht wurde gewaschen, getrocknet und destillirt, welche letztere Operation einen bei 200° siedenden Körper, der die Eigenschaften von $C_2H_2Br_4$ ¹⁾ besitzt, liefert.

Bei den vorhergehenden Versuchen können 3 Faktoren einzeln oder zusammen auf die beobachteten Erscheinungen wirken, nämlich: der Sauerstoff, das Wasser und die Temperatur. Es wurde nun versucht die Wirkungen derselben zu isoliren um dieselben getrennt besser kennen zu lernen. Zu dem Zwecke wurde in 2 mit Luft gefüllte Flaschen, von denen aber die eine trockene die andere dagegen feuchte Luft enthielt, gleiche Quantitäten $C_2H_2Br_2$ eingetragen. Nach 12 Stunden enthielt die Flasche mit feuchter Luft mehr von dem festen polymeren Körper als die andere und beinahe keine Bromessigsäure, während diese einwenig Säurebromid und beinahe keinen polymeren Körper enthielt.

Ein trockener Luftstrom, der vorher 4—5 Woulf'sche concentrirte Schwefelsäure enthaltende Flaschen und ein Natronkalkrohr passirte, wurde langsam bei einer Temperatur von 15° C. in $C_2H_2Br_2$ geleitet. Schon nach Verlauf von einigen Stunden hatte sich eine gewisse Menge der polymeren Verbindung und ziemlich viel Säurebromid gebildet, jedoch entsteht letzteres unter den gegebenen Bedingungen nur mit grosser Langsamkeit.

Ein auf obige Weise getrockneter Luftstrom wurde nun in $C_2H_2Br_2$, welches fortwährend auf seinen Siedepunkt erhitzt wurde, geleitet. Nach einigen Stunden hatte sich beinahe keine feste polymere Verbindung gebildet, dagegen eine beträchtliche Menge Bromacetyl bromid.

¹⁾ Die Bildung dieses Körpers wird jedes Mal beobachtet, wenn $C_2H_2Br_2$ bei niederer oder hoher Temperatur der Oxydation unterworfen wird.

$C_2H_2Br_2$ in einer Flasche in Berührung mit reinem trockenem Sauerstoff giebt wie trockene Luft nur eine kleine Menge eines festen Körpers, aber sobald man von Anfang an Sorge trägt die Flasche zu schütteln d. h. die Temperatur durch Erleichterung der Reaktion zu erhöhen, kann es gelingen nichts von dem festen Körper sondern ausschliesslich Säurebromid zu erhalten.

Wird $C_2H_2Br_2$ bei $50^{\circ} C.$ in Gegenwart von Wasser und überschüssigem Sauerstoff heftig geschüttelt, so erhält man ungefähr die Hälfte vom Gewicht des angewandten Dibromäthylens an Oxydationsprodukt und die andere Hälfte an festem Körper. Wird der nämliche Versuch bei der Temperatur von 15 oder $20^{\circ} C.$ ausgeführt, so erhält man $\frac{3}{4}$ der angewandten $C_2H_2Br_2$ an festem Körper.

C_2HBr_3 scheint sich gegen Luft und Sauerstoff wie $C_2H_2Br_2$ zu verhalten, nur hier ist die Reaktion viel langsamer.¹⁾

Aus den Versuchen von Lennox (Chem. Soc. quart. journ. t. XIII, p. 206) weiss man, dass diese Verbindung, der Luft ausgesetzt, bald zu krystallisiren anfängt und ein Polymer von C_2HBr_2 liefert. Die Flüssigkeit, welche die Krystalle benetzt, ist stark sauer. Beim Behandeln derselben mit Aether und Abdunsten des Letztern liefert der Rückstand bei der Destillation eine über 200° unter Zersetzung siedende Säure, deren Silbersalz analysirt wurde. Diese Säure ist die Dibromessigsäure. Wie bei $C_2H_2Br_2$ ist auch bei C_2HBr_3 die Oxydation mit der Polymerisation gleich verlaufen. Somit haben die 3 Faktoren: Sauerstoff, Wasser und Temperatur, eine Rolle bei der Bildung des polymeren Körpers und des Oxydationsproduktes zu spielen.

Der Sauerstoff scheint zur Bildung der polymeren Körper unentbehrlich zu sein, obgleich dieselben keinen Sauerstoff enthalten.

Das Wasser scheint der Polymerisation günstig zu sein, indessen findet diese auch bei Abwesenheit desselben statt (namentlich bei $C_2H_2Cl_2$ und C_2H_2ClBr).

Die Temperatur spielt eine wichtige Rolle bei der Bildung der beiden Körper. Bei 15° , selbst wenn kein Wasser anwesend ist, verwandelt der Sauerstoff eine kleine Menge $C_2H_2Br_2$ in die polymere Verbindung, bei 50° entsteht letztere nicht mehr, dagegen das Oxydationsprodukt. Dieses ist für $C_2H_2Cl_2$ und C_2H_2ClBr nicht mehr ganz richtig, da diese beiden Körper bei 15° in Berührung mit trockenem Sauerstoff hauptsächlich die entsprechenden polymeren Körper liefern, die sich sogar noch bei Temperaturen, die in der Nähe des Siedepunktes der betreffenden Verbindungen gelegen, bilden.

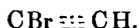
¹⁾ Das Nämliche gilt für C_2H_3Br , das sich in Gegenwart von feuchter Luft am besten zu polymerisiren scheint.

Die in Benzin gelöste Verbindung $C_2H_2Br_2$, nur der Luft ausgesetzt, hat sich beinahe ausschliesslich nur in den polymeren Körper umgewandelt, während die alkoholische Lösung unter den gleichen Umständen fast nur Bromessigsäureäther (158—160°) und eine kleine Menge der gegen 200° siedenden Verbindung $C_2H_2Br_4$ geliefert hat.

II. Theorie der Oxydation und Polymerisation der Chlor- und Bromsubstitutionsderivate des Acethylens.

Kurz zusammengefasst haben wir folgende Thatsachen: Bei verschiedenen Temperaturen geht das Dibromäthlen unter Einwirkung des Sauerstoffes bald in den polymeren Körper bald aber in Bromacetyl bromid über. Die Anwesenheit von Wasser begünstigt die Bildung des polymeren Körpers, während Temperaturerhöhung die des Säurebromids vergrössert. Der Sauerstoff ist jedenfalls sowohl zur Bildung des einen wie des anderen Körpers absolut nothwendig. Die Theorie nun, welche über die Oxydation Aufschluss geben soll muss ebenfalls die Polymerisation erklären, da doch die beiden Wirkungen eine gemeinsame Ursache zu haben scheinen.

Da es unmöglich ist zu vermuthen, dass der Sauerstoff bei der Polymerisation von $C_2H_2Br_2$ eine Contactwirkung ausübt und da er ferner noch weniger zulässig ist, dass das Säurebromid in das Polymer von $C_2H_2Br_2$ umgewandelt werde, so bleibt nur noch eine Hypothese übrig, nämlich die, dass $C_2H_2Br_2$ durch Einwirkung des Sauerstoffes eine Zersetzung erleide und dadurch ein Uebergangsprodukt liefere. Bei niederer Temperatur würde dieses Uebergangsprodukt eine Polymerisation erleiden, während derselbe bei höherer Temperatur Sauerstoff absorbiren würde. Man muss hierbei einem Körper einer benachbarten Reihe Rechnung tragen, welcher nur bei Abwesenheit von Sauerstoff beständig ist, nämlich dem Bromacetylen



Bekanntlich erleidet dieser Gas eine tiefgreifende Einwirkung sobald es mit Sauerstoff in Berührung kömmt, denn es entstehen hierbei hauptsächlich Bromwasserstoffsäure und Kohlenwolken, ähnlich denen bei der Verbrennung des Benzins¹⁾ und ausserdem wenig Kohlensäure.

Hr. Reboul, der diese Erscheinungen beobachtete, glaubt, dass sich zu der doppelten Affinität des Sauerstoffes zum Kohlen- und Wasserstoff noch eine andere, nämlich die des Broms zum Wasserstoff gesellt. Diese 3 mächtigen Affinitäten bewirken zusammen die

¹⁾ In gewissen Fällen wurde die Bildung von Kohle ebenfalls beobachtet, wenn der Sauerstoff durch Luft ersetzt war.

Zerstörung der Verbindung, wenn diese mit Sauerstoff oder Luft¹⁾ in Berührung gebracht wird.

Nimmt man an, das Dibromäthylen besitze die Formel



so sieht man, dass die Bromatome den Wasserstoffatomen sehr nahe liegen und eben diese Nachbarschaft vereinigt mit der Thatsache, dass die Verbindung ein ungesättigtes Molekül bildet, erklärt seine grosse Unbeständigkeit. Wenn ferner der Sauerstoff mit dem Kohlen- und Wasserstoff in Wechselwirkung tritt, so findet die Zerstörung des Moleküles statt.

Es ist bekannt, wenn eine chemische Wirkung sich nochmals mit demselben Molekül wiederholen kann, das Endresultat dieser Wirkung nicht sogleich erreicht wird, dagegen ist es viel häufiger die besagte Wirkung gradweise vorsichgehen zu sehen unter Bildung mehr und mehr transformirter Produkte. Als Beispiel hierfür führe ich die Chlorsubstitution an, wir sehen nämlich, dass die Wasserstoffatome eines Kohlenwasserstoffes eines nach dem anderen durch Chlor vertreten werden und so mehr und mehr chlorirte Produkte liefern und nicht etwa alle zugleich um das Endchlorprodukt zu geben.

Bei der Zerstörung des Moleküles

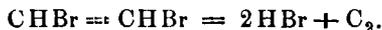


durch den Sauerstoff können wir eine ähnliche Beobachtung machen. Erstlich ist es begreiflich, dass die Affinität des Broms zum Wasserstoff am grössten ist, aber ausserdem ist es ganz natürlich sich vorzustellen, dass, sobald sich 1 Molekül HBr gebildet hat, die zerstörende Wirkung des Sauerstoffes sich nicht mehr nach der gleichen Richtung geltend macht.

Oder anders gesagt, es würde

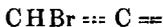


und nicht

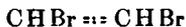


Und in Wirklichkeit hat man bei dieser Reaction auch niemals die Bildung von Kohle oder Kohlensäure beobachtet, dagegen hat man immer Bromwasserstoffsäure gefunden.

Der unbeständige Uebergangskörper



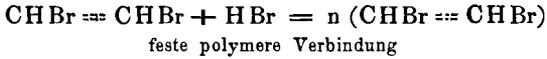
würde somit entstehen, wenn



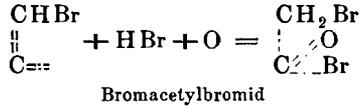
sich in Gegenwart von Sauerstoff befindet.

¹⁾ Reboul, Compt. rendus t. LIV. p. 1229.

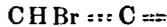
Bei niederer Temperatur, vorzüglich bei Anwesenheit von Wasser und Luft, erleidet dieser unvollständige Körper unter Absorption von HBr eine Polymerisation:



Wenn im Gegentheil der Sauerstoff reichlich vorhanden und die Temperatur ein wenig hoch ist, absorbiert der nämliche Uebergangskörper gleichzeitig $\text{HBr} + \text{O}$ um das Oxydationsprodukt zu liefern.



Es ist begreiflich, dass die Anwesenheit von Wasser gewissermaßen die Entstehung der polymeren Verbindung begünstigt, denn einerseits kann dasselbe augenblicklich die Erwärmung der Flüssigkeit (was die Oxydation begünstigt) verhindern und ferner absorbiert es HBr in dem Maasse wie sie entsteht, was der Gruppe



Zeit geben kann, sich zu polymerisieren. Der Alkohol dagegen würde die Oxydation begünstigen.

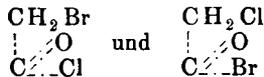
Wenn die Polymerisation und Oxydation beinahe immer gleichzeitig stattfinden, so rührt dieses davon her, dass die Wirkung des Sauerstoffes niemals bei Grenztemperaturen stattfindet.

Uebrigens ist es möglich, dass sich bei dieser Reaction eine gewisse Menge BrOH bilde, die durch die Temperaturerhöhung in Brom, Sauerstoff und Wasser zerlegt wird, wovon das Brom von $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_2$ unter Bildung von $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_4$, dessen Gegenwart man bei dieser Reaction fortwährend beobachtet, absorbiert würde.

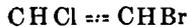
Durch Oxydation des Körpers



bildet sich gleichzeitig $\text{HCl} + \text{HBr}$ und entstehen daher auch

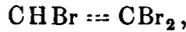


Findet sich der erste dieser Körper in vorwiegenderer Menge als der zweite, so rührt dies davon her, dass bei der Zerstörung des Moleküles



die Gruppe $\text{CHCl} \rightleftharpoons$ leichter zersetzbar ist als die andere $\text{CHBr} \rightleftharpoons$

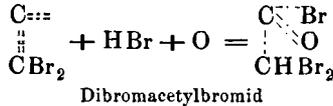
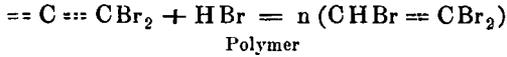
Das Tribromäthylen



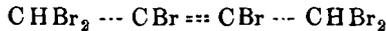
auf ähnliche Weise zersetzt, würde den unbeständigen Körper



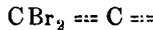
geben, der sich polymerisiren oder unter Aufnahme von $\text{HBr} + \text{O}$ in Dibromacetylbromid verwandeln würde.



In diesem Falle ist jedoch zu bemerken, dass das Polymer von C_2HBr_3 einen krystallisirten Körper vorstellt, dessen Schmelzpunkt unter 100° liegt und dem die Formel



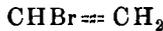
zukommen möchte und der durch Aneinanderlagerung von 2 Gruppen



unter Absorption von 2HBr entstehen würde.



Das erste Bromsubstitutionsglied



kann unter ähnlichen Umständen eine Polymerisation erleiden, dieselbe ist aber viel langsamer als bei den übrigen Gliedern, wahrscheinlich weil es nur eine Gruppe $\equiv \text{CHBr}$ und viel mehr Wasserstoff enthält.

Schliesslich ist es begreiflich, dass die Glieder C_2Cl_4 und C_2Br_4 als wasserstofffreie Verbindungen sich weder oxydiren noch polymerisiren können.

Obige Theorie macht nicht Anspruch auf Vollkommenheit; nichtsdestoweniger befindet sie sich in Uebereinstimmung mit den beobachteten Thatsachen der Acetylenreihe, bei welcher der an HBr gebundene Kohlenstoff unter dem Einfluss des Sauerstoffs sich davon trennt.

Sie giebt nicht Rechenhaft über die Constitution der gebildeten Polymere, wohl aber über die Art ihrer Entstehung.

Schliesslich vermuthet sie einfach, statt einer molekularen Um-

lagerung des Wasserstoffes, eine Addition von Sauerstoff und Bromwasserstoff zu einem unvollständigen Uebergangskörper zur Erklärung des Oxydationsmechanismus.

Vevey, 15. Juni 1878.

338. Th. Diehl u. V. Merz: Ueber Derivate des α -Naphtochinons.

[Mittheilung aus dem chem. Univ.-Laborat. zu Zürich.]

(Eingegangen am 21. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Es ist bis jetzt nur ein Dioxynaphtochinon, das sogenannte Naphtazarin, dargestellt worden. Sein Hervorgehen aus dem α -Dinitronaphtalin involvirt eine complicirtere Reactionsweise und ist die Ausbeute auch nur gering.

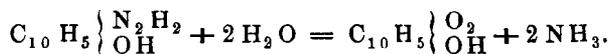
Versuche, um das Dioxynaphtochinon aus Chlor- bez. Bromnaphtalinsäure zu erlangen, führten nicht zum Ziel; zudem konnte, als sich herausgestellt hatte, dass die beiden Halogennaphtalinsäuren übereinstimmend Phtalsäure liefern, während Naphtazarin dies nicht thut, nur an ein isomeres Dioxynaphtochinon gedacht werden.

Wir haben, um dieses Isomere zu erhalten, die Darstellung der Nitro- und dann der Amidonaphtalinsäure versucht. Ausgangsmaterial hierzu war die

Naphtalinsäure

und sei gestattet, Einiges über diese Substanz hier einzufügen.

Sie wird gewöhnlich dargestellt, indem man α -Dinitronaphtol (Martius' Gelb) durch Zinn und Salzsäure in das Chlorhydrat des Diamidonaphtols überführt, daraus durch Eisenchlorid dasjenige des Diimidonaphtols darstellt, und dieses, nach Graebe und Ludwig¹⁾, durch Salzsäure oder verdünnte Schwefelsäure im Rohr bei 120° zersetzt.



Da Arbeiten im Glasrohr bei grösseren Mengen lästig werden, und ferner heisse Lauge das Diimidonaphtol leicht in Naphtalinsäure und Ammoniak zersetzt, so lag der Versuch nahe, dieses Verhalten zur Erlangung der gewünschten Säuremengen zu verwerthen. Doch

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 154. 331.