

Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 31. Juli 1878.

Anwesend die Herren: C. Liebermann, R. Biedermann, A. Franck, A. Geyger, P. W. Hofmann, A. Holtz, G. Krämer, C. A. Martius, C. Scheibler, E. Schering, Eug. Sell, F. Tiemann.

1) Die in der Sitzung vom 11. Mai als Commissäre des Vorstandes der Gesellschaft bestellten Herren: E. Schering und F. Tiemann berichten über die Resultate der Verhandlungen, welche sie behufs Anbahnung eines günstigeren Verlagsverhältnisses der Berichte sowohl mit der Dümmler'schen als mit verschiedenen anderen Buchhandlungen gepflogen haben. Der Vorstand beschliesst darauf endgültig die Berichte selbst zu verlegen und die Herren R. Friedländer und Sohn als seine buchhändlerischen Commissäre zu bestellen. Es wird eine, aus den Herren E. Schering, F. Tiemann und H. Wichelhaus bestehende Commission gewählt, welcher die Ausarbeitung eines detaillirten Contractes mit der genannten Buchhandlung mit der Verpflichtung übertragen wird, den Entwurf so bald wie möglich dem Vorstande zu definitiver Genehmigung vorzulegen.

2) Das Bureau wird beauftragt, den Director der Berg-Akademie, Herrn Bergrath Hauchecorne, im Namen des Vorstandes schriftlich um Erlaubniss zu bitten, die Sitzungen der Gesellschaft vom 14. October 1878 ab im Saale des neuen Institutes der Berg-Akademie (Invaliden-Strasse No. 45) abhalten zu dürfen.

3) Der Redacteur wird ersucht, in Zukunft in dem letzten vor den grossen Ferien erscheinenden Hefte der Berichte den Termin zu veröffentlichen, bis zu welchem Arbeiten für das Ferienheft bei der Redaction eingeliefert werden müssen.

Der Schriftführer:
Ferd. Tiemann.

Der Vorsitzende:
C. Liebermann.

Mittheilungen.

449. E. Demole: Ueberführung des Dibromäthylens in ein Keton mit 4 Atomen Kohlenstoff mittelst unterbromiger Säure.

(Eingegangen am 8. October; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die letzthin von mir vorgeschlagene Theorie ¹⁾ zur Erklärung der Oxydation und Polymerisation des Dibromäthylens durch freien Sauerstoff setzt die vorübergehende Bildung eines ungesättigten Körpers C_2HBr voraus. Letzterer würde sich unter Wiederaufnahme

¹⁾ Diese Berichte XI, 1807.

von HBr bald oxydiren und in Bromacetyl bromid verwandeln, bald aber polymerisiren und zwar ebenfalls unter Wiederaufnahme von HBr je nach der Temperatur und dem Gehalte des umgebenden Mittels an Sauerstoff.

Um dieser Anschauungsweise irgend welchen Anhaltspunkt zu verschaffen, erachtete ich es für nothwendig die ungesättigte Verbindung zu isoliren zu suchen oder dieselbe doch wenigstens in eine beständige Verbindung überzuführen, um sich über deren Existenz nicht täuschen zu können.

Die unterbromige Säure besitzt bei nicht sehr hoher Temperatur die doppelte Eigenschaft, nämlich einerseits eine Quelle nascirenden Sauerstoffs zu sein und andererseits sich leicht mit ungesättigten Molekülen zu verbinden. Von diesem Gesichtspunkte aus liess sich erwarten, dass bei einer nicht sehr hohen Temperatur diese Säure in Berührung mit Dibromäthylen letzterem Sauerstoff abgeben würde, und dass der Uebergangskörper C_2HBr , entstanden in Folge dieser Oxydation, sich mit 1 oder 2 Molekülen derselben unterbromigen Säure sättigen würde.

Der Versuch hat diese Voraussetzungen theilweise bestätigt, hat aber ferner auch noch zu unerwarteten Thatsachen geführt. In Folgendem werden die bezüglichen Details der Operationen mitgetheilt werden.

Einwirkung der unterbromigen Säure auf Dibromäthylen.

Reinem und frisch bereitetem Dibromäthylen wurde eine abgekühlte 5.3 procentige wässrige Lösung unterbromiger Säure im Verhältniss von 11 ccm auf 1 g Dibromäthylen zugefügt.

Die so erhaltene Mischung wurde während 1 Stunde tüchtig umgeschüttelt, wobei eine fühlbare Temperaturerhöhung beobachtet wurde ¹⁾.

Nach Verlauf dieser Zeit ist die Reaction beendet und man beobachtet alsdann eine Volumverminderung des am Boden des Glaskolbens befindlichen Dibromäthylens, und ferner, dass die ganze Flüssigkeitsmasse durch Brom eine gelbliche Färbung angenommen hat, was uns einen sichern Beweis liefert, dass dieselbe keinen ungesättigten Körper mehr enthält. Sowohl die überstehende Flüssigkeit als auch die ölige Schicht wurden nun getrennt untersucht.

A. Flüssigkeit.

Dieselbe wurde mit Schwefelwasserstoff, jedoch unter Vermeidung eines Ueberschusses, behandelt, um das Quecksilberbromid abzuscheiden. Nachdem das HgS durch Filtration von der Flüssigkeit getrennt

¹⁾ Bei einer Flüssigkeitsmenge von 1500 ccm mit einer Anfangstemperatur von 13° C. wurde nach einigen Minuten langem Schütteln eine Temperaturerhöhung von 20° C. beobachtet und war das Thermometer somit auf 33° C. gestiegen. Letztere Temperatur schien indessen nicht überstiegen worden zu sein.

worden, wurde letztere mit Aether behandelt und derselbe dann der Destillation unterworfen. Der Aether hinterliess einen Rückstand, der eine zwischen 200 — 210° C. destillirbare Säure liefert, deren Analysen mit der Formel der Bromessigsäure übereinstimmen. Die Bildung dieser Säure lässt sich leicht erklären sobald man sich erinnert, dass sich das Dibromäthylen unter dem Einfluss von Sauerstoff in Bromacetyl bromid verwandelt und dieses durch Wasser in Bromwasserstoff und Bromessigsäure $C_2H_3BrO_2$ umgesetzt wird.

B. Oelige Flüssigkeit.

Dieselbe stellt eine schwere, klebrige, nach Brom riechende Masse dar. Auf den ersten Augenblick würde man sie für das Bromadditionsprodukt des $C_2H_2Br_2$ mit Br_2 halten. Vor Luftzutritt geschützt, scheint dieser Körper keine Veränderung zu erleiden, aber sobald derselbe in dünner Schicht auf eine Glasscheibe gebracht wird, fängt er bald an zu krystallisiren in Folge Abdunstung eines flüchtigeren Bestandtheiles ¹⁾.

Zur Beschleunigung dieser Trennung wurde das rohe Oel auf einem grossen Uhrglase während 4—5 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt und nach dieser Zeit blieb beim Erkalten eine braune, feste, krystallinische Masse zurück. Auf leichte und vollständige Weise wird die Reinigung dieses Körpers erzielt, wenn man ihn zwischen porösen Thonplatten presst und dann 2—3 Mal aus starkem, heissen Alkohol umkrystallisirt. Auf diese Weise erhält man ihn in grossen prismatischen, büschelweise gruppirten Krystallen, deren Schmelzpunkt zwischen 89—90° C. liegt und die bei einer 100° C. etwas übersteigenden Temperatur zersetzt werden. Was seine Löslichkeitsverhältnisse betrifft, so gestalten sich dieselben folgendermaassen: In kaltem Wasser ist er beinahe vollständig unlöslich, von kaltem Alkohol wird er wenig gelöst, dagegen löst er sich in ziemlicher Menge in starkem, kochendem Alkohol, in Aether, sowie in kochendem Methyl- und Amylalkohol. Der geschmolzene Körper besitzt bei 0° das spec. Gew. von 2.88.

Eine beträchtliche Zahl mit einander übereinstimmender Analysen führen zu der Formel $C_4H_2Br_6O$, obgleich die für den Wasserstoff gefundenen Zahlen etwas zu hoch sind.

Von Brom und Säuren wird dieser Körper sogar in der Wärme nicht merklich angegriffen; heisse alkoholische Kalilösung scheint nicht rasch zerstörend darauf einzuwirken. Nach 5 stündigem Erhitzen auf 150° in geschlossener Röhre mit Acetylchlorid wurde beim Oeffnen derselben keine Chlorwasserstoffentwicklung beobachtet und

¹⁾ Ein Theil des rohen Oeles wurde destillirt, aber über 100° erhitzt fängt es an sich zu zersetzen; bei 205° geht eine unter Zersetzung destillirende Flüssigkeit über, deren Analysen der Formel $C_2H_2Br_4$ entsprechen.

der umkrystallisirte Inhalt ergab bei der Analyse immer wieder der Formel $C_4H_2Br_6O$ entsprechende Zahlen. Essigsäureanhydrid hat unter ähnlichen Bedingungen ebenfalls keine Veränderungen des Körpers hervorgerufen.

Aus diesem Verhalten muss angenommen werden, dass der betreffende Körper, obgleich sauerstoffhaltig, keine Hydroxylgruppe enthalte, und dass daher der Sauerstoff 2 Valenzen des Kohlenstoffes binde. Der Körper ist daher ein Aldehyd, Keton oder Alkyloxyd und seine Constitution wurde mittelst Oxydation und Reduction zu ermitteln gesucht.

Reduction der Verbindung $C_4H_2Br_6O$.

Zu diesem Zwecke wurde ein langsamer Salzsäurestrom durch eine heisse, alkoholische Lösung des Körpers, in welcher sich Natriumamalgam (5 pCt.) befand, geleitet. Nach Verlauf von 1—2 Stunden ist die Reaction beendigt und die saure Flüssigkeit wurde hierauf mit Natriumcarbonat neutralisirt, filtrirt und unter Umschütteln mit einer conc. Natriumbisulfitleösung versetzt. Nach 1stündigem Contact wurden die Krystalle getrennt, mit Aether ausgewaschen, getrocknet und dann mit ihrem Volumen Natriumcarbonat und Wasser versetzt. Das Ganze wurde nun der Destillation unterworfen, wobei ein mit viel Wasser gemischter Körper, der flüchtiger als dieses ist, erhalten wurde. Das so erhaltene wässrige Destillat wurde mit Aether behandelt, letzterer dann über Kaliumcarbonat getrocknet und nachher destillirt. Nach dem Uebergange des Aetbers wurde eine kleine Menge eines gegen $79 - 81^\circ C$. siedenden Körpers, der mit gewöhnlichem Alkohol keinerlei Aehnlichkeit besitzt, und dessen Analysen mit der Formel C_4H_8O derjenigen des Aethylmethylketons, übereinstimmen, erhalten. Mit Natriumbisulfid gibt der Körper eine krystallinische Verbindung, die nach vorheriger Reinigung, bei der Analyse die der Formel $C_4H_9NaSO_4$ entsprechende Zahlen liefert. Diesen Versuchen gemäss kann man annehmen, dass der der Reduction unterworfenen Körper $C_4H_2Br_6O$ nichts anderes ist als ein Keton, nämlich Hexabromäthylmethylketon.

Oxydation des Hexabromäthylmethylketons.

Zur besseren Aufklärung der Constitution dieses Körpers und zur Aufhellung einer interessanten Frage wurde derselbe der Oxydation unterworfen. Es handelte sich nämlich darum zu erfahren, welches die Oxydationsprodukte sein würden, im Falle die 6 Bromatome nur an die 2 endständigen Kohlenstoffatome der Kette gebunden wären, nämlich $CBr_3 \cdots C \equiv O \cdots CH_2 \cdots CBr_3$.

Wenn das Popoff'sche Gesetz für die bromirten Ketone ebenfalls gültig ist, so würde man durch Oxydation eine zweibasische Säure,

die Malonsäure neben Kohlensäure erhalten, dagegen Mesoxalsäure und Kohlensäure, wenn sich die 6 Bromatome auf 3 Kohlenstoffatome vertheilen, nämlich $\text{CHBr}_2 \text{--- C} = \text{O} \text{--- CBr}_2 \text{--- CHBr}_2$.

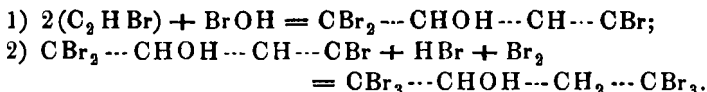
Rauchende Salpetersäure greift bei der Wasserbadtemperatur die Verbindung $\text{C}_4\text{H}_2\text{Br}_6\text{O}$ heftig an und nach und nach verschwindet diese unter stromweiser Entwicklung von Dämpfen. Letztere wurden nach vorherigem Waschen mit Wasser in ganz klares Barytwasser geleitet und schon nach ganz kurzer Zeit trübte sich dieses in Folge der Bildung von Bariumcarbonat, was entschieden die Entstehung von CO_2 beweist. Die Oxydation ist beendet, sobald die Bromverbindung verschwunden und beim Erkalten der salpetersauren Lösung nichts mehr auskrystallisirt. Die salpetersaure Lösung wurde zur Trockne abgedampft, der Rückstand mit Wasser behandelt und 2—3 Mal umkrystallisirt. Auf diese Weise erhält man blättrige Krystalle, die kein Brom enthalten, in Wasser und Alkohol löslich und sehr sauer sind, und deren Schmelzpunkt bei $139\text{—}140^\circ\text{C}$. liegt. Die wässrige Lösung der Säure ist durch Chlorcalcium nicht fällbar. Die bei 100°C . getrocknete und analysirte Substanz führt zu Zahlen, die der Formel $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$, derjenigen der Malonsäure, entsprechen. Die wässrige Lösung der Säure mit Barythydratlösung versetzt und der Ueberschuss der letzteren mittelst Kohlensäure entfernt, hinterlässt beim Abdampfen eine krystallinische Kruste, welcher die Formel $\text{C}_3\text{H}_2\text{BaO}_4$ zukömmt. Dieses Salz, das sich in Wasser und selbst in heissem wenig löst, ist kein anderer Körper als das neutrale Bariummalonat. Aus diesen Thatsachen ergibt es sich mithin, dass im Hexabromäthylmethyketon, erhalten mittelst $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_2$ und BrOH , die 6 Bromatome in gleicher Weise auf die 2 endständigen Kohlenstoffatome der Kette vertheilt sind, und dass die Constitution des betreffenden Ketons $\text{CBr}_2 \text{--- C} = \text{O} \text{--- CH}_2 \text{--- CBr}_2$ ist. Ferner findet bei der Oxydation dieser Verbindung die Spaltung nach dem Popoff'schen Gesetze statt, aber wegen der Gruppen CBr_2 entsteht CO_2 und eine zweibasische Säure, die Malonsäure.

Schlussfolgerungen.

Aus Gesagtem scheint es festgestellt zu sein, dass sich bei der Oxydation des Dibromäthylens, wie ich es vermuthete¹⁾, wirklich ein Uebergangskörper C_2HBr , Bromacetylen, im status nascendi oder ein Isomerer bildet. Bei niederer Temperatur polymerisirt sich dieser Körper unter Wiederaufnahme von HBr , während er bei höherer Temperatur zugleich Sauerstoff und Bromwasserstoff aufnimmt und in Bromacetylbromid übergeht. In Gegenwart von BrOH verdoppelt sich sein Molekül, sättigt sich mit HBr und Br und bildet so den

¹⁾ Diese Berichte XI, 1307.

sekundären Hexabrombutylalkohol, wie es folgende Gleichungen veranschaulichen.



Die Gruppe CH.OH kann wahrscheinlich nicht als solche in der Nähe von so vielen Bromatomen existiren und wandelt sich in die Gruppe C=O um, wodurch Hexabromäthylmethylketon entsteht. Die Leichtigkeit, mit der sich dieser Uebergangskörper polymerisirt und oxydirt ist bemerkenswerth. Freier Sauerstoff bildet damit den Typus Aldehyd, nascirender Sauerstoff und BrOH den Typus Keton unter Verdopplung seines Moleküles. Vielleicht wird es gelingen zum Typus Aethylenoxyd unter veränderten Bedingungen, was übrigens diese Untersuchungen bezwecken, zu gelangen.

Vevey, 6. October 1878.

450. F. Beilstein: Ueber die Scheidung des Zinks vom Nickel.

(Vorgetragen vom Verfasser in der Sitzung vom 27. Mai 1878;

eingegangen am 5. October.)

Wöhler's Verfahren, nach Zusatz von Kali und Blausäure das Zink durch Einfach-Schwefelkalium zu fällen, ist bis jetzt das einzige exacte Verfahren zur Trennung des Zinks vom Nickel. Demselben haften leider mehrere Uebelstände an. Das aus alkalischer Lösung gefällte Schwefelzink verstopft ausserordentlich die Poren des Filters und ist mühsam zu waschen. Es ist nothwendig, freie Blausäure anzuwenden oder eine frisch bereitete Lösung chemisch reinen Cyankaliums. Eine Lösung von Cyankalium, die nur einige Zeit gestanden hat, ist ganz unbrauchbar (Klaye und Deus, Zeitschr. f. analytische Chemie 10, 197). Endlich hat man im Filtrat vom Schwefelzink zunächst das überschüssige Cyankalium zu zerstören, ehe das Nickel gefällt werden kann.

Diese Umstände veranlassten bereits Klaye und Deus¹⁾, sich nach einer anderen Scheidungs-methode umzusehen, und sie fanden, dass Brunner's Verfahren²⁾, richtig ausgeführt, durchaus befriedigende Resultate giebt. Danach wird die stark verdünnte Lösung der Chloride oder Nitrate (1 g Oxyde in wenigstens 500 ccm Wasser gelöst) mit Soda bis zur Entstehung eines bleibenden Niederschlags versetzt und letzterer durch einen Tropfen Salzsäure gelöst. Man leitet nun Schwefelwasserstoff ein und sobald der Niederschlag von Schwefel-

¹⁾ Zeitschr. f. analyt. Chemie 10, 190.

²⁾ Jahresb. f. Chemie 1858, 621.